



MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI
MAGISTRATO ALLE ACQUE

*Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado
e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia*

UFFICIO TECNICO ANTINQUINAMENTO

IL MONITORAGGIO SAMANET DELLE DEPOSIZIONI ATMOSFERICHE NELLA LAGUNA DI VENEZIA



ANNO 2009

Sezione Antinquinamento - S. Polo 737 - 30125 - VENEZIA - Tel. 041/794370-041/794443 - Fax 041/5286706

<http://www.magisacque.it>



MAGISTRATO ALLE ACQUE
ClC1=CC=C(O2=CC=C(Cl)C=C2)C=C(Cl)C1
Laboratorio
Centro Studi Microinquinanti Organici





**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI
MAGISTRATO ALLE ACQUE**

*Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado
e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia
UFFICIO TECNICO ANTINQUINAMENTO*

Il Dirigente dell'Ispettorato

Giampietro Mayerle

Responsabile del progetto

Giorgio Ferrari

Responsabile scientifico

Andrea Berton

A cura di

Elisabetta Tromellini

Coordinamento e Servizio Qualità

Elisabetta Pisaroni, Michela Carlon

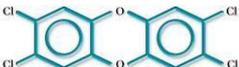
Collaboratori

Fabio Aidone, Christian Badetti, Massimo Berti, Sebastiano Bertini, Alessandra Carelse, Claudio Carrer, Sebastiano Carrer, Maria Costantino, Moreno Dalla Palma, Luca Favaretto, Loretta Gallochio, Alessandro Gurato, Stefano Marcon, Desdemona Oliva, Antonio Petrizzo, Vittorio Roccabella

Sezione Antinquinamento - S. Polo 737 - 30125 - VENEZIA - Tel. 041/794370-041/794443 - Fax 041/5286706

<http://www.magisacque.it>



MAGISTRATO ALLE ACQUE

Laboratorio
Centro Studi Microinquinanti Organici





MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI
MAGISTRATO ALLE ACQUE
Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado
e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia
UFFICIO TECNICO ANTINQUINAMENTO

Sommario

Introduzione	4
Attività di campionamento 2009	10
Analisi dati meteorologici	12
Deposizioni di inquinanti inorganici nella laguna di Venezia	13
Stima dei carichi complessivi dei contaminati inorganici in laguna.....	28
Deposizioni di microinquinanti organici nella laguna di Venezia	29
Stima dei carichi complessivi dei microinquinanti organici in laguna	45
La laguna di Venezia a confronto	47
Conclusioni	51
Bibliografia	53



MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI
MAGISTRATO ALLE ACQUE
Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado
e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia
UFFICIO TECNICO ANTINQUINAMENTO

Introduzione

L'atmosfera costituisce un importante veicolo per la diffusione di sostanze naturali e inquinanti aerodisperse che possono ricadere a distanze variabili dai punti di emissione, con possibili impatti ambientali nei luoghi di ricaduta (Mosello *et al.*, 1988). Nonostante ciò, per molti anni in laguna di Venezia il ruolo delle deposizioni sul deterioramento ambientale è stato posto in secondo piano a favore di studi e interventi di recupero idrologico e geomorfologico. Solo negli ultimi 20-30 anni sono stati condotti numerosi studi focalizzati sui potenziali rischi per la salute umana e per gli ecosistemi dalla presenza di inquinanti persistenti (Persistent Organic Pollutions POP) quali metalli in tracce e organici in Laguna di Venezia (Di Domenico *et al.* 1997; Wenning *et al.* 2000). Quando la ricaduta dei POP avviene sulle terre emerse, le deposizioni atmosferiche possono contaminare il terreno e la vegetazione e dare l'avvio al processo di bioaccumulo lungo la catena alimentare. Per questi motivi la Comunità Europea ha elaborato una strategia per ridurre le emissioni dei POP, in particolare di diossine (PCDD), furani (PCDF), che si propone di ridurre nel breve termine l'esposizione umana a queste sostanze e di mantenerla a livelli sicuri per l'uomo e per l'ambiente nel medio lungo termine, riducendo i livelli di assunzione al di sotto dei 14 pg¹ WHO-TE² per chilogrammo di peso corporeo. L'obiettivo deve essere realizzato attraverso il censimento e la riduzione delle fonti inquinanti e presuppone un'approfondita conoscenza e valutazione della situazione attuale dell'ecosistema, che tenga conto anche degli effetti provocati dalle deposizioni atmosferiche, come espressamente stabilito dalla direttiva comunitaria 2004/107/CE che prevede che gli Stati membri promuovano la ricerca sugli effetti degli inquinanti sulla salute umana e sull'ambiente attraverso la deposizione.

Quando, invece, le ricadute atmosferiche avvengono sui corpi idrici, sono direttamente influenzate le acque e gli organismi che le popolano. L'atmosfera e l'idrosfera sono sempre state considerate,

¹ 1 picogrammo (pg) equivale a un milionesimo di milionesimo di grammo (10⁻¹² grammi)

² WHO-TE: sistema definito dall'Organizzazione Mondiale della Sanità (WHO – World Health Organization) per la misura della tossicità relativa delle diossine e dei furani in confronto alla diossina più tossica (TCDD). Questo sistema consente di esprimere con un unico valore la tossicità cumulativa di tutti i composti della famiglia. Si applica anche ai policlorobifenili più tossici (PCB diossina-simili). Viene utilizzato con riferimento agli aspetti tossicologici prodotti da queste sostanze.



MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI
MAGISTRATO ALLE ACQUE
Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado
e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia
UFFICIO TECNICO ANTINQUINAMENTO

dal punto di vista legislativo, comparti ambientali separati. Infatti, anche secondo la più recente legislazione ambientale italiana (D.M. 152/2006), la definizione di “inquinamento atmosferico” si limita a considerare le “modificazioni della normale composizione o stato fisico dell’aria atmosferica, dovute alla presenza nella stessa di una o più sostanze in quantità e con caratteristiche tali da alterare le normali condizioni ambientali e di salubrità dell’aria”, senza considerare gli effetti che tali sostanze possono produrre sugli altri comparti dell’ecosistema e sui corpi idrici.

E’ ormai riconosciuto che le deposizioni atmosferiche, sia dirette ³ che indirette ⁴ possono rappresentare una causa importante dei problemi di qualità dell’acqua, di acidificazione dei fiumi e dei laghi e di contaminazione della fauna ittica che popola i corpi idrici, con il rischio del trasferimento di tale contaminazione alla catena alimentare. Molti programmi di monitoraggio delle zone estuarine degli Stati Uniti (NEPs, National Estuary Programs) confermano che le deposizioni atmosferiche rappresentano, almeno per un contaminante, una frazione significativa del carico totale che interessa i corpi idrici (USEPA 2001).

In Italia questi concetti sono stati ripresi dalla legislazione speciale per Venezia, la più avanzata normativa ambientale a livello nazionale, specificamente emanata per la protezione ambientale della città di Venezia e della sua laguna. Nel Decreto Interministeriale 9 febbraio 1999 vengono fissati i carichi annui massimi ammissibili complessivi di inquinanti che la laguna è in grado di sopportare; tali limiti tengono conto sia delle fonti puntiformi (scarichi del bacino scolante e scarichi diretti in laguna) sia delle fonti diffuse, comprese le deposizioni atmosferiche (Ministero dell’Ambiente 1999). Nessuna normativa ha ancora stabilito limiti di flusso di deposizione ⁵ per i

³ Deposizione diretta: il processo di deposizione atmosferica di inquinanti che ricade direttamente nel corpo idrico (generalmente ci si riferisce a corpi idrici di estensione considerevole, quali laghi, lagune o ambienti estuarini). La quantità di inquinanti depositata in questo modo prende il nome di carico diretto da deposizione atmosferica.

⁴ Deposizione indiretta: il processo di deposizione atmosferica di inquinanti che avviene nel bacino scolante del corpo idrico considerato. Una volta che gli inquinanti si sono depositati nel bacino scolante, una parte di essi viene dilavata dai terreni e trasportata, attraverso i fiumi e le acque sotterranee, nel corpo idrico considerato. La porzione di inquinanti che raggiunge in questo modo il corpo idrico prende il nome di carico indiretto da deposizione atmosferica.

⁵ Quantità in peso di un certo inquinante depositata sull’unità di superficie nell’unità di tempo. Ad esempio, gr/m²/anno, oppure mg/m²/giorno.



MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI
MAGISTRATO ALLE ACQUE
Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado
e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia
UFFICIO TECNICO ANTINQUINAMENTO

corpi idrici, anche se va segnalata l'esistenza di una proposta della regione delle Fiandre per un limite per diossine e furani nelle deposizioni atmosferiche di $10 \text{ pg I-TE/m}^2/\text{giorno}$ ⁶, calcolato sulla media annua delle ricadute (European Commission DG Environment 1999). La fissazione di limiti di flusso per i diversi contaminanti nelle deposizioni atmosferiche potrebbe consentire, come già avviene per gli scarichi idrici, di mettere in evidenza situazioni anomale e di risalire alle fonti non controllate dell'inquinamento atmosferico, su cui intervenire con adeguate misure di contenimento delle emissioni. A questo proposito, è interessante citare la sentenza della Corte di Giustizia Europea che, nell'ambito di un procedimento per inquinamento delle acque superficiali da sostanze pericolose, ha stabilito che i vapori inquinanti che si condensano e cadono su acque di superficie rientrano nella nozione di "scarico" di cui all'art. 1, n. 2, lett. D) della direttiva del Consiglio 76/464/CEE (sesta Sezione della Corte Europea 1999).

Inoltre, molti studi hanno evidenziato l'importante ruolo delle deposizioni atmosferiche nella dinamica di questi microinquinanti persistenti in laguna di Venezia (Bettiol *et al.* 2005; Guerzoni *et al.* 2005; Rossini^(b) *et al.* 2005).

Il programma di monitoraggio delle deposizioni atmosferiche dell'Ufficio Tecnico Antinquinamento è rivolto alla caratterizzazione e alla quantificazione della ricadute atmosferiche dei contaminanti organici ed inorganici nella laguna di Venezia. I punti di raccolta delle deposizioni sono stati selezionati in corrispondenza delle stazioni fisse che costituiscono la rete di monitoraggio SAMANET (Fig. 1).

Sia le deposizioni atmosferiche prodotte per caduta gravitazionale delle particelle (deposizioni secche), che quelle veicolate dalle precipitazioni (deposizioni umide) sono raccolte mediante campionatori passivi di tipo "bulk" (Fig. 2).

⁶ I-TE: sistema definito a livello internazionale per la misura della tossicità relativa delle diossine e dei furani in confronto alla diossina più tossica (TCDD). Tale sistema consente di esprimere con un unico valore la tossicità cumulativa di tutti i composti della famiglia. Viene usato per la definizione dei limiti di emissione di queste sostanze nell'ambiente. Diversamente dal WHO-TE, non si applica per i PCB diossina-simili.



MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI
MAGISTRATO ALLE ACQUE
Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado
e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia
UFFICIO TECNICO ANTINQUINAMENTO

I campionatori sono costituiti da una struttura cilindrica in materiale polimerico ad alta resistenza. Per minimizzare il riscaldamento del campione raccolto, la struttura è di colore chiaro e tra il tubo e il sistema di raccolta vi è una intercapedine d'aria, all'interno sono alloggiati i contenitori di raccolta del campione realizzati in materiale idoneo al tipo di contaminante da determinare. Quelli per la determinazione dei flussi di microinquinanti organici sono in vetro *pyrex*, mentre per i contaminanti inorganici sono in polietilene. Tutte le bottiglie e imbuti, prima di essere posizionati sulle stazioni, subiscono un trattamento completo di pulizia al fine di eliminare il rischio di contaminazione dei campioni. Per evitare che la struttura venga utilizzata come posatoio dagli uccelli marini normalmente presenti in laguna, ogni deposimetro è dotato di dissuasori passivi.

La validità dei campionatori "bulk" è stata ampiamente documentata in letteratura (Horstmann e Mclachlan, 1997) e il D. Lgs. n. 152 del 3 agosto 2007 "Attuazione della direttiva 2004/107/CE concernente l'Arsenico, il Cadmio, il Mercurio, il Nichel e gli idrocarburi policiclici aromatici nell'aria ambiente" ha previsto l'adozione di questi sistemi per la misura dei tassi di deposizione del Mercurio (GU n. 213 del 13/09/2007).

Il D. Lgs. 152/07, emanato in applicazione alla direttiva 2004/107/CE del 15/12/07, fissa i valori obiettivo delle concentrazioni di Arsenico, Cadmio, Mercurio, Nichel e Idrocarburi Policiclici Aromatici nell'aria ambiente (da raggiungere il 31/12/12), al fine di evitare, prevenire e ridurre gli effetti nocivi sulla salute dell'uomo e sull'ambiente nel suo complesso. Tra gli scopi vi è quello di garantire la raccolta di informazioni esaurienti sulle concentrazioni di questi inquinanti nell'aria ambiente e nelle deposizioni atmosferiche totali (frazione secca più umida).

Il programma di campionamento dell'Ufficio Tecnico Antinquinamento del Magistrato alle Acque prevede cicli di raccolta delle deposizioni di circa 60 giorni, corrispondenti a 6 campagne nel corso di un anno.



MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI
MAGISTRATO ALLE ACQUE
Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado
e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia
UFFICIO TECNICO ANTINQUINAMENTO

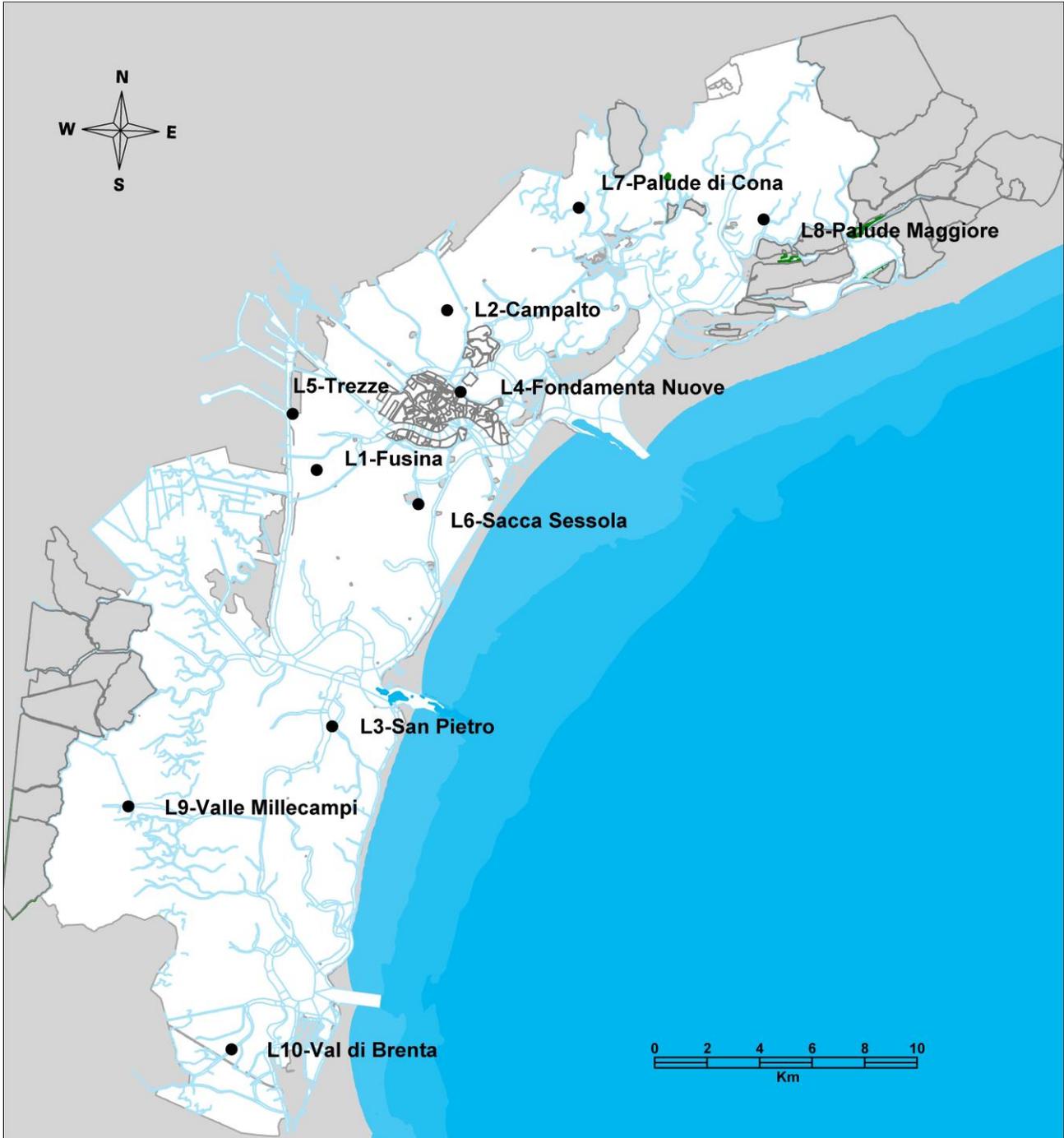


Figura 1. Ubicazione delle stazioni della rete SAMANET di monitoraggio delle deposizioni atmosferiche in laguna di Venezia.



MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI
MAGISTRATO ALLE ACQUE
Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado
e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia
UFFICIO TECNICO ANTINQUAMENTO



Figura 2. La stazione Ve-2 a Campalto con la coppia di deposimetri “bulk” per la raccolta delle ricadute atmosferiche.



MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI
MAGISTRATO ALLE ACQUE
Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado
e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia
UFFICIO TECNICO ANTINQUAMENTO

I parametri oggetto di indagine per la frazione inorganica sono i seguenti:

Arsenico (As)	Cadmio (Cd)
Antimonio (Sb)	Piombo (Pb)
Rame (Cu)	Mercurio (Hg)
Zinco (Zn)	Ferro (Fe)
Nichel (Ni)	Cromo (Cr)
Vanadio (V)	Manganese (Mn)

Tra i microinquinanti organici POP (Persistent Organic Pollutants), vengono analizzati 7 congeneri di diossine (PCDD), 10 congeneri di furani (PCDF), 29 congeneri di policlorobifenili (PCB), 18 idrocarburi policiclici aromatici (IPA) e l'esaclorobenzene (HCB). In totale 65 composti raggruppati nelle quattro famiglie e che sono descritti in dettaglio nel capitolo "Deposizioni di microinquinanti organici nella laguna di Venezia". Gli aspetti più significativi di questi contaminanti ambientali sono quelli che derivano dalla loro stabilità, una volta che sono immessi nell'ambiente. Il fatto che essi siano "persistenti" significa che rimangono inalterati nell'ambiente per lungo tempo, con il conseguente aumento del rischio di esposizione anche dopo che l'immissione è cessata. In aggiunta, maggiore è la persistenza ambientale di un contaminante, maggiore è la possibilità che esso venga trasportato per lunghe distanze dai venti o dalle acque e che quindi i suoi effetti non siano circoscritti solo al luogo di emissione.

A partire dal quinto ciclo di misura la lista dei POP's è stata ampliata con la determinazione di 8 congeneri di Polibromo Difenil Eteri (PBDE). Quest'ultimi sono microinquinanti di recente interesse a causa del loro il largo impiego a livello industriale e delle relative implicazioni sia a livello ambientale che per la salute umana.

Attività di campionamento 2009

Nel corso del 2009 sono state effettuate 6 campagne di monitoraggio ordinarie nelle 10 stazioni della rete (Tabella 1). A febbraio, limitatamente alla stazione di Campalto (Ve2), è stato effettuato



MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI
MAGISTRATO ALLE ACQUE
Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado
e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia
UFFICIO TECNICO ANTINQUINAMENTO

un intervento di manutenzione straordinaria per la sostituzione del deposimetro relativo alla determinazione dei microinquinanti organici.

Tabella 1- Campagne di misura del 2009

CAMPAGNA	INIZIO	FINE	GIORNI DI RACCOLTA
1	20/01/2009	30/03/2009	69
2	30/03/2009	15/05/2009	46
3	15/05/2009	21/07/2009	67
4	15/07/2009	02/09/2009	49
5	02/09/2008	19/11/2009	78
6	19/11/2009	14/01/2010	56

L'organizzazione del monitoraggio secondo campagne bimestrali ha consentito di mantenere frequenze di campionamento e analisi compatibili con l'impegno delle risorse disponibili e, nel contempo, di disporre di serie di dati sufficienti per poter elaborare stime di ricaduta su base annua per tutta la laguna.

Va tuttavia segnalato che non sempre è stato possibile analizzare tutti i campioni raccolti, in quanto una parte di essi sono stati scartati a causa di contaminazioni accidentali dovute principalmente alle deiezioni degli uccelli marini. Per questo motivo, non sono stati analizzati i campioni per la determinazione degli inquinanti inorganici della stazione L2 relativi al III, V e VI ciclo di misura (periodo maggio – dicembre 2008). Per questa stazione, data la scarsa numerosità dei dati, non è stato possibile determinare i tassi di deposizione annua. Complessivamente, la percentuale di campioni scartati nel corso delle campagne del 2009 è stata del 5% per le deposizioni dei microinquinanti organici e dell'8% per la frazione inorganica.



MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI
MAGISTRATO ALLE ACQUE
Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado
e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia
UFFICIO TECNICO ANTINQUINAMENTO

Analisi dati meteorologici

Durante il periodo di studio, la direzione prevalente del vento era dai quadranti nord-orientali e la velocità moderata come mostrato nella figura 3, con ben oltre il 40% delle misurazioni che rientrano nella classe 2-4 m/s (fig.4). Ciò risulta in accordo con le condizioni anemometriche tipiche dell'area (Carrera *et al.*, 1995). Per questo motivo, lo specchio lagunare viene solo marginalmente interessato dalle ricadute delle emissioni prodotte nei centri urbani di Mestre e Marghera e nella zona industriale, i cui effetti sono maggiormente avvertiti nelle aree poste a Sud-Ovest di tali agglomerati. I venti dominanti nella laguna di Venezia in genere soffiano prevalentemente da nord, nord-est (Carrera *et al.*, 1995)

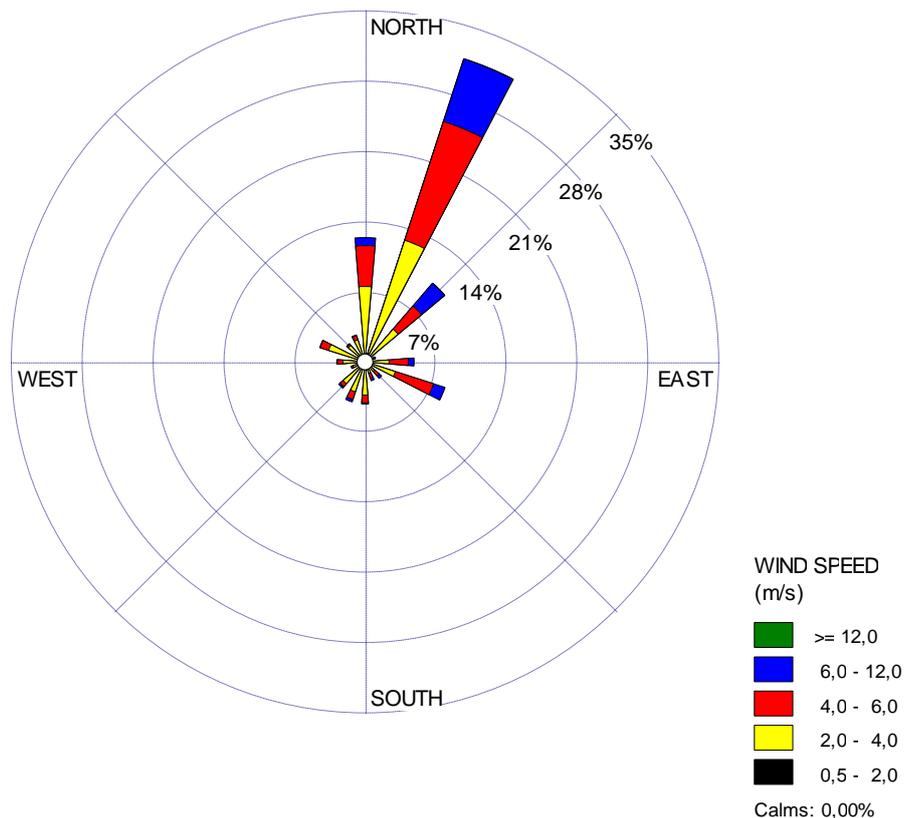


Figura 3. Rosa dei venti dominanti nella laguna di Venezia nel 2009 (dati Ente Zona Industriale(EZI) staz.22).



MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI
MAGISTRATO ALLE ACQUE
Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado
e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia
UFFICIO TECNICO ANTINQUINAMENTO

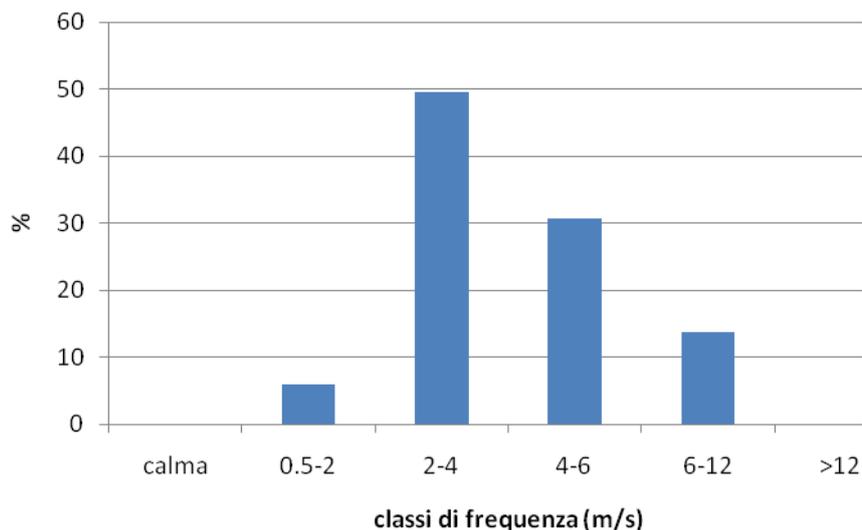


Figura 4. Distribuzione delle classi di frequenza della velocità del vento nella laguna di Venezia nel 2009 (dati Ente Zona Industriale(EZI) staz.22).

Deposizioni di inquinanti inorganici nella laguna di Venezia

I tassi annui di deposizione dei diversi inquinanti inorganici (metalli pesanti, Arsenico e Antimonio) sono stati calcolati come sommatoria dei flussi medi giornalieri stimati durante le diverse campagne sperimentali e, sono stati espressi come quantità annua depositata per metro quadrato di superficie lagunare ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{anno}$). La quantità dei diversi inquinanti depositata in ogni stazione, nell'arco di ciascuna campagna, è stata determinata sulla base delle concentrazioni presenti nei volumi di deposizione raccolti. Dividendo tale valore per il numero di giorni di esposizione e tenendo conto della sezione di raccolta dei deposimetri, è stato calcolato, per ciascuna determinazione il flusso medio giornaliero di deposizione per metro quadrato di superficie di ricaduta. In Tabella 2 sono riportati i valori dei tassi annui di deposizione così calcolati relativi al triennio 2007-2009. Quest'ultimi risultano confrontabili con quelli stimati da altri autori in laguna di Venezia (Rossini *et al.*, 2005^a, 2009).



**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI
MAGISTRATO ALLE ACQUE**

*Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado
e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia*
UFFICIO TECNICO ANTINQUAMENTO

In tutte le elaborazioni di questo rapporto le determinazioni analitiche inferiori al limite di rilevabilità del metodo sono state poste uguali a zero e, di conseguenza, il flusso calcolato in questi casi risulta nullo.

Per avere un'indicazione di quali stazioni fossero maggiormente interessate dalle ricadute atmosferiche di contaminanti inorganici, in figura 5 sono riportati i tassi di ricaduta espressi come somma di tutti i contaminanti. I valori di flusso sono stati trasformati in moli, in modo da renderli omogenei e poterli sommare. La stazione L-05 di Tresse, posta in prossimità all'area industriale di Porto Marghera, ha presentato il flusso totale di contaminanti inorganici più alto, mentre tutte le altre stazioni presentano flussi di deposizione confrontabili ed il tasso di deposizione più basso si registra nella stazione L-08 (Palude Maggiore, laguna Nord).

Si deve tener conto che nel 2007 è stata condotta una campagna straordinaria nel mese di luglio nella sola stazione L5 per verificare gli effetti dell'incidente avvenuto il 3 luglio presso l'impianto Cracking CR1-3 a Porto Marghera. I risultati delle campagne nel cui arco temporale si è verificato l'incidente vengono discussi separatamente e non sono stati considerati nelle elaborazioni per la stima dei tassi medi annui di deposizione, in quanto prodotti da un evento eccezionale che, sia pur reale, non è rappresentativo del normale flusso delle deposizioni. Questi dati sono presenti nel rapporto sulle deposizioni atmosferiche del 2007 presente sul sito www.magisacque.it/sama/report/deposizioni_atmoferiche_2007.pdf.



MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI
MAGISTRATO ALLE ACQUE
Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado
e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia
UFFICIO TECNICO ANTINQUINAMENTO

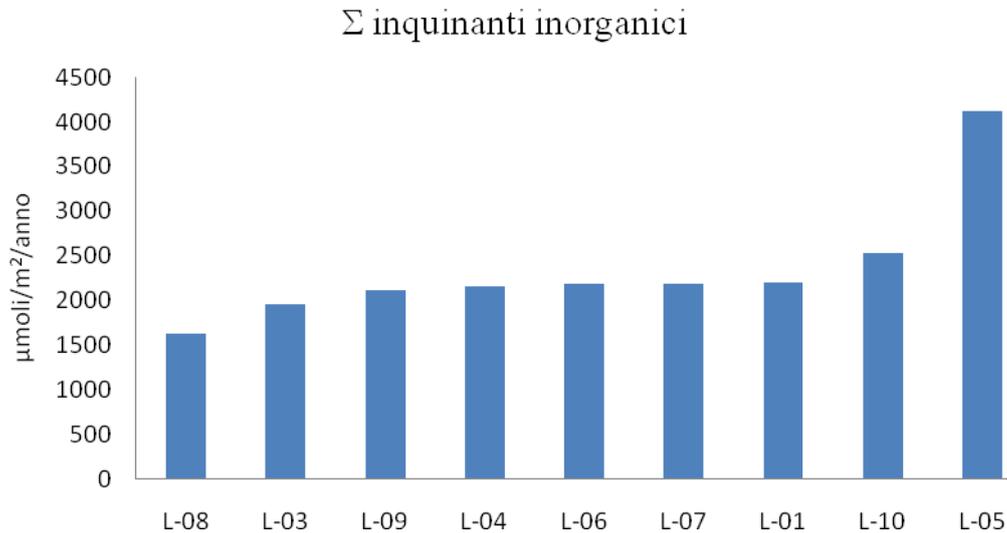


Figura 5. Tassi annui di deposizione di tutti gli inquinanti inorganici analizzati (principali metalli pesanti, Arsenico e Antimonio) nelle stazioni della rete SAMANET

Nei grafici seguenti sono messi a confronto i flussi medi annui di deposizione del 2009 con quelli rilevati nel 2007 e 2008 per i diversi contaminanti inorganici nelle diverse stazioni lagunari. In linea generale si evidenzia per tutte le specie di microinquinanti inorganici prese in considerazione una sensibile diminuzione dei flussi nel 2009 rispetto a quanto rilevato nel biennio precedente. L'analisi di dettaglio dei singoli contaminanti mette in evidenza situazioni sito-specifiche. In particolare, i flussi di deposizione di Arsenico, Cadmio, Antimonio e Piombo hanno mostrato valori massimi nella stazione L4 di Fondamenta Nuove (Figg. 6 - 9).



MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI
MAGISTRATO ALLE ACQUE
Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado
e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia
UFFICIO TECNICO ANTINQUINAMENTO

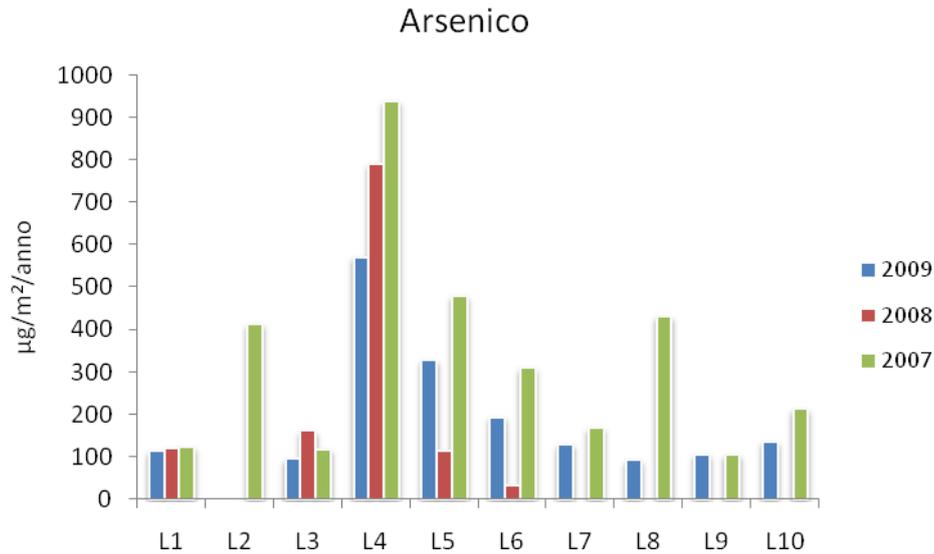


Figura 6. Tassi annui di deposizione di Arsenico nelle stazioni della rete SAMANET

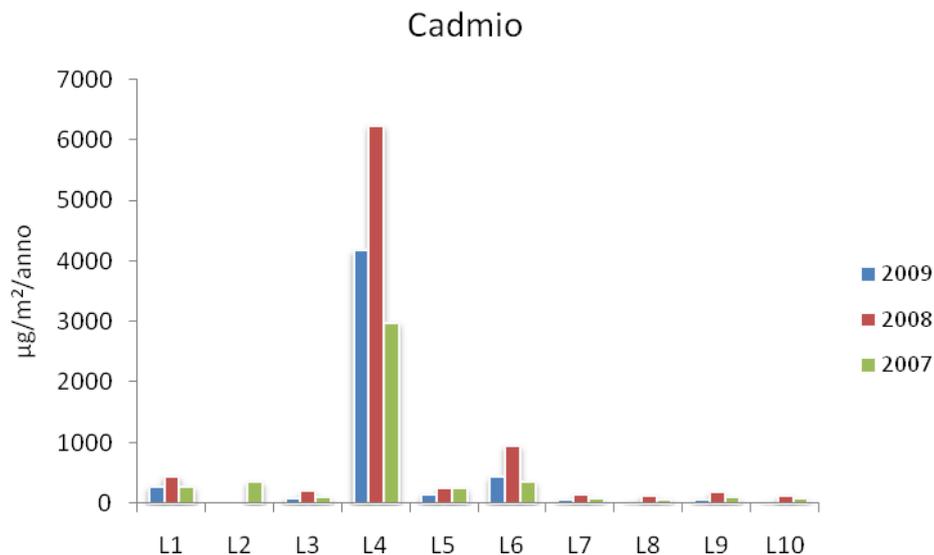


Figura 7. Tassi annui di deposizione di Cadmio nelle stazioni della rete SAMANET



MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI
MAGISTRATO ALLE ACQUE
Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado
e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia
UFFICIO TECNICO ANTINQUAMENTO

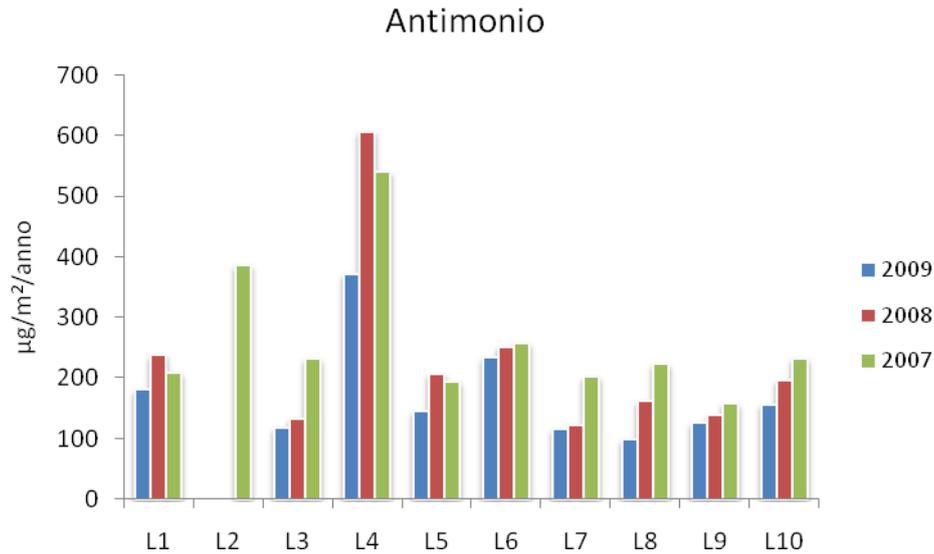


Figura 8. Tassi annui di deposizione di Antimonio nelle stazioni della rete SAMANET

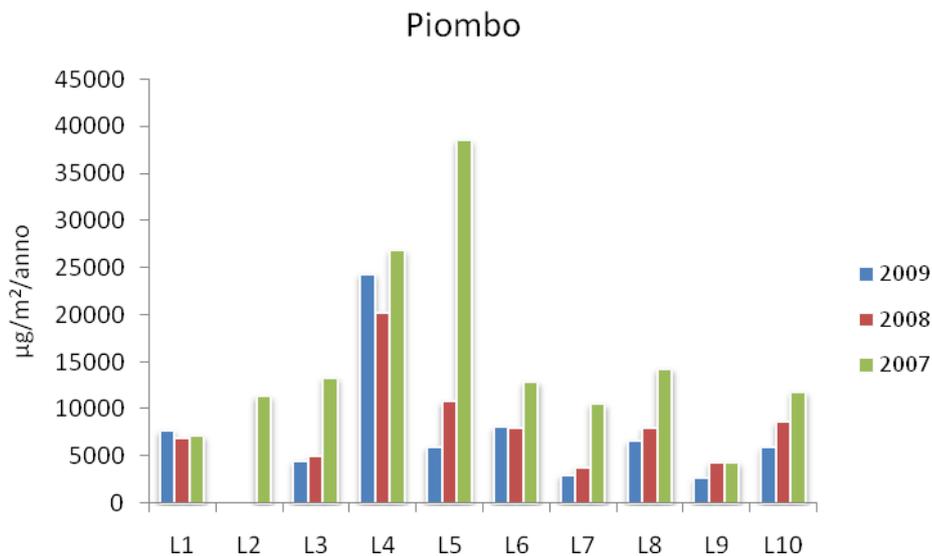


Figura 9. Tassi annui di deposizione di Piombo nelle stazioni della rete SAMANET



**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI
MAGISTRATO ALLE ACQUE**

*Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado
e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia*
UFFICIO TECNICO ANTINQUINAMENTO

Come già riportato in letteratura, (Ferrari *et al.*, 2007, Rossini *et al.*, 2009), questi risultati possono essere messi in relazione alla produzione del vetro artistico dell'isola di Murano, dove sostanze a base di questi elementi vengono normalmente utilizzate come affinantanti e coloranti durante il ciclo produttivo e, pertanto, possono essere presenti nelle emissioni e caratterizzare le ricadute atmosferiche nelle aree limitrofe, ad esempio viene riportata la mappa di isodeposizione dell'Antimonio (Fig. 10) dove è possibile vedere l'influenza delle emissioni di Murano sull'area urbana di Venezia.



MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI
MAGISTRATO ALLE ACQUE
Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado
e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia
UFFICIO TECNICO ANTINQUAMENTO

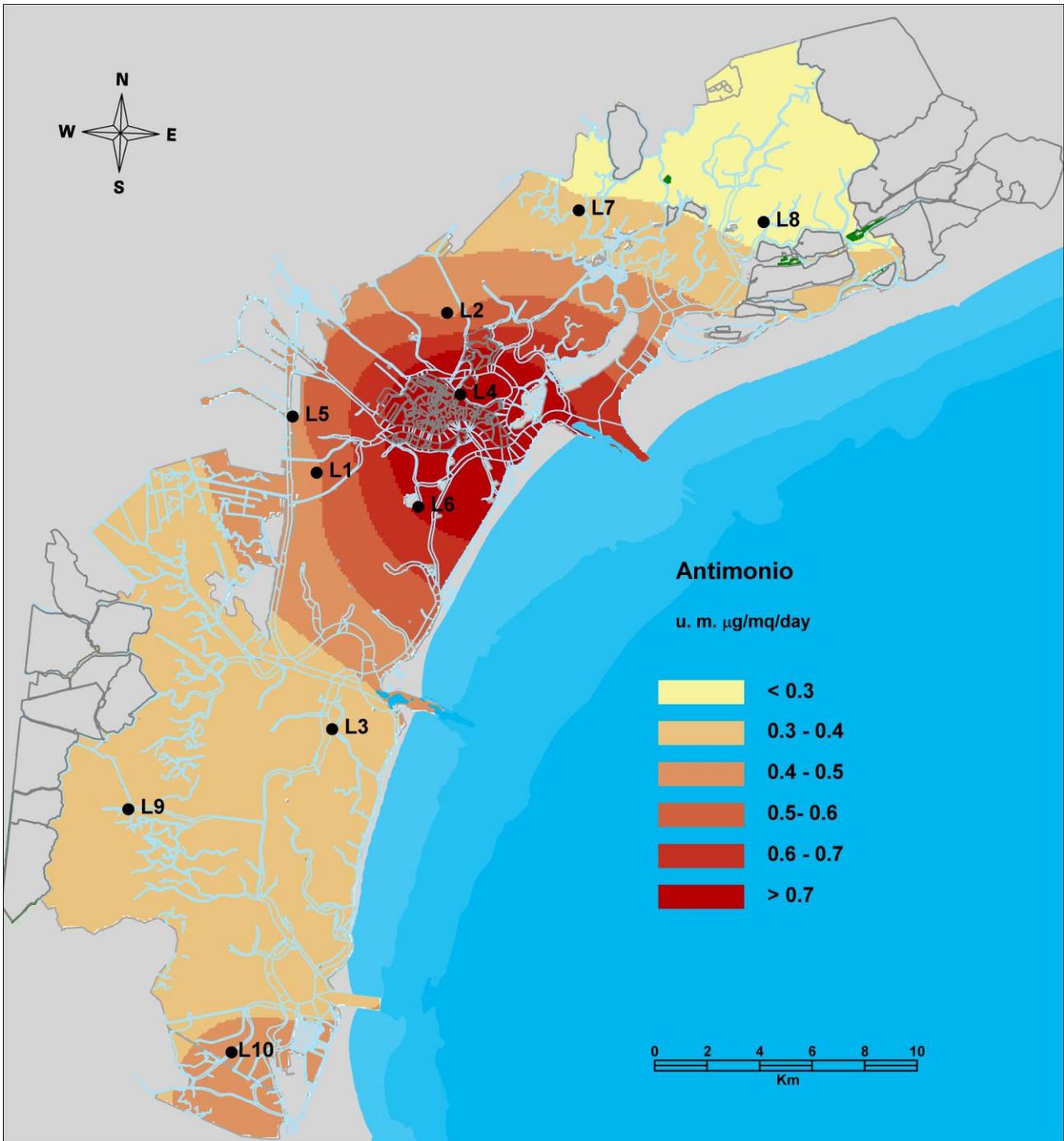


Figura 10. Flussi di deposizione medi giornalieri di Antimonio nella Laguna di Venezia.



**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI
MAGISTRATO ALLE ACQUE**

*Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado
e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia*
UFFICIO TECNICO ANTINQUINAMENTO

Le ricadute di Nichel, Manganese, Vanadio, Cromo, e Ferro risultano distribuite in modo più omogeneo, con valori mediamente superiori nelle stazioni prossime all'area industriale di Porto Marghera (stazioni L1 e L5) e ai centri urbani (stazioni L4 e L10); valori inferiori si sono riscontrati nelle stazioni lagunari più lontane dalle fonti di pressione antropica (stazioni L7, L8 e L3) (Figg. 11, 12, 13, 14 e 15). Il Ferro è di gran lunga il metallo più abbondante nelle deposizioni atmosferiche in laguna, in particolare per la stazione L5 di Porto Marghera (Fig. 15). A titolo d'esempio In figura 16 sono riportati i flussi medi di deposizione giornalieri per il Vanadio, microinquinante inorganico che vede nei processi industriali di porto Marghera la principale fonte di emissione.

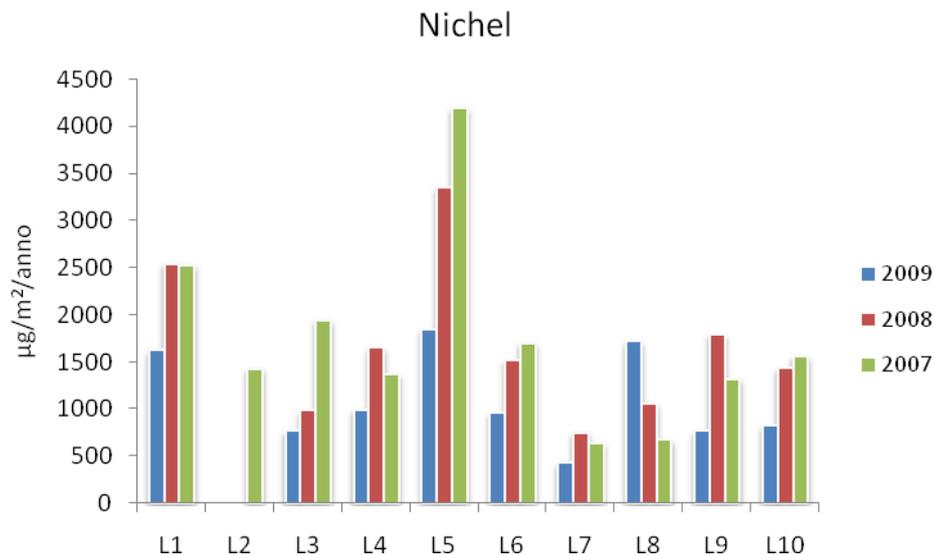


Figura 11. Tassi annui di deposizione di Nichel nelle stazioni della rete SAMANET



MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI
MAGISTRATO ALLE ACQUE
Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado
e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia
UFFICIO TECNICO ANTINQUINAMENTO

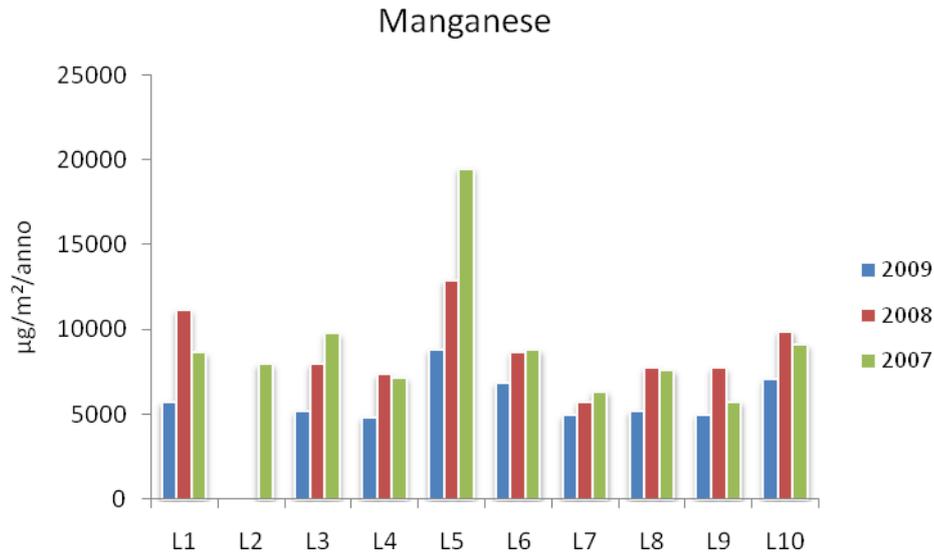


Figura 12. Tassi annui di deposizione di Manganese nelle stazioni della rete SAMANET

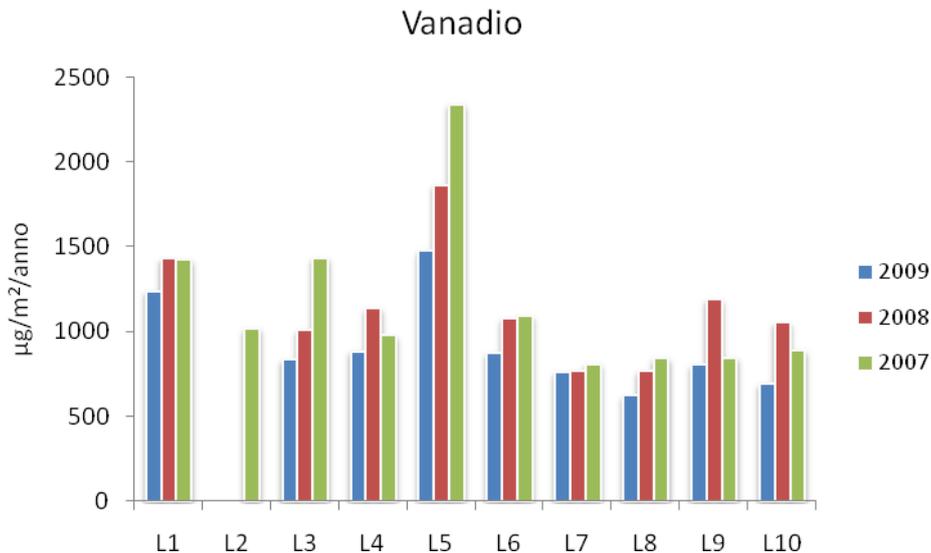


Figura 13. Tassi annui di deposizione di Vanadio nelle stazioni della rete SAMANET



MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI
MAGISTRATO ALLE ACQUE
Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado
e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia
UFFICIO TECNICO ANTINQUINAMENTO

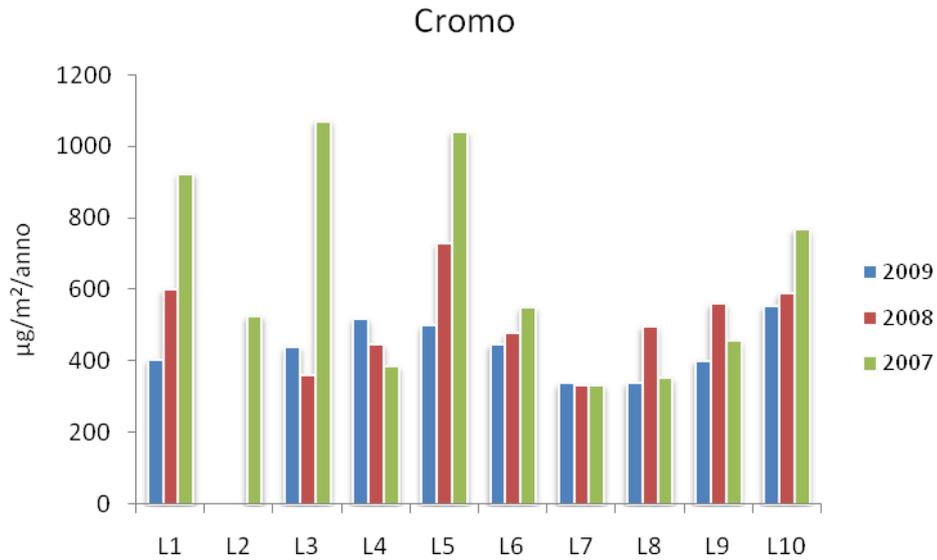


Figura 14. Tassi annui di deposizione di Cromo nelle stazioni della rete SAMANET

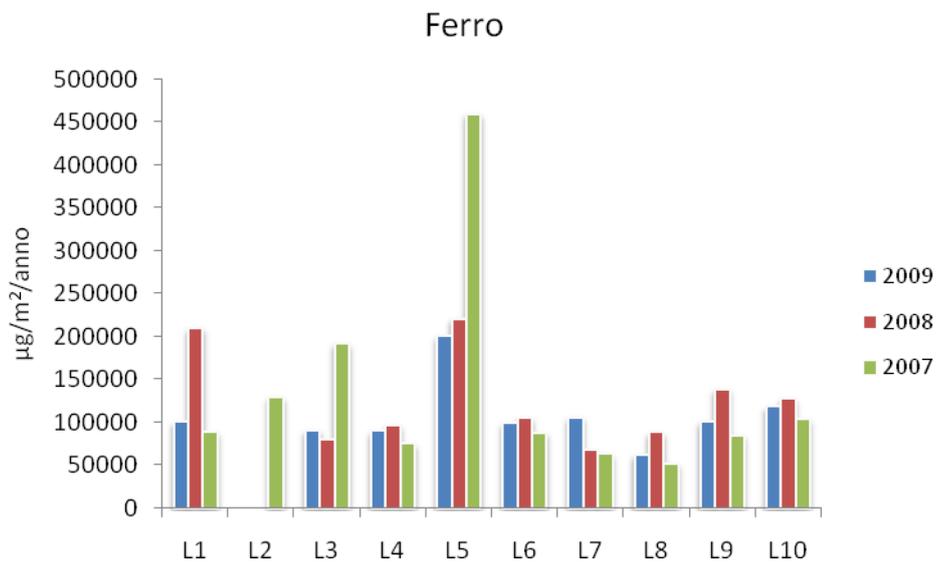


Figura 15. Tassi annui di deposizione di Ferro nelle stazioni della rete SAMANET



MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI
MAGISTRATO ALLE ACQUE
Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado
e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia
UFFICIO TECNICO ANTINQUAMENTO

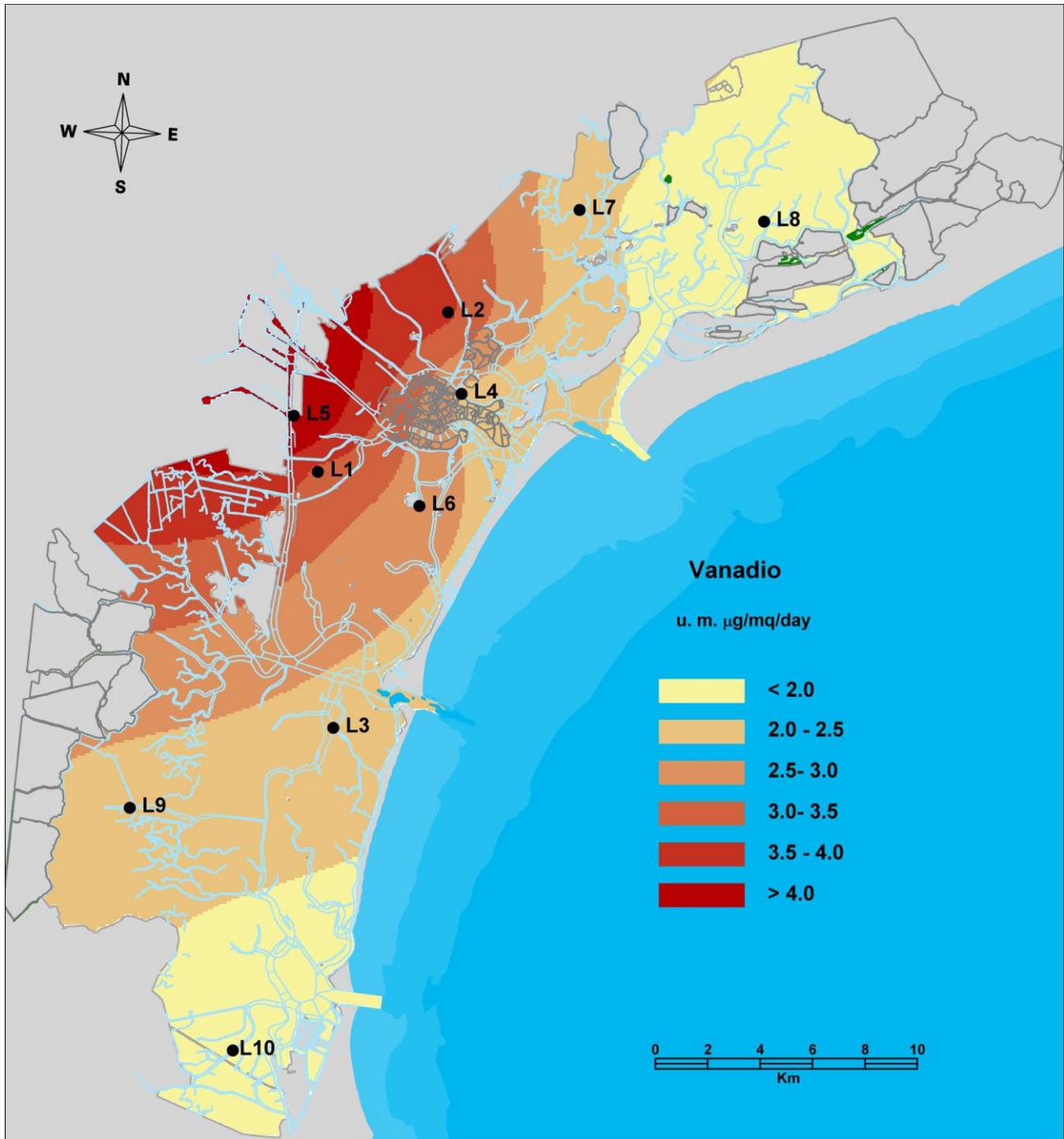


Figura 16. Flussi di deposizione medi giornalieri di Vanadio nella Laguna di Venezia.



**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI
MAGISTRATO ALLE ACQUE**

*Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado
e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia*
UFFICIO TECNICO ANTINQUAMENTO

Per quanto riguarda il Mercurio, i tassi di deposizione presentano un'elevata variabilità sia spaziale che temporale e spesso i picchi sono dovuti a degli "hotspot" che non si riconfermano nelle campagne successive. Da notare come nel 2009 in L7 e L8 il tasso di ricaduta del Mercurio sia notevolmente superiore agli anni precedenti (Fig.17). In particolare per L7 (foce fiume Dese) nel biennio precedente la concentrazione di tale metallo è sempre stata inferiore al limite di quantificazione (0.01 µg/L) del metodo applicato (EPA 3015A, 1998+EPA 6020A, 1998).

La distribuzione spaziale dei flussi di Rame e Zinco risulta sostanzialmente omogenea non evidenziando per questi metalli una fonte di emissione specifica (Fig.18 e 19).

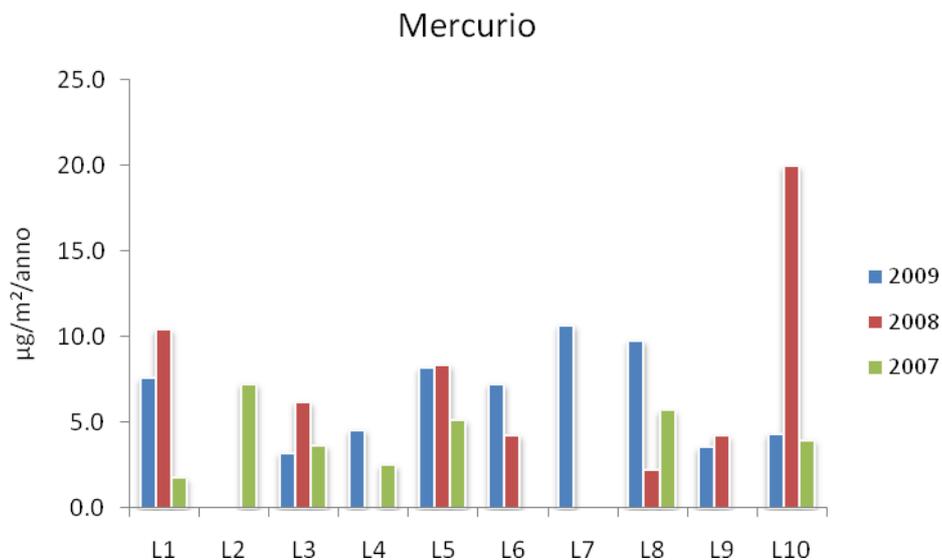


Figura 17. Tassi annui di deposizione di Mercurio nelle stazioni della rete SAMANET



MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI
MAGISTRATO ALLE ACQUE
Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado
e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia
UFFICIO TECNICO ANTINQUAMENTO

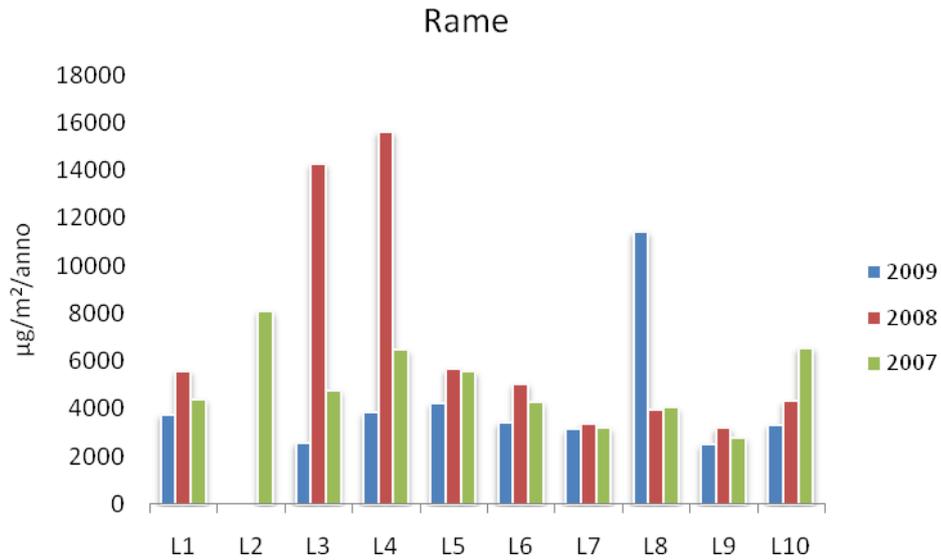


Figura 18. Tassi annui di deposizione di Rame nelle stazioni della rete SAMANET

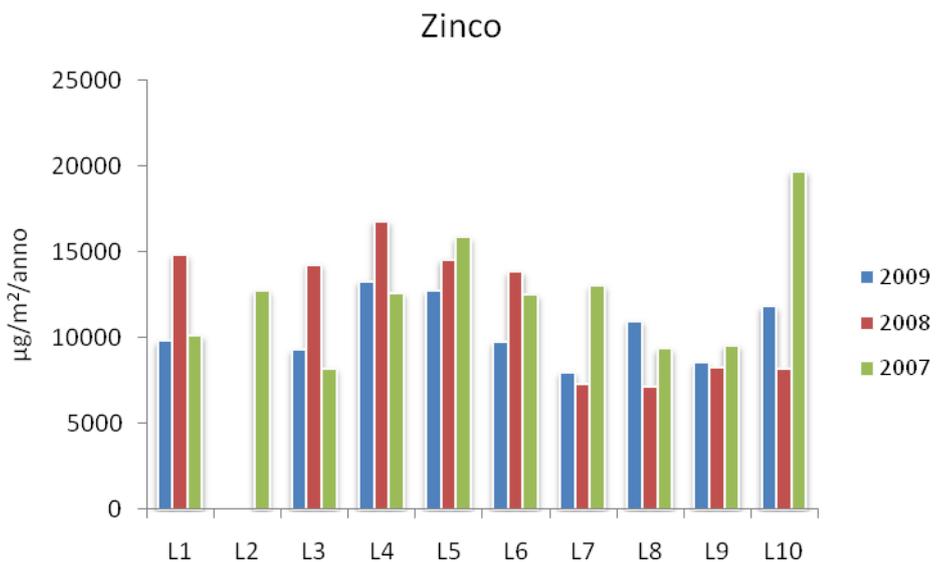


Figura 19. Tassi annui di deposizione di Zinco nelle stazioni della rete SAMANET



**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI
MAGISTRATO ALLE ACQUE**

*Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado
e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia*
UFFICIO TECNICO ANTINQUAMENTO

Tabella 2 – Confronto tra i tassi annui unitari di deposizione dei contaminanti inorganici (metalli pesanti, Arsenico e Antimonio) nelle stazioni della rete SAMANET nel triennio 2007-2009.

Parametro	Tasso di deposizione	ANNO	STAZIONE									
			L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10
As	µg/m ² /anno	2009	112	n.c.	94	569	327	193	128	91	105	134
		2008	118	n.c.	160	788	112	31	<d.l.	<d.l.	<d.l.	<d.l.
		2007	122	411	109	936	477	308	167	430	104	212
Hg	µg/m ² /anno	2009	7.5	n.c.	3.2	4.5	8.1	7.2	10.6	9.7	3.5	4.3
		2008	10	n.c.	6	<d.l.	8.3(73)*	4	<d.l.	2	4	20
		2007	1.7	7.2	3.6	2.5	5.1	<d.l.	<d.l.	5.7	<d.l.	3.9
Cd	µg/m ² /anno	2009	265	n.c.	81	4159	142	427	46	23	56	16
		2008	439	n.c.	192	6223	234	942	138	116	172	110
		2007	265	350	73	2970	241	354	63	61	84	63
Sb	µg/m ² /anno	2009	179	n.c.	117	370	145	233	114	98	125	156
		2008	237	n.c.	131	606	207	251	121	161	138	195
		2007	207	385	139	540	193	257	201	222	157	231
Pb	µg/m ² /anno	2009	7649	n.c.	4435	24267	5952	8042	2969	6566	2584	5838
		2008	6793	n.c.	4926	20151	10741	7926	3778	7960	4264	8579
		2007	7097	11340	4170	26750	38450	12828	10508	14233	4253	11750
Ni	µg/m ² /anno	2009	1618	n.c.	762	985	1844	951	427	1711	763	815
		2008	2536	n.c.	980	1647	3342	1512	744	1055	1783	1425
		2007	2524	1424	861	1357	4185	1693	629	666	1315	1554
Mn	µg/m ² /anno	2009	5688	n.c.	5186	4795	8798	6843	4910	5171	4952	7044
		2008	11101	n.c.	7934	7314	12849	8627	5716	7735	7691	9857
		2007	8600	7938	4870	7145	19454	8769	6322	7536	5724	9064
V	µg/m ² /anno	2009	1235	n.c.	833	882	1474	870	760	619	800	690
		2008	1427	n.c.	1007	1134	1860	1071	766	768	1185	1050
		2007	1418	1016	695	973	2336	1090	806	840	844	887
Cr	µg/m ² /anno	2009	401	n.c.	438	516	498	445	336	338	399	553
		2008	599	n.c.	358	445	727	477	330	496	558	588
		2007	922	525	301	384	1040	548	332	351	455	766
Cu	µg/m ² /anno	2009	3731	n.c.	2561	3825	4206	3390	3120	4076 (11380)**	2473	3310
		2008	5596	n.c.	14230	15588	5629	5023	3353	3918	3157	4294
		2007	4366	8076	2364	6433	5526	4256	3174	4016	2758	6534



MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI
MAGISTRATO ALLE ACQUE
Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado
e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia
UFFICIO TECNICO ANTINQUAMENTO

Fe	$\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{anno}$	2009	100126	n.c.	90388	89168	199960	98603	105241	61617	100313	117462
		2008	208946	n.c.	79168	96164	220265	104778	67102	87596	138096	126896
		2007	87781	128460	59617	74448	458179	872929	62461	51246	84379	102796
Zn	$\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{anno}$	2009	9749	n.c.	9250	13246	12705	9710	7944	10930	8509	11770
		2008	14776	n.c.	14221	16745	14514	13799	7271	7127	8206	8138
		2007	10076	12693	4794	12547	15794	12444	12979	9309	9516	19633

n.c. non calcolabile

* Il valore tra parentesi (73) è relativo alla stima in cui si è tenuto conto del valore di punta relativo alla campagna luglio-settembre 2008 (IV ciclo di misure)

** Il valore tra parentesi (11380) è relativo alla stima in cui si è tenuto conto del valore di punta relativo alla campagna settembre-novembre 2009 (V ciclo di misure)

<d.l. Determinazioni analitiche inferiori al limite di rilevabilità del metodo analitico



MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI
MAGISTRATO ALLE ACQUE
Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado
e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia
UFFICIO TECNICO ANTINQUAMENTO

Stima dei carichi complessivi dei contaminati inorganici in laguna

Nella seguente tabella vengono riportate le stime delle deposizioni dei contaminanti inorganici (metalli pesanti, Arsenico e Antimonio) sullo specchio lagunare nel triennio 2007-09. Questi valori sono stati calcolati sulla base dei flussi unitari nelle diverse stazioni, con l'ausilio di programmi di elaborazione grafica in grado di fornire mappe di iso-deposizione sull'intero specchio lagunare.

Tabella 3 – Stima dei carichi complessivi dei contaminati inorganici in laguna nel triennio 2007-09

PARAMETRO	CARICO COMPLESSIVO 2009 (T/ANNO)	CARICO COMPLESSIVO 2008 (T/ANNO)		CARICO COMPLESSIVO 2007 (T/ANNO)
Arsenico	0.0840	0.0663		0.1565
Mercurio	0.0033	0.0061 (*)	0.0029 (**)	0.0015
Cadmio	0.2532	0.4677		0.1643
Antimonio	0.0778	0.3810		0.1263
Piombo	3.3833	3.9645		6.6556
Nichel	0.5528	0.8509		0.7760
Manganese	2.9084	4.2381		4.3449
Vanadio	0.4323	0.8798		0.5491
Cromo	0.2160	0.3022		0.2857
Rame	2.4229	3.1994		2.3943
Ferro	51.2566	59.0542		55.9668
Zinco	5.2218	5.3487		6.3041

(*) Carico stimato tenendo conto del valore di flusso di Hg del IV ciclo di misure

(**) Carico stimato escludendo il valore di flusso di Hg del IV ciclo di misure

Come già evidenziato precedentemente, in linea generale si evidenzia nel corso del 2009 una lieve, ma generale riduzione dei carichi in laguna rispetto agli anni precedenti, ad esempio è riportata la distribuzione del Piombo (Fig. 20).

L'esposizione delle diverse zone della laguna alle emissioni in atmosfera è naturalmente influenzata da diversi fattori, tra i quali la direzione e l'intensità del vento. Come abbiamo potuto osservare dalla rosa dei venti (fig.3) la direzione prevalente è da nord-nord-est e questo fatto limita l'effetto delle ricadute in laguna dall'area di Porto Marghera.



MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI
MAGISTRATO ALLE ACQUE
Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado
e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia
UFFICIO TECNICO ANTINQUINAMENTO

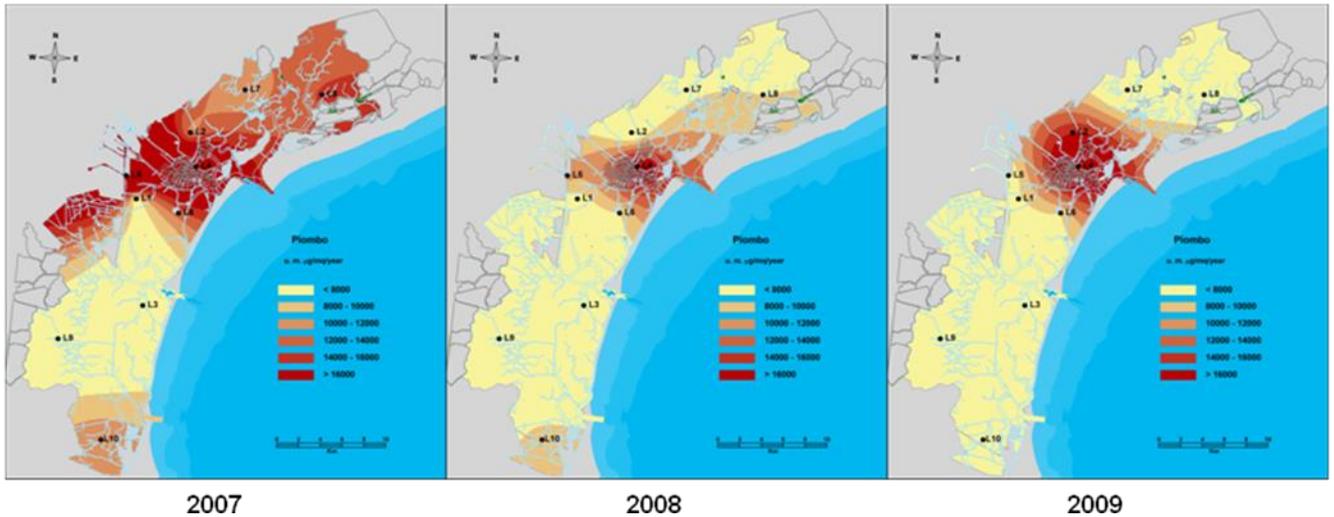


Figura 20. Distribuzione del flusso medio annuo di Piombo nel corso del triennio 2007-2009 nella Laguna di Venezia.

Deposizioni di microinquinanti organici nella laguna di Venezia

Il programma di monitoraggio delle deposizioni dei microinquinanti organici ha previsto l'analisi di 65 composti, raggruppati in quattro famiglie. A partire dal quinto ciclo di misure a questi si è aggiunta un'altra famiglia quella dei Poli Bromo Difenil Etere (PBDE) dei quali si quantificano 8 congeneri.

Diossine e Furani (PCDD – PCDF)

La famiglia delle diossine è composta da 210 congeneri⁷ diversi, divisi in due sottoclassi: le diossine propriamente dette (PCDD) e i furani (PCDF). La grande varietà di congeneri dipende dal fatto che sono possibili molteplici possibilità di sostituzione di atomi cloro sugli anelli delle diossine e dei furani. Tra tutti questi composti, solo 17 (7 diossine e 10 furani) hanno caratteristiche tossicologiche significative. Al fine di poterli valutare al meglio è stato adottato il concetto dei

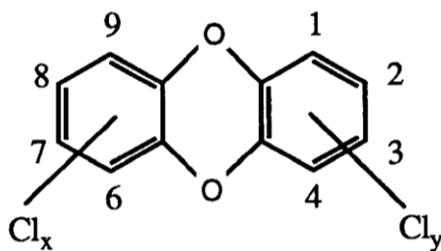
⁷ Per **congenere** si intende una delle molte varianti o configurazioni in cui può presentarsi un composto chimico appartenente ad una certa famiglia.



**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI
MAGISTRATO ALLE ACQUE**

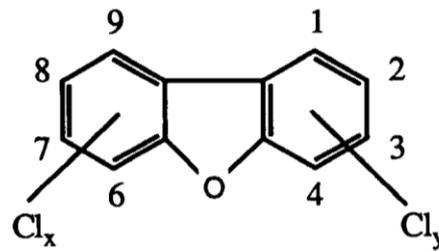
*Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado
e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia
UFFICIO TECNICO ANTINQUINAMENTO*

fattori di tossicità equivalente (TEF) che permette di , esprimere con un solo numero il loro potenziale tossicologico complessivo (Van Den Berg e al., 1998).



Policlorodibenzo-*p*-diossine

PCDD



Policlorodibenzofurani

PCDF

Alla 2,3,7,8 tetracloro-*p*-dibenzodiossina (2,3,7,8-TCDD), la molecola più tossica è stato assegnato un fattore di tossicità equivalente a 1. La tabella 4 riporta sia I-TEF che le WHO-TEF attualmente in uso nei paesi europei.

I 17 congeneri che hanno un interesse tossicologico sono i seguenti:

Famiglia delle diossine (PCDD)

- 2,3,7,8-tetracloro-*p*-dibenzodiossina (2,3,7,8-TCDD)
- 1,2,3,7,8-pentacloro-*p*-dibenzodiossina (1,2,3,7,8-PeCDD)
- 1,2,3,4,7,8-esacloro-*p*-dibenzodiossina (1,2,3,4,7,8-HxCDD)
- 1,2,3,6,7,8-esacloro-*p*-dibenzodiossina (1,2,3,6,7,8-HxCDD)
- 1,2,3,7,8,9-esacloro-*p*-dibenzodiossina (1,2,3,7,8,9-HxCDD)
- 1,2,3,4,6,7,8-eptacloro-*p*-dibenzodiossina (1,2,3,4,6,7,8-HpCDD)
- octaclorodibenzo-*p*-diossina (OCDD) in cui tutti gli atomi di idrogeno degli anelli aromatici sono stati sostituiti con atomi di cloro

Famiglia dei furani (PCDF)

- 2,3,7,8-tetraclorodibenzofurano (2,3,7,8-TCDF)
- 1,2,3,7,8-pentaclorodibenzofurano (1,2,3,7,8-PeCDF)
- 2,3,4,7,8-pentaclorodibenzofurano (2,3,4,7,8-PeCDF)
- 1,2,3,4,7,8-esaclorodibenzofurano (1,2,3,4,7,8-HxCDF)
- 1,2,3,6,7,8-esaclorodibenzofurano (1,2,3,6,7,8-HxCDF)
- 1,2,3,7,8,9-esaclorodibenzofurano (1,2,3,7,8,9-HxCDF)
- 1,2,3,4,6,7,8-eptaclorodibenzofurano (1,2,3,4,6,7,8-HpCDF)
- 1,2,3,4,7,8,9-eptaclorodibenzofurano (1,2,3,4,7,8,9-HpCDF)
- octaclorodibenzofurano (OCDF) in cui tutti gli atomi di idrogeno degli anelli aromatici sono stati sostituiti da atomi di cloro



MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI
MAGISTRATO ALLE ACQUE
Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado
e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia
UFFICIO TECNICO ANTINQUAMENTO

Tabella 4 – Fattori di Tossicità Equivalente (TEQ) per i 17 congeneri di diossine e furani sostituiti nelle posizioni 2,3,7,8 secondo i due sistemi di valutazione (I-TE e WHO-TE).

Composto/Congenero	Fattore I-TEQ	Fattore WHO-TEQ	
		1998	2005
<i>Policloro-p-dibenzodiossine PCDD</i>			
2,3,7,8 TCDD	1	1	1
1,2,3,7,8-PeCDD	0.5	1	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	0.1	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	0.01	0.01
OCDD	0.001	0.0001	0.0003
<i>Policlorodibenzofurani PCDF</i>			
2,3,7,8-TCDF	0.1	0.1	0.1
1,2,3,7,8-PeCDF	0.05	0.05	0.03
2,3,4,7,8-PeCDF	0.5	0.5	0.3
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	0.1	0.1
2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01	0.01	0.01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01	0.01	0.01
OCDF	0.001	0.0001	0.0003

Le diossine e i furani non sono prodotti di interesse industriale, ma si formano come sottoprodotti quando le sostanze organiche vengono a contatto con atomi di cloro a temperature elevate, ad esempio nei processi di combustione (sia naturali che industriali), in certi processi chimici che utilizzano il cloro, ecc.).

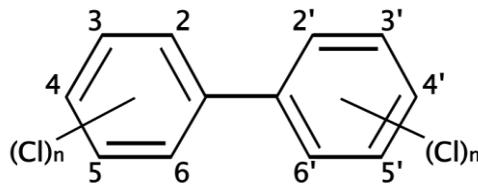
Policlorobifenili (PCB)



**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI
MAGISTRATO ALLE ACQUE**

*Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado
e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia*
UFFICIO TECNICO ANTINQUAMENTO

I policlorobifenili (PCB) sono una famiglia di composti chimicamente molto stabili, largamente utilizzati in passato come fluidi diatermici, in cui gli atomi di idrogeno della molecola del bifenile sono sostituiti, in tutto o in parte, da atomi di cloro. A seconda del grado di sostituzione degli atomi di cloro sugli anelli aromatici, sono possibili 209 congeneri diversi.



La persistenza nell'ambiente e la tossicità dei PCB dipendono non solo dal numero, ma anche dalla posizione degli atomi di cloro. Alcuni PCB, infatti, presentano strutture molecolari e proprietà tossicologiche simili a quelle delle diossine. Per questi 12 composti, che vengono identificati come PCB-DL (PCB "Dioxin-Like", in italiano PCB Diossina-Simili), sono stati fissati fattori di tossicità equivalente (Tab.5) analoghi a quelli delle diossine e dei furani in modo da poterne valutare l'effetto tossico complessivo (Van Den Berg e al., 1998).

Tabella 5 – Fattori di Tossicità Equivalente (TEQ) per i 12 congeneri di PCB "diossina-simili" o PCB-DL secondo il sistema WHO-TE.

Composto/Congenero	Sigla	Fattore WHO-TEQ	
		1998	2005
PCB non-orto			
3,4,4',5 Tetraclorobifenile	PCB 77	0.0001	0.0001
3,3',4,4' Tetraclorobifenile	PCB 81	0.0001	0.0003
2',3,4,4',5 Pentaclorobifenile	PCB 126	0.1	0.1
2,3',4,4',5 Pentaclorobifenile	PCB 169	0.01	0.03
PCB mono-orto			
2,3,4,4',5 Pentaclorobifenile	PCB 105	0.0001	0.00003
2,3,3',4,4' Pentaclorobifenile	PCB 114	0.0005	0.00003
3,3',4,4',5 Pentaclorobifenile	PCB 118	0.0001	0.00003
2,3',4,4',5,5' Esaclorobifenile	PCB 123	0.0001	0.00003
2,3,3',4,4',5 Esaclorobifenile	PCB 156	0.0005	0.00003
2,3,3',4,4',5' Esaclorobifenile	PCB 157	0.0005	0.00003
3,3',4,4',5,5' Esaclorobifenile	PCB 167	0.00001	0.00003
2,3,3',4,4',5,5' Eptaclorobifenile	PCB 189	0.0001	0.00003



MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI
MAGISTRATO ALLE ACQUE
Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado
e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia
UFFICIO TECNICO ANTINQUAMENTO

Gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) rappresentano un'estesa classe di composti organici contenenti due o più anelli aromatici condensati. Gli IPA sono molecole con scarsa solubilità in acqua, solubili in solventi organici (Lide, 2002) e notevolmente lipofili (Menichini, 1994). Esistono oltre cento diversi composti, costituiti da anelli aromatici condensati, caratterizzati da tossicità e proprietà molto diverse. Gli IPA con maggior numero di anelli condensati sono tossici e cancerogeni per l'uomo, tra questi di particolare interesse è il benzo[a]pirene spesso utilizzato come tracciante nello studio della contaminazione da IPA. In questo studio sono stati analizzati i seguenti 18 composti, la cui sommatoria è stata utilizzata per esprimere il dato relativo alla deposizione complessiva.

Naftalene	Fluorantene	Benzo(b)fluorantene
Acenaftilene	Pirene	Benzo(k)fluorantene
Acenaftene	Benzo(e)pirene	Benzo(a)pirene
Fluorene	Terilene	Indeno(1,2,3,cd)pirene
Fenantrene	Benzo(a)antracene	Dibenzo(a,h)antracene
Antracene	Crisene	Benzo(g,h,i)perilene

L'utilizzo degli IPA è limitato principalmente a scopi di ricerca; le eccezioni sono costituite dal naftalene, utilizzato come antitarmico e da alcuni IPA (acenaftene, fluorene, antracene, fenantrene, fluorantene e pirene) come intermedi nella preparazione industriale di plastificanti, pigmenti, pesticidi e coloranti (UE, 1998)

Gli IPA si formano durante la combustione incompleta o la pirolisi di materiale organico; di conseguenza la loro origine è associata alle seguenti sorgenti:

- processi industriali vari (produzione di alluminio, ferro e acciaio e fonderie);
- lavorazioni del carbone e del petrolio;
- impianti di produzione di energia elettrica;
- inceneritori;
- riscaldamento domestico a legna e/o carbone;
- emissioni di veicoli a motore;
- incendi di foreste;
- combustioni in agricoltura.



MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI
MAGISTRATO ALLE ACQUE
Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado
e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia
UFFICIO TECNICO ANTINQUINAMENTO

A causa di queste numerose e diffuse fonti di emissione gli IPA sono da considerarsi ubiquitari.

Esaclorobenzene (HCB)

Il monitoraggio dell'esaclorobenzene (HCB) nella laguna di Venezia è importante perché questo composto, utilizzato nel passato come pesticida clorurato, è uno dei principali sottoprodotti dei processi di produzione degli idrocarburi clorurati ancora presenti a Porto Marghera; l'esaclorobenzene, inoltre, sembra essere uno dei principali responsabili di comportamenti "Dioxin-Like" nelle miscele chimiche (Van Birgelen, 1998, 1999).

Come per i contaminanti inorganici, i tassi annui di deposizione dei diversi microinquinanti organici sono stati calcolati come sommatoria dei flussi medi giornalieri stimati durante le diverse campagne sperimentali e sono espressi come quantità annua depositata per metro quadrato di superficie lagunare ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{anno}$), ad eccezione di PCDD-PCDF e PCB-DL in cui i flussi di deposizione sono stati espressi in termini di tossicità equivalente come $\text{pg WHO-TE}/\text{m}^2/\text{anno}$. La quantità dei diversi inquinanti depositata in ogni stazione nell'arco di ciascuna campagna è stata determinata sulla base delle concentrazioni presenti nei volumi di deposizione raccolti in ciascun deposimetro. Dividendo questo valore per il numero di giorni di esposizione di ogni campagna e tenendo conto della sezione di raccolta dei deposimetri è stato calcolato, per ciascun inquinante e stazione, il flusso medio giornaliero di deposizione per metro quadrato di superficie di ricaduta. Dalla media dei dati di ciascuna campagna si è potuto ricavare un flusso unitario medio giornaliero, da cui si è calcolato il flusso unitario annuo in ogni stazione. In Tabella 6 sono riportati i valori dei tassi annui di deposizione così calcolati relativi al periodo 2007-2009.

Tabella 6 – Confronto tra i tassi annui unitari di deposizione dei microinquinanti organici (PCDD-PCDF, PCB, IPA, HCB) nelle stazioni della rete SAMANET nel triennio 2007-09

Parametro	Tasso di deposizione	ANNO	STAZIONE									
			L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10
PCDD/PCDF	pg WHO-TE/ m^2/anno	2009	411	214	320	192	395	233	109	341	204	476
		2008	348	n.c.	380	293	494	334	233	201	252	329
		2007	255	373	241	371	422	252	340	223	245	273
PCB-DL	pg WHO-TE/ m^2/anno	2009	26	60	5	18	63	11	27	9	6	8
		2008	51	n.c.	11	14	95	31	4	8	27	16



MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI
MAGISTRATO ALLE ACQUE
Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado
e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia
UFFICIO TECNICO ANTINQUAMENTO

		2007	67	48	2	19	85	7	18	3	3	36
ALTRI PCB	µg/m ² /anno	2009	0.78	0.30	0.22	0.33	0.80	0.56	0.47	0.29	0.40	0.44
		2008	0.08	n.c.	0.06	0.05	1.04	0.78	0.17	0.36	0.52	3.56
		2007	0.94	0.35	0.11	0.26	2.55	0.47	0.37	0.17	0.23	0.29
IPA	µg/m ² /anno	2009	80.1	100.1	82	105.4	180.2	198.4	69.7	85.8	80.6	82.4
		2008	167.8	n.c.	117.4	132.1	362.7	163.7	103.9	101.6	87.8	77.4
		2007	204.2	148.2	59.8	129.8	250.5	185.6	101.6	72.4	108.3	111.9
HCB	µg/m ² /anno	2009	0.125	0.040	0.068	0.038	0.093	0.084	0.031	0.022	0.050	0.031
		2008	0.122	n.c.	0.041	0.041	0.076	0.044	0.026	0.053	0.043	0.008
		2007	0.053	0.086	0.042	0.097	0.248	0.068	0.123	0.033	0.078	0.044

n.c. non calcolabile

Per quanto riguarda PCDD-PCDF, i flussi di deposizione più elevati, in termini di tossicità equivalente, sono stati registrati nelle stazioni L10 di Chioggia, L5 di Tresse e L1 di Fusina (Fig. 21). L'aumento dei flussi rilevati in particolare in L-01, L-10 e L-08 sono dovuti ad un contributo di furani misurati nel corso del sesto ciclo di misura. Eliminando quest'ultimi dalla stima del flusso annuale i valori risultano confrontabili con quelli degli anni precedenti. Le altre stazioni presentano tassi di ricaduta inferiori, ma sempre dello stesso ordine di grandezza, a conferma della presenza di molteplici fonti di emissione che interessano la laguna.



**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI
MAGISTRATO ALLE ACQUE**

*Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado
e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia*
UFFICIO TECNICO ANTINQUAMENTO

Σ PCDD/F WHO-TE

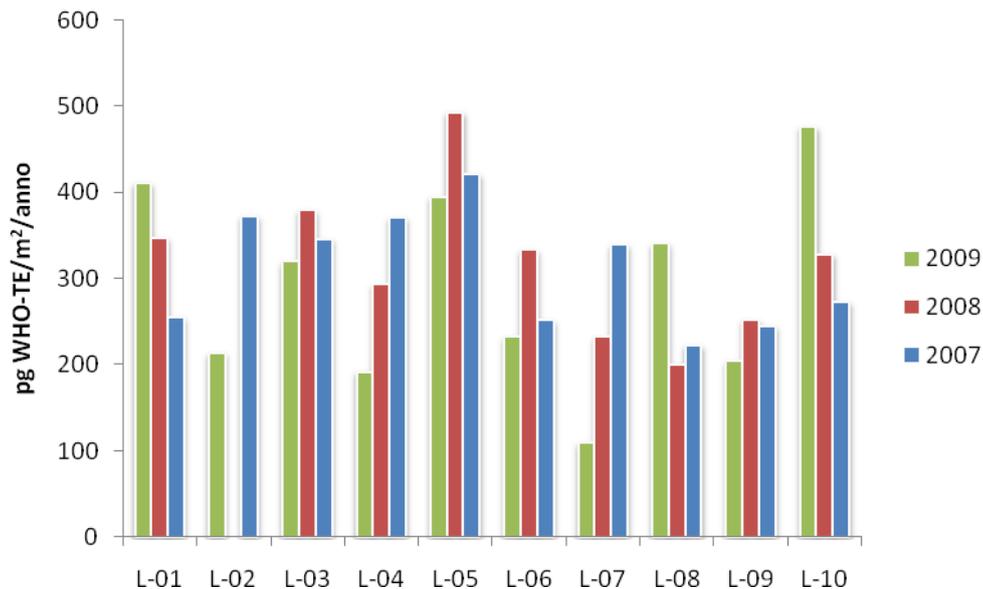


Figura 21. Tassi annui di deposizione di PCDD-PCDF nelle diverse stazioni della rete SAMANET

La distribuzione e l'abbondanza relativa dei diversi congeneri di diossine e furani sono fortemente indicative del processo di origine. Ad esempio, le miscele di PCDD e PCDF prodotte nei generici processi di combustione del legno o di altre biomasse, presentano una netta prevalenza di OCDD (OctaCloroDibenzoDiossina) rispetto agli altri congeneri, mentre nel caso di processi industriali in cui è coinvolto il cloro, il congenere relativamente più abbondante è l'OCDF (OctaCloroDibenzoFurano).

A titolo di esempio vengono riportate le impronte della stazione L-05 di Tresse (fig.22) tipiche di un'area industriale con il profilo dominato dai OCDF e la stazione L-07 (fig.23) dove l'OCDD prevale rispetto all'OCDF, con impronte tipiche dei processi di combustione aspecifici. È importante sottolineare, in tutti i casi, l'assenza della TCDD (TetraCloroDibenzoDiossina), il congenere più tossico.



**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI
MAGISTRATO ALLE ACQUE**

*Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado
e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia*
UFFICIO TECNICO ANTINQUINAMENTO

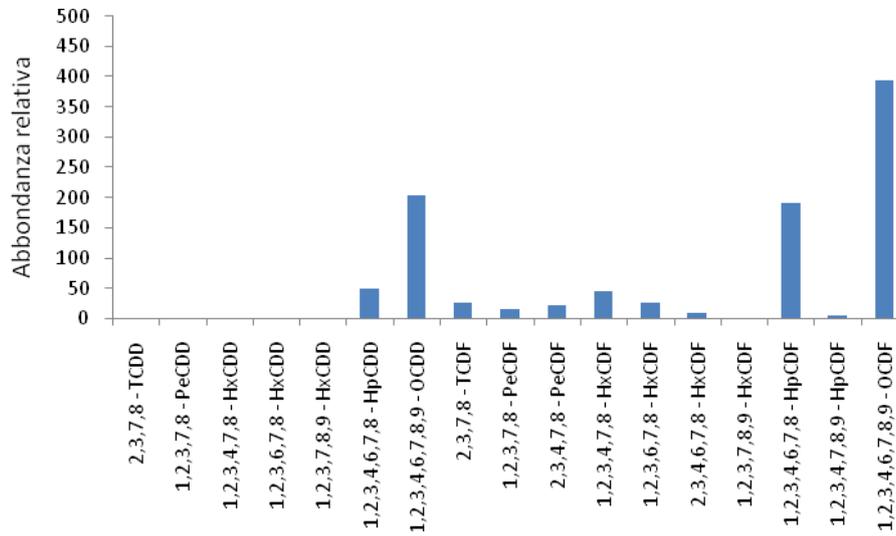


Figura 22. Distribuzione (impronta) dei 17 congeneri di PCDD e PCDF nella stazione L-05 di Tresse.

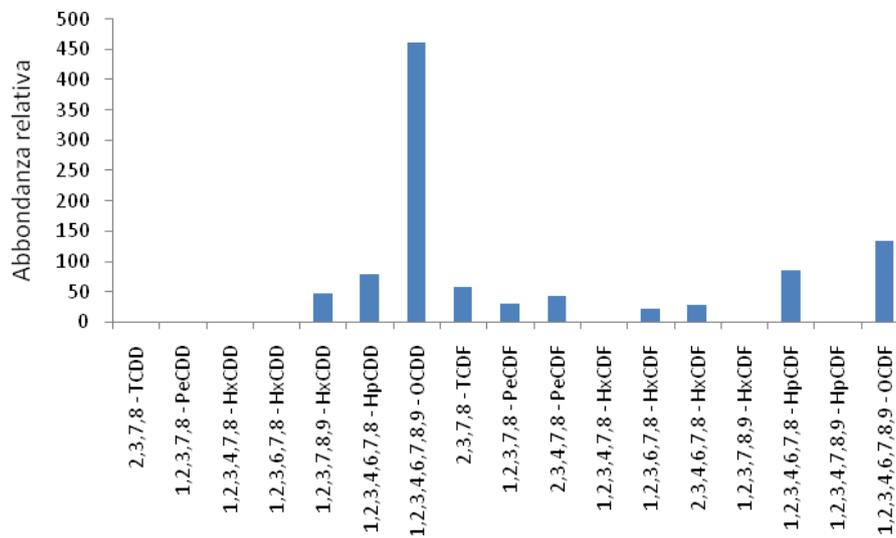


Figura 23. Distribuzione (impronta) dei 17 congeneri di PCDD e PCDF nella stazione L-07 di Dese.



MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI
MAGISTRATO ALLE ACQUE
Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado
e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia
UFFICIO TECNICO ANTINQUAMENTO

Per quanto riguarda i PCB-DL, i valori di deposizione più elevati, in termini di tossicità equivalente, sono stati rilevati nelle stazioni L5 prossimo alla zona industriale e in L-02 (Campalto) (Fig.24). Per quest'ultimo il valore di flusso elevato è dovuto ad un hotspot rilevato durante il sesto ciclo di misura.

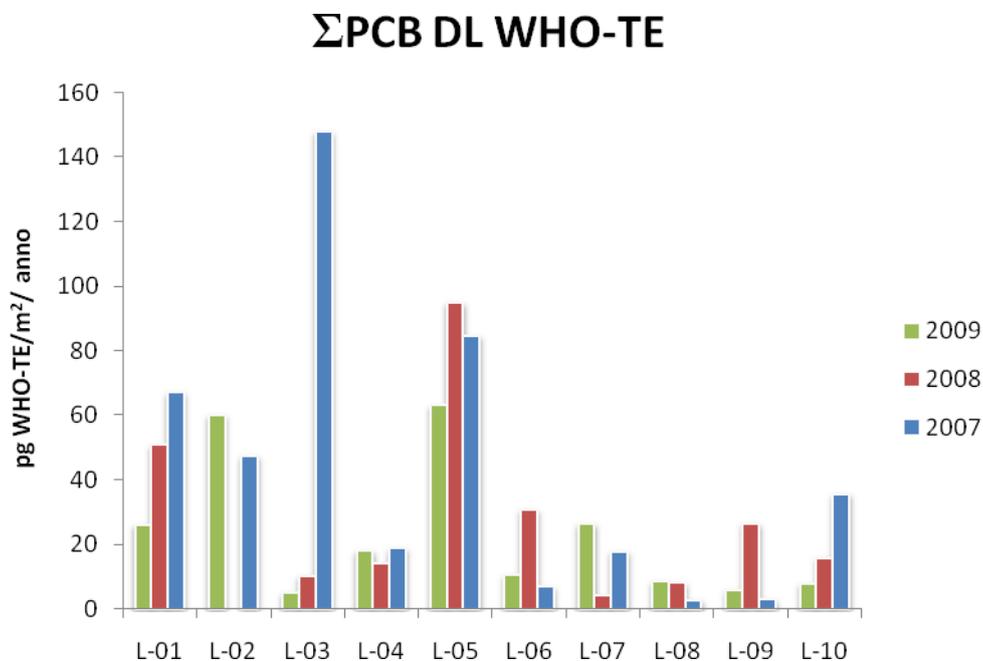


Figura 24. Tassi annui di deposizione di PCB-DL nelle diverse stazioni della rete SAMANET

Per gli altri PCB (non Diossina-Simili), va evidenziata una elevata variabilità interannuale dei tassi di ricaduta, ad eccezione della stazione L10 di Chioggia che presenta un modesto, ma costante incremento nel corso del triennio 2007-09 (Fig.25). Questo potrebbe esser in relazione con lo sviluppo delle attività del porto di Chioggia. In figura 26 è riportata la distribuzione della sommatoria dei flussi di PCDD-F e PCBdl, espressi in fattori di tossicità equivalente, questi risultano maggiori in prossimità dell'area industriale di Porto Marghera e del porto di Chioggia.



**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI
MAGISTRATO ALLE ACQUE**

*Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado
e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia
UFFICIO TECNICO ANTINQUAMENTO*

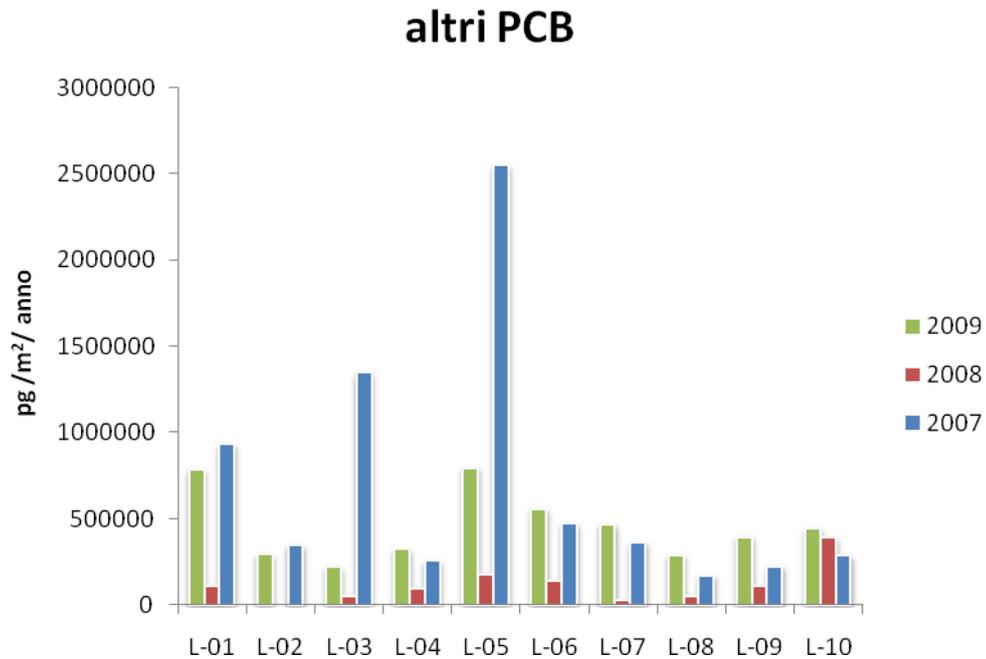


Figura 25. Tassi annui di deposizione di PCB non Diossina-Simili nelle diverse stazioni della rete SAMANET



MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI
MAGISTRATO ALLE ACQUE
Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado
e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia
UFFICIO TECNICO ANTINQUAMENTO

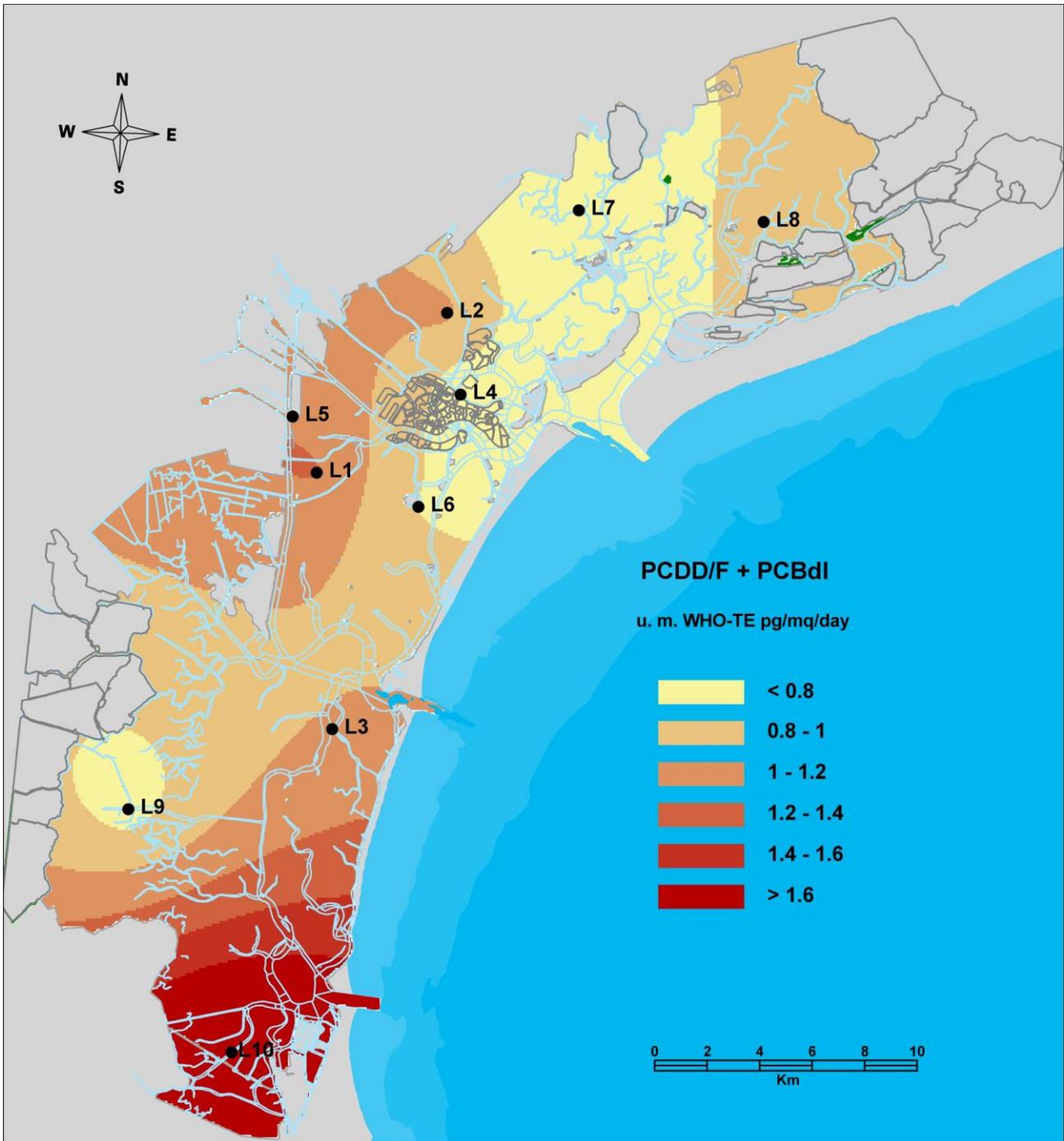


Figura 26. Flussi di deposizione medi giornalieri della sommatoria di PCDD/F e PCBdl espressi in fattori di Tossicità Equivalente nella Laguna di Venezia.



**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI
MAGISTRATO ALLE ACQUE**

*Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado
e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia*
UFFICIO TECNICO ANTINQUAMENTO

Le deposizioni degli IPA più elevate sono state rilevate nella stazione L6 posta a ridosso dell'isola di Saccasessola ed in prossimità del centro urbano di Venezia (Fig.27-28). Nonostante una certa variabilità interannuale (2007-2009) i valori di deposizione rimangono sostanzialmente uguali, mentre si registra una notevole riduzione dei flussi in L5 e L1 stazioni dislocate in prossimità dell'area industriale. Da evidenziare come se in termini quantitativi il tasso di ricaduta degli IPA in L-06 sia maggiore rispetto a quelli di L-05, questi qualitativamente siano molto diversi. In L-06 la miscela di IPA è costituita prevalentemente da naftalene, mentre in L-05 la miscela è più eterogenea (Fig.29) e, potenzialmente più tossica, dato che presenta tassi di deposizione più alti per sostanze classificate dall'Agenzia per la Ricerca sul Cancro (IARC) come probabilmente e potenzialmente cancerogene.

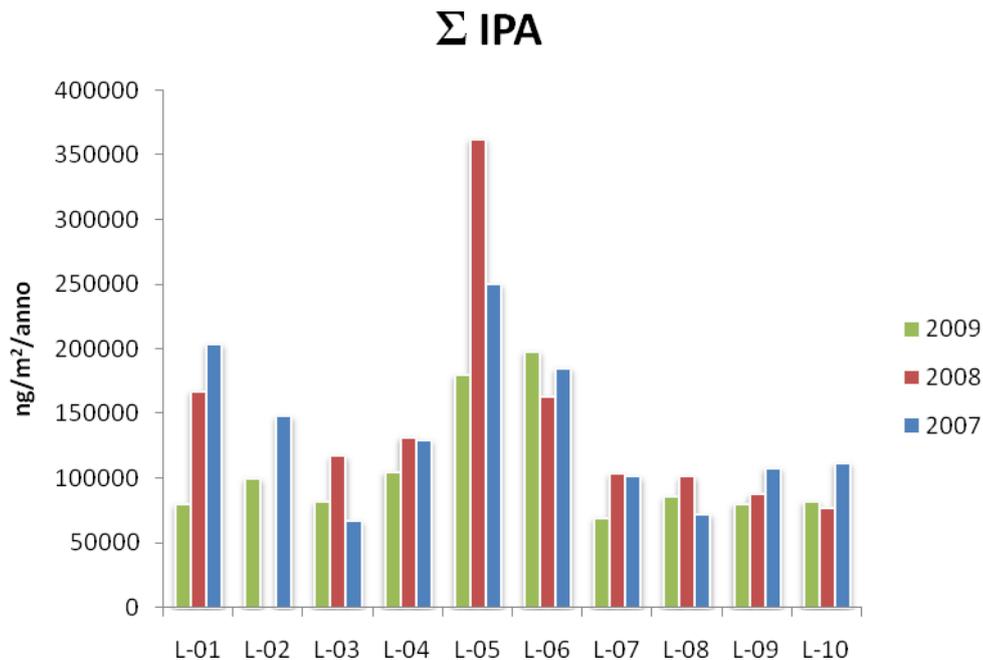


Figura 27. Tassi annui di deposizione degli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) nelle diverse stazioni della rete SAMANET



**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI
MAGISTRATO ALLE ACQUE**

*Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado
e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia
UFFICIO TECNICO ANTINQUAMENTO*

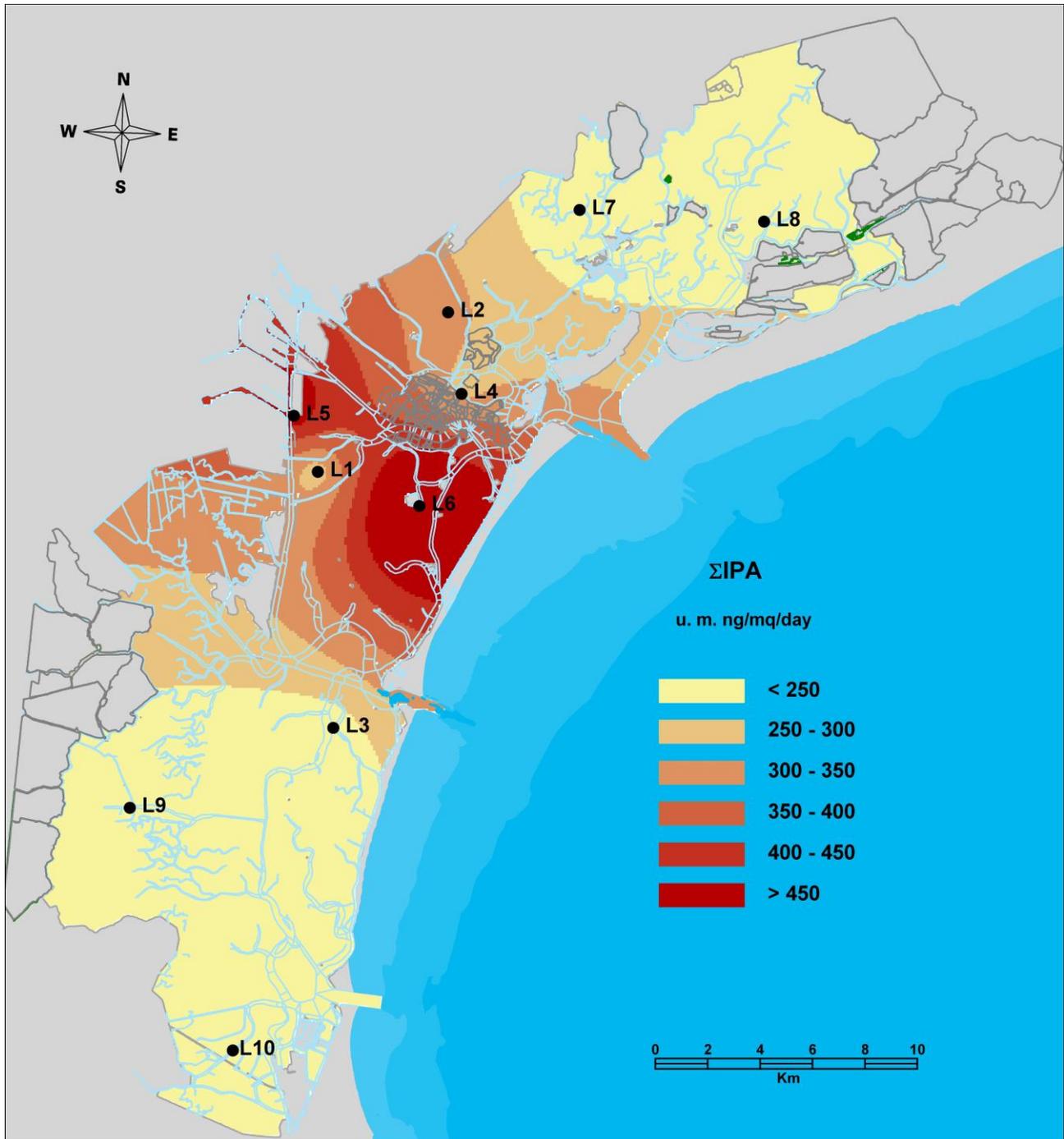


Figura 28. Flussi di deposizione medi giornalieri della sommatoria di IPA nella Laguna di Venezia.



**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI
MAGISTRATO ALLE ACQUE**

*Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado
e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia
UFFICIO TECNICO ANTINQUINAMENTO*

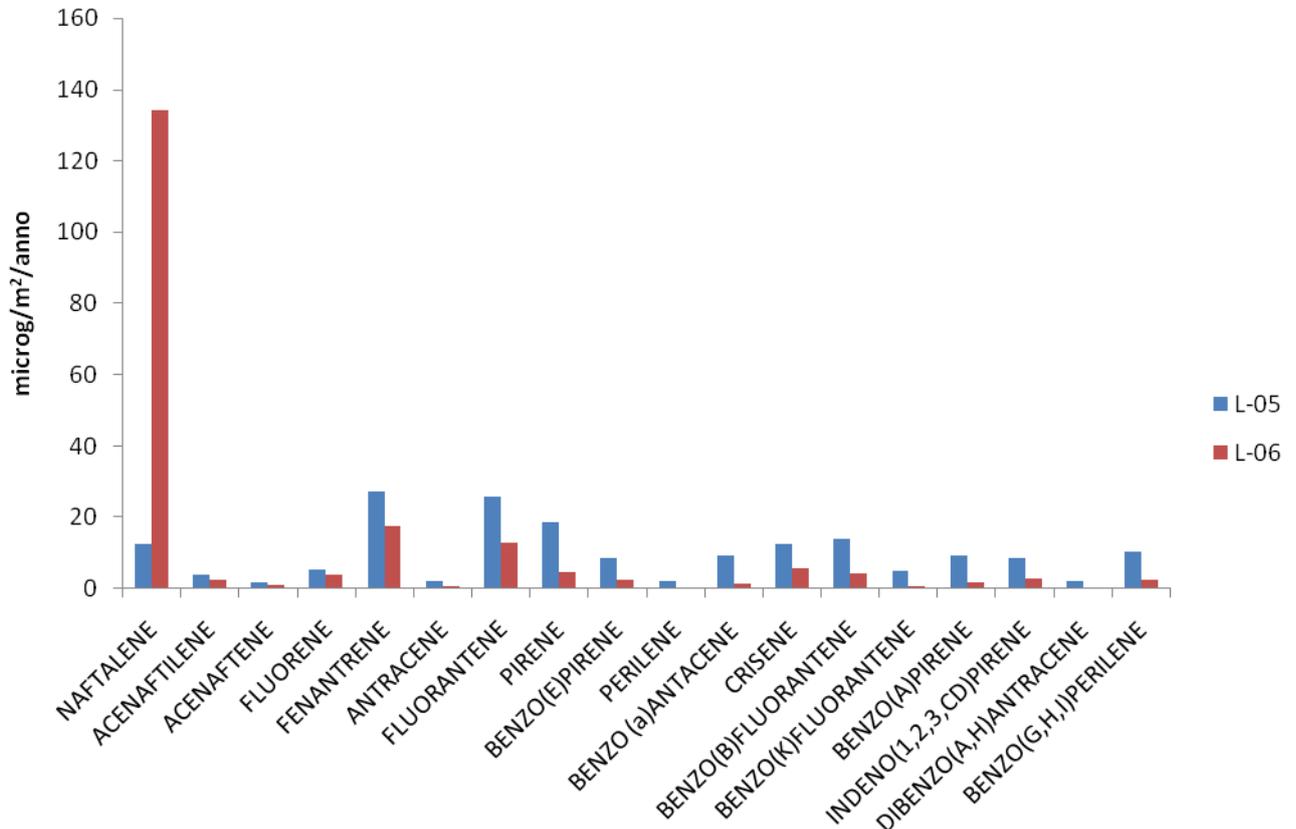


Figura 29. Composizione qualitativa dei tassi annui di deposizione degli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) nelle stazioni di Tresse (L-05) e Saccasessola (L-06)

Per quanto riguarda l'esaclorobenzene (HCB), i flussi di ricaduta rilevati nel 2009 risultano confrontabili con quelli rilevati negli anni precedenti dalla rete SAMANET e da altri autori (Rossini^(b) et al., 2005). In ogni caso, i flussi più elevati sono sempre stati registrati nelle stazioni L1 (Fusina) e L5 (Tresse), a ridosso dell'area industriale (Fig. 30).



MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI
MAGISTRATO ALLE ACQUE
Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado
e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia
UFFICIO TECNICO ANTINQUAMENTO

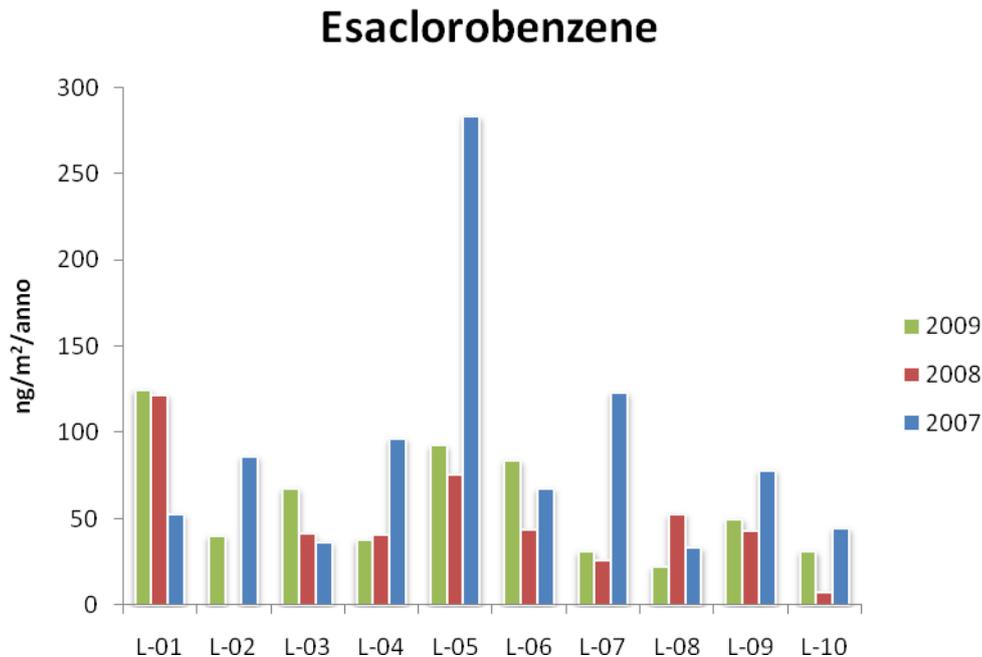


Figura 30. Tassi annui di deposizione dell'Esaclorobenzene (HCB) nelle diverse stazioni della rete SAMANET

Poli Cloro Difenil Etere (PBDE)

I PBDE sono classi di sostanze organiche polibromurate impiegate come ritardanti di fiamma nei materiali polimerici. L'ampio utilizzo di tali composti è dovuto al loro basso costo e all'alta efficienza di prestazione. Sono utilizzati nei processi produttivi di plastiche, gomme e resine, per esempio sono presenti nelle apparecchiature elettriche ed elettroniche, negli arredi (mobili, tappeti) ed in tantissimi altri prodotti.

I congeneri analizzati, che sono anche i più diffusi, sono il BDE-28, BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153, BDE-154, BDE-183 ed il BDE-209.

Come struttura e caratteristiche risultano essere molto simili a diossine e PCB, con le quali hanno in comune anche la pericolosità in concentrazioni estremamente basse e la stabilità chimica. Ed è per effetto di questa stabilità che il potere di bioaccumulo nella catena alimentare può portare a concentrazioni estremamente elevate negli alimenti anche per uso umano. In questa relazione verranno trattati a titolo di esempio i dati relativi al sesto ciclo di misura. In figura 31 è riportato il flusso giornaliero di ricaduta dei PBDE nelle diverse stazioni. Il valore finale è la sommatoria dei singoli congeneri analizzati ad eccezione del BDE-189 e BDE-209, quest'ultimo unico agente



MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI
MAGISTRATO ALLE ACQUE
Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado
e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia
UFFICIO TECNICO ANTINQUINAMENTO

ritardante ancora permesso dalla comunità europea. Come si evince dal grafico solo L5 si differenzia dalle altre stazioni presentando flussi di PBDE più elevati.

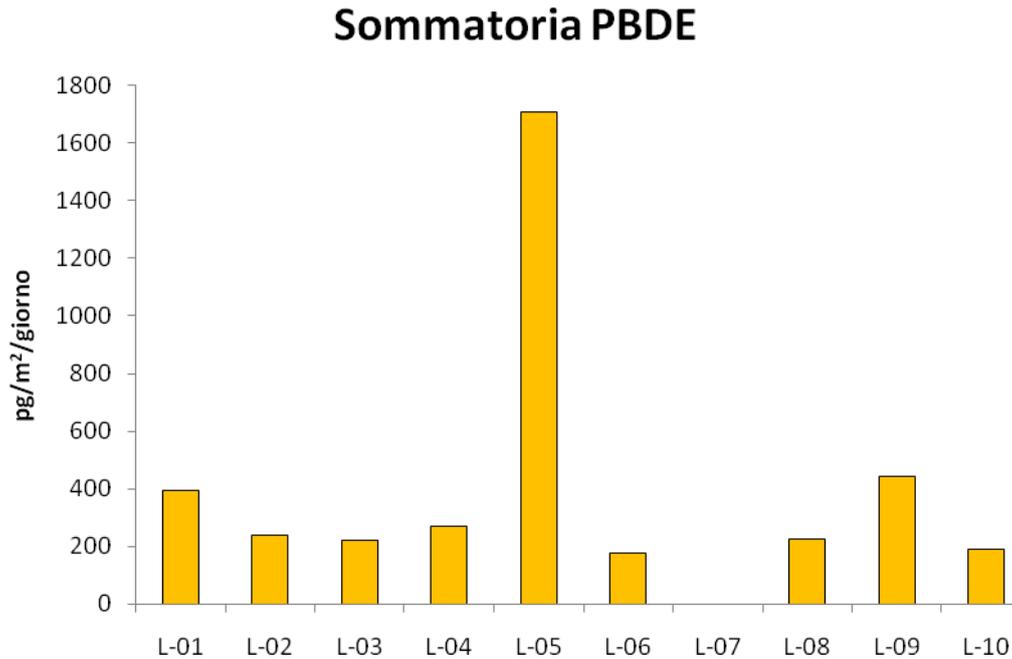


Figura 31. Tassi giornalieri di deposizione della sommatoria di Poli Bromo Difetil Etere (PBDE) nelle diverse stazioni della rete SAMANET

Stima dei carichi complessivi dei microinquinanti organici in laguna

In tabella 7 vengono riportate le stime delle deposizioni dei microinquinanti organici sullo specchio lagunare nel periodo 2007-2009. Anche questi valori, così come per gli inquinanti inorganici, sono stati calcolati sulla base dei flussi unitari nelle diverse stazioni, con l'ausilio di programmi di elaborazione grafica in grado di fornire mappe di iso-deposizione sull'intero specchio lagunare.



MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI
MAGISTRATO ALLE ACQUE
Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado
e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia
UFFICIO TECNICO ANTINQUAMENTO

Tabella 7 – Stima dei carichi complessivi dei microinquinanti organici in laguna nel triennio 2007-2009

PARAMETRO	CARICO COMPLESSIVO 2009 (T/ANNO)	CARICO COMPLESSIVO 2008 (T/ANNO)	CARICO COMPLESSIVO 2007 (T/ANNO)
PCDD-PCDF (WHO-TE)	$0.150 \cdot 10^{-6}$	$0.151 \cdot 10^{-6}$	$0.155 \cdot 10^{-6}$
PCB-DL (WHO-TE)	$0.0087 \cdot 10^{-6}$	$0.012 \cdot 10^{-6}$	$0.012 \cdot 10^{-6}$
ALTRI PCB	0.000214	0.000174	0.000243
IPA	0.0496	0.0647	0.0676
HCB	0.000027	0.000024	0.000043

Come si può osservare dal confronto tra i carichi nei diversi anni, le ricadute dei microinquinanti organici sono sostanzialmente confrontabili (Fig.32).

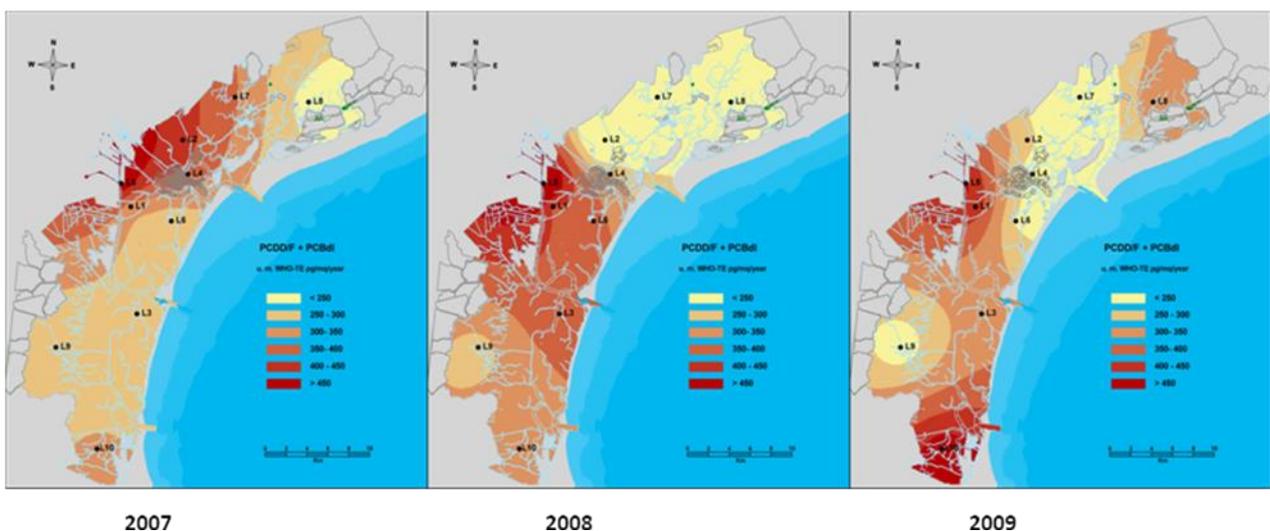


Figura 32. Distribuzione del flusso medio annuo della sommatoria di PCDD/F e PCBdl espressi in fattori di Tossicità Equivalente nel corso del triennio 2007-2009 nella Laguna di Venezia.



MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI
MAGISTRATO ALLE ACQUE
Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado
e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia
UFFICIO TECNICO ANTINQUINAMENTO

La laguna di Venezia a confronto

La rete di monitoraggio SAMANET ha come obiettivo caratterizzare e quantificare le ricadute atmosferiche di microinquinanti inorganici e organici e cercare di rappresentare le diverse tipologie di siti presenti in laguna di Venezia che vanno da aree urbane più o meno antropizzate ad aree tipicamente industriali.

Microinquinanti inorganici

Solamente per alcuni metalli è stato possibile effettuare un confronto con dati presenti in letteratura. In generale i flussi di deposizione di metalli in laguna risulta in linea con quanto riportato in letteratura (Tab.8). Da evidenziare gli alti flussi di Cd e Ni nell'area urbana in prossimità di Venezia, ciò è imputabile all'influenza nell'area delle attività produttive del vetro artistico residenti nell'isola di Murano.

Attualmente in Italia non esiste una normativa che regoli le deposizioni atmosferiche, per questo bisogna fare riferimento a legislazioni vigenti in alcuni paese europei che prevedono dei flussi massimi di deposizione. Per esempio in Germania il limite per il cadmio è di 5 µg/m² giorno, mentre in Svizzera è di 2 µg/m² giorno (Vallack et al., 1998).

Tabella 8 – Confronti tra le concentrazioni di microinquinanti inorganici, nelle deposizioni atmosferiche, desunte dalla letteratura nazionale ed internazionale e le concentrazioni rilevate in Laguna di Venezia nel 2009.

	u.m.	Rurale	Urbana	Industriale	Venezia Area Urbana (staz. L4, L6)	Venezia siti industriali (staz. L1, L5)	Laguna di Venezia Aree miste urbane e rurali (staz. L2,L3,L7,L8,L9,L10)
As	µg/m ² giorno		0.2-5.0 ^(Rossini et al, 2009)	1.8-708 ^(Rossini et al, 2009)	0.25-2.27	0.18-1.30	<d.l.-0.86
Cd	µg/m ² giorno		0.2-1.0 ^(Rossini et al, 2009)	0.12-122 ^(Rossini et al, 2009)	0.1-32.5	<d.l.-1.54	<d.l.-1.47
Ni	µg/m ² giorno		0.16-3.8 ^(Rossini et al, 2009)	1.2-129 ^(Rossini et al, 2009)	<d.l.-8.87	2.77-10.96	<d.l.-14.9
Pb	µg/m ² giorno			50-8700 ^(Rossini et al, 2009)	10.4-113	7.7-35.19	<d.l.-31.72
As	µg/m ² anno	0.00 ^(Prov. Bolzano , 2005)					



MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI
MAGISTRATO ALLE ACQUE
Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado
e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia
UFFICIO TECNICO ANTINQUINAMENTO

Cd	µg/m ² anno	0.00 ^(Prov. Bolzano , 2005)					
Cr	µg/m ² anno	0.10 ^(Prov. Bolzano , 2005)					
Cu	µg/m ² anno	0.85 ^(Prov. Bolzano , 2005)					
Fe	µg/m ² anno	21.36 ^(Prov. Bolzano , 2005)					
Mn	µg/m ² anno	5.10 ^(Prov. Bolzano , 2005)					
Ni	µg/m ² anno	0.63 ^(Prov. Bolzano , 2005)					
Pb	µg/m ² anno	1.11 ^(Prov. Bolzano , 2005)					
Sb	µg/m ² anno	0.09 ^(Prov. Bolzano , 2005)					
Se	µg/m ² anno	0.00 ^(Prov. Bolzano , 2005)					
U	µg/m ² anno	0.00 ^(Prov. Bolzano , 2005)					
V	µg/m ² anno	0.20 ^(Prov. Bolzano , 2005)					
Zn	µg/m ² anno	15.14 ^(Prov. Bolzano , 2005)					

Microinquinanti organici

Nelle tabelle successive si confrontano i risultati delle deposizioni atmosferiche tratte dalla letteratura più recente con i flussi di deposizione rilevati in Laguna di Venezia nel corso del 2009. In tabella 9 si riportano i flussi di PCDD/F espressi in termini di tossicità equivalente. I valori medi in laguna sono compresi da un minimo di 0.01 ed un massimo di 7.12 pg[I-TEQ]/m². Questi sono dello stesso ordine di grandezza con quanto riscontrato nei diversi siti Italiani e ben inferiori, anche di un ordine di grandezza, rispetto a quelli stimati nel Regno Unito ed in Francia.

Tabella 9 – Confronti tra le concentrazioni dei PCDD/PCDF, nelle deposizioni atmosferiche, desunte dalla letteratura nazionale ed internazionale e le concentrazioni rilevate in Laguna di Venezia nel 2009.

	PCDD/F pg I-TEQ/m ² giorno		
	Siti rurali	Siti urbani	Siti industriali
Belgio (European Commission 2002)	<1-3.1	<1-12	



MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI
MAGISTRATO ALLE ACQUE
Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado
e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia
UFFICIO TECNICO ANTINQUAMENTO

Germania (European Commission 2002)	7-17	<0.5-464	
Regno Unito (European Commission 2002)	0-517	<1-312	
Danimarca (Hovmand M.F. et al. 2007)	2.01-3.17		
Francia (European Commission 2002)	100-147	20-50	
Città di Mantova indagine ISS (Provincia di Reggio Emilia 2004)		1.20-4.20	1.27-5.13
Comune Reggio Emilia indagine ISS (Provincia di Reggio Emilia 2004)		0.37-6.33	
Brescia ARPA Lombardia (2009) (ARPA Lombardia 2009)		1.31-11.4	5-15.6
Brescia ARPA Lombardia (2010) (ARPA Lombardia 2010)			5-15.6
Venezia siti industriali (staz. L1, L5)			0.01-4.52
Venezia Area Urbana (staz. L4, L6)		0.6-3.05	
Laguna di Venezia (staz. L2,L3,L7,L8,L9,L10)		0.01-7.12	

I flussi di ricaduta totali di PCB risultano in linea con quanto stimato da altri autori. In taluni casi questi confronti sono puramente indicativi dato che il numero di PCB determinati variano da autore ad autore, come riportato in tabella 10.

Tabella 10 – Confronti tra le concentrazioni di PCB, nelle deposizioni atmosferiche, desunte dalla letteratura nazionale ed internazionale e le concentrazioni rilevate in Laguna di Venezia nel 2009.

Località	tipologia	PCB			
		DL (n° congeneri)	pg [WHO-TEQ]/m ² giorno	tot (n° congeneri)	ng/m ² giorno
Chicago (USA) (Tasdemir Y. et al, 2004)	Area Industriale			50	190
Rio de Janeiro (Brasile) ^(De Souza Pereira M. et al, 2007)	Area Industriale	12	0.14-4.34	6	34-62.6
	Parco nazionale		0.11-0.81		1.29-16.3
Bacino della Senna (Francia) ^(Blanchard M. et al, 2007)	Area Costiera (Pleumeur)			7	21.6
	Area semi-rurale (Evreux)				17.0
	Area Urbana (Parigi)				41.9
	Area semi-rurale (Coulommiers)				51.0
	Area rurale (Eclaron)				32.6
	Area forestale (Abreschville)				121
Reggio Emilia (Italia) (Beccaloni E. et al, 2007)	Aree miste urbane e rurali	12	0.44-2.02	28	1.54-22.5



MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI
MAGISTRATO ALLE ACQUE
Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado
e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia
UFFICIO TECNICO ANTINQUINAMENTO

ISPRA (Italia) ^(Castro-Jeménez J. et al, 2008)	Area lago Maggiore	12	3.5		
Comune di Brescia ^(ISS, 2009)	Aree miste urbane e rurali	14	0.095-12.6	14+ 6 classi di clorurazione	7.26-3980
Venezia siti industriali (staz. L1, L5)	Area industriale	12	0.01-0.34	12 _{DL+17}	0.59-5.95
Venezia Area Urbana (staz. L4, L6)	Area urbana		0.001-0.17		0.06-3.97
Laguna di Venezia (staz. L2,L3,L7,L8,L9,L10)	Aree miste urbane e rurali		0.0002-0.53		0.08-5.44

Per quanto riguarda il monitoraggio degli IPA nelle deposizioni totali, considerando le numerose fonti di emissione di questi microinquinanti organici, i valori ritrovati concordano con quanto riportato in letteratura. Anche in questo caso non sempre i confronti sono puntuali per il fatto che il numero ed i termini degli IPA determinati variano tra i diversi (Tab.11).

Tabella 11 – Confronti tra le concentrazioni di IPA, nelle deposizioni atmosferiche, desunte dalla letteratura nazionale ed internazionale e le concentrazioni rilevate in Laguna di Venezia nel 2009.

Località	tipologia	IPA	
		n° composti determinati	µg/m ² giorno
Tampa Bay (USA) ^(Poor N. et al, 2004)	Area residenziale	16	11.5
Bursa (Turchia) ^(Tasdemir Y. et al, 2004)	Area Urbana	13	2.7
Rio de Janeiro (Brasile) ^(De Souza Pereira M. et al, 2007)	Area industriale	16	0.51-2.42
	Parco nazionale		0.13-0.87
Bacino della Senna (Francia) ^(Blanchard M. et al, 2007)	Area Costiera (Pleumeur)	14	0.09
	Area semi-rurale (Evreux)		0.15
	Area Urbana (Parigi)		0.33
	Area semi-rurale (Coulommiers)		0.21
	Area rurale (Eclaron)		0.14
	Area forestale (Abreschville)		0.19
Germania ^(Gocht T. et al, 2007)	Area rurale (Sebach)	6	0.43-0.50



MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI
MAGISTRATO ALLE ACQUE
Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado
e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia
UFFICIO TECNICO ANTINQUAMENTO

	Area rurale (Schönbuch)		0.58-0.62
	Area rurale (Waldstein)		0.95-1.06
Reggio Emilia (Italia) ⁽ Beccaloni E. <i>et al</i> , 2007)	Aree miste urbane e rurali	15	0.06-1.76
Comune di Brescia ^(ISS, 2009)	Aree miste urbane e rurali	19	0.219-2.70
Venezia siti industriali (staz. L1, L5)	Area industriale	18	0.13-0.74
Venezia Area Urbana (staz. L4, L6)	Area urbana		0.10-2.2
Laguna di Venezia (staz. L2,L3,L7,L8,L9,L10)	Aree miste urbane e rurali?		0.04-0.85

Conclusioni

I carichi stimati delle deposizioni nella laguna di Venezia nel 2009 confermano, nella sostanza, quanto già evidenziato nelle relazioni precedenti. In particolare, tra i contaminanti inorganici, il Ferro risulta il metallo di gran lunga più abbondante, con un carico stimato di ricaduta di circa 52 T/anno sull'intera laguna. Livelli di ricaduta nettamente inferiori riguardano lo Zinco (5 T/anno), il Manganese (3 T/anno), il Piombo (3 T/anno) e il Rame (2 T/anno). Ricadute inferiori ad 1 Tonnellata per anno riguardano Vanadio, Nichel, Cadmio, Antimonio e Cromo. Infine, le deposizioni di Arsenico e Mercurio sono abbondantemente al di sotto dei 100 kg/anno. Rispetto al biennio precedente, però si registra una sensibile riduzione dei carichi totali in laguna

Le deposizioni dei contaminanti inorganici hanno un andamento sito-specifico, infatti le ricadute di Manganese, Vanadio, Cromo, Nichel e Ferro sono più abbondanti nelle zone prossime all'area industriale di Porto Marghera, mentre nell'ambito urbano insulare altre fonti di emissione caratterizzano le ricadute di Arsenico, Cadmio, Rame e Antimonio. Si ritiene che questi ultimi contributi possano derivare prevalentemente dalle emissioni delle aziende di produzione del vetro artistico concentrate nell'isola di Murano, dove sostanze a base di questi elementi vengono comunemente utilizzate come coloranti e affianti.

Queste ultime sostanze fanno parte degli ingredienti utilizzati per la produzione del vetro artistico lavorato a mano, che è caratterizzato da cicli produttivi diversi rispetto al vetro industriale e



MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI
MAGISTRATO ALLE ACQUE
Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado
e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia
UFFICIO TECNICO ANTINQUINAMENTO

richiede l'impiego di sostanze affinantanti⁸ (nitrato di sodio e di potassio, anidride arseniosa, ossido di antimonio), opacizzanti (ossido di piombo) e di sostanze coloranti (cadmio, selenio, cobalto, cromo, ecc.) che rappresentano ingredienti attualmente insostituibili per questo tipo di produzione. La fase di fusione della massa vetrificabile avviene in forni a crogiolo di dimensioni variabili da 10 a 1000 kg di vetro, a temperature comprese tra 1400 e 1450 °C. E' in questa fase che si verificano i massimi livelli delle emissioni atmosferiche, mentre valori nettamente inferiori caratterizzano la fase di lavorazione e di mantenimento del vetro fuso.

La produzione del vetro artistico a Murano ebbe inizio nel 1292, quando il Doge Tiepolo, con l'intento di proteggere la città di Venezia dai frequenti incendi provocati dalle numerose fornaci, promulgò un editto che obbligò tutte le fornaci di spostarsi da Venezia a Murano, dando così impulso a quell'attività industriale che ancora caratterizza l'isola. Alla categoria dei vetrai, che si dedicavano ai vetri soffiati o cavi, si aggiunsero poi gli specchieri, i fabbricanti di lastre da specchio, ma anche quelli da finestre con la ben nota tecnica dei "rui" (rulli) legati a piombo e la categoria dei margaritieri, fabbricanti di perle o "conterie".⁹

Per quanto riguarda i microinquinanti organici, i carichi complessivi di PCDD-PCDF stimati nel 2009 restano sostanzialmente invariati rispetto al biennio precedente, a conferma della natura ubiquitaria di questo inquinante, la cui presenza nelle deposizioni in laguna sembra derivare da fonti non localizzate esclusivamente nell'area industriale di Porto Marghera. In particolare nei 3 anni, i flussi di deposizione più alti, in termini di tossicità equivalente, sono stati registrati nelle stazioni L10 di Chioggia, L5 delle Tresse e L1 di Fusina. Nel complesso si sottolinea l'assenza della TCDD (TetraCloroDibezoDiossina), il congenere più tossico. Nello specifico, per gli IPA, PCB-Dioxin Like e l'Esaclorobenzene si registra una sensibile diminuzione dei carichi in laguna.

In particolare, la stazione L5 di Trezze è caratterizzata dalle massime ricadute di diossina, esaclorobenzene e policlorobifenili. Questo risultato si spiega con la vicinanza all'area industriale e alle diverse attività produttive, fonti di emissioni atmosferiche diversificate. In particolare, le maggiori ricadute di diossina ed esaclorobenzene possono essere riconducibili, anche se non in via esclusiva, ad alcuni processi in atto all'interno dello stabilimento petrolchimico. Va segnalato che il valore particolarmente elevato di esaclorobenzene (HCB) della stazione L5 conferma l'origine industriale di questo composto, sottoprodotto della produzione degli idrocarburi clorurati.

⁸ Gli affinantanti hanno lo scopo di favorire l'eliminazione dei gas prodotti dalla decomposizione delle materie prime (prevalentemente CO₂) e contribuiscono al processo di omogeneizzazione del vetro fuso.

⁹ Si pensa che il nome conteria venisse dall'usanza di trattare le perle quasi come denaro contante, considerata la sua larga diffusione nei paesi dove la Repubblica Serenissima praticava il commercio.



**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI
MAGISTRATO ALLE ACQUE**

*Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado
e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia*
UFFICIO TECNICO ANTINQUINAMENTO

Anche per le deposizioni atmosferiche l'impronta della diossina varia a seconda della stazione di misura ed è influenzata dai processi che sono all'origine delle emissioni. Così, l'impronta della diossina rilevata nella stazione L5 prossima all'area industriale di Porto Marghera è caratterizzata dalla prevalenza dell'OCDF sugli altri congeneri. Quindi così come già visto per le acque, le impronte delle emissioni di diossina dei processi industriali che sono alla base della produzione degli idrocarburi clorurati negli scarichi dei reflui e nelle emissioni gassose sono del tutto confrontabili. Viceversa, l'impronta della diossina nelle deposizioni che ricadono su stazioni lontane dall'area industriale ad esempio L7 Palude di Cona, mostra la predominanza dell'OCDD, a conferma di una contaminazione di tipo non specifico, derivante da generici processi di combustione.

Va inoltre segnalato come la laguna di Venezia sia un ambiente altamente antropizzato e, in quanto tale, esposto a molteplici fonti emissione che producono flussi di deposizione sensibilmente maggiori rispetto ad altre zone più isolate, che non risentono di tali pressioni ambientali.

Infine, il monitoraggio delle deposizioni atmosferiche della rete SAMANET, oltre a fornire indicazioni ambientali riguardo al carico delle ricadute atmosferiche dei diversi inquinanti che contribuiscono all'inquinamento delle acque della laguna di Venezia, rappresenta un utile strumento per l'individuazione delle fonti di emissione più significative.

Bibliografia

ARPA Lombardia (2009), *“Valutazione della qualità dell'aria ambiente e del rischio sanitario associato nell'area del comune di Brescia”*.

ARPA Lombardia (2010), *“Valutazione della qualità dell'aria ambiente e del rischio sanitario associato nell'area del comune di Brescia”*.

Beccaloni E., Beccaloni M., Falleni F., Giovannangeli S., Moriconi S., Musmeci L., Ziemacki G. (2007), *“Caratterizzazione ambientale dei suoli del comune di Reggio Emilia nel contesto di attività antropiche”*. Bollettino Convegno Nazionale Suolo Ambiente Paesaggio – Imola, pp. 220-226.

Blanchard M., Teil M.-J., Guigno E., Larcher-Tiphagne K., Ollivon D., Garban B., Chevreuil M. (2007), *“Persistent toxic substance inputs to the river Seine basin (France) via atmospheric deposition and urban sludge application”*. Science of the Total Environment 375: 232-243.



**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI
MAGISTRATO ALLE ACQUE**

*Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado
e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia*
UFFICIO TECNICO ANTINQUAMENTO

Bettiol C., Collavini F., Guerzoni S., Molinaroli E., Rossini P., Zaggia L., Zonta R. (2005). *“Relative contribution of atmospheric and riverine inputs of metals, nutrients and POP's into the lagoon of Venice”*. Hydrobiologia 550:151-165.

Carrera F., Cerasuolo M., Tomasin A., Canestrelli P. (1995). *“La nebbia a Venezia nel quarantennio 1951–1990 Analisi comparata degli andamenti di visibilità, pressione, temperatura e vento”*. Rapporti e Studi vol. 12. Lettere ed Arti Istituto Veneto di Scienze; 1995. p. 235– 71.

Castro-Jiménez J., Mariani G., Eisenreich S.J., Christoph E.H., Hanke G., Canuti E., Skejo H., Umlauf G. (2008), *“Atmospheric input of POPS into lake Maggiore (Northern Italy): PCDD/F and dioxin-like PCB profiles and fluxes in the atmosphere and aquatic system”*. Chemosphere 73, S122-S130.

De Souza Pereira M., Heitmann D., Reifenhäuser W., Meire R.O., Santos L.S., Torres J.P.M., Malm O., Köener W. (2007), *“Persistent organic pollutants in atmospheric deposition and biomonitoring with Tillandsia usneoides (L.) in an industrialized area in Rio de Janeiro State, South East Brazil – Part II: PCB and PAH”*. Chemosphere 67: 1736-1745.

Di Domenico A., Turrio Baldassarri L., Ziemacki D., De Felip E., Ferri F., Iacovella M. (1997), *“Selected carcinogenic organic microcontaminants and heavy metals in Venice Lagoon”*. Organohal Comp 34: 54-60.

European Commission DG Environment (1999). UK DETR, *Compilation of EU Dioxin Exposure and Health Data – Task 1 – Review of Member State Legislation and Programmes*, AEAT/EEQC0016. 1, October.

European Commission-ELICC (2002). *Danish Dioxin Program (2006)*, AIRPARIF (2003).

Ferrari G., Tromellini E. (2007). *Un mare curabile – conoscere I veleni della laguna di Venezia per risanare e prevenire*, Venezia, Marsilio Editore pp.131.

Gocht T., Klemm O., Grathwohl P. (2007), *“Long-term atmospheric bulk deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHS) in rural areas of Southern Germany”*. Atmospheric Environment 41: 1315-1327.

Guerzoni S., Rampazzo G., Molinaroli E., Rossini P. (2005). *“Atmospheric bulk deposition to the lagoon of Venice: Part II, source apportionment analysis near industrial district of Porto Marghera, Italy”*. Environmental International 31: 975-982.



**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI
MAGISTRATO ALLE ACQUE**

*Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado
e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia*
UFFICIO TECNICO ANTINQUAMENTO

Horstmann M., McLahlan (1997). "Sampling bulk deposition of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxin and Dibenzofurans". Atmospheric Environment, 31 (18): 2977-2982.

Hovmand M.F., Vikelsøe J., Andersen H.V. (2007). "Atmospheric bulk deposition of dioxin and furans to danish background areas". Atmospheric Environment 41: 2400-2400.

Istituto Superiore della Sanità (2009), "Valutazione della qualità dell'aria ambiente e del rischio sanitario associato nell'area del comune di Brescia".

Lide D.R. (2002), "CRC handbook of chemistry and physic, 83rd edition, 2002-2003. 92Boca Raton (FL)": CRC Press.

Menichini E. (1994), "Polycyclic aromatic hydrocarbons: identity, physical and chemical properties, analytical methods". Rapporti ISTISAN 94/5.

Ministero dell'Ambiente (1999). decreto 9 febbraio 1999, Carichi massimo ammissibili complessivi di inquinanti nella laguna di Venezia, GU n.35 del 12.2.1999.

Mosello R., Marchetto A. and Tartari G.A. (1988), "Bulk and wet atmospheric deposition chemistry at Pallanza (N. Italy)". Water, Air and Soil Pollut. 42: 137-151.

Poor N., Tremblay R., Kay H., Bhethanabotla V., Swartz E., Luther M., Campbell S. (2004), "Atmospheric concentrations and dry deposition rates of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHS) for Tampa Bay, Florida, USA". Atmospheric Environment 38: 6005-6015.

Provincia Autonoma di Bolzano, Ripartizione Agenzia Provinciale per l'Ambiente (2005). Monitoraggio delle Deposizioni Atmosferiche, www.provincia.bz.it/agenzia-ambiente.

Provincia di Reggio Emilia (2004), Caratterizzazione ambientale del territorio del comune di Reggio Emilia inserita nel contesto provinciale.

Rossini P^(a)., Guerzoni S., Molinaroli E., Rampazzo G., De Lazzari A., Zancanaro A. (2005), "Atmospheric bulk deposition to the lagoon of Venice Part I. Fluxes of metals, nutrients and organic contaminants". Environmental International 31: 959-974.

Rossini P^(b)., Guerzoni S., Matteucci G., Gattolin M., Ferrari G., Raccanelli S. (2005), "Atmospheric fall-out of POPs (PCDD-Fs, PCBs, HCB, PAHs) around the industrial district of Porto Marghera, Italy". Science of the Total Environment 349: 190-200.

Rossini P., Matteucci G., Guerzoni S. (2009), "Atmospheric fall-out of metals around Murano glass-making district (Venice, Italy)". Environmental Science Pollution Research. DOI 10.1007/S11356-009-0122-8.



**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI
MAGISTRATO ALLE ACQUE**

*Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado
e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia*
UFFICIO TECNICO ANTINQUAMENTO

SAMA – Sezione Antinquinamento del Magistrato alle Acque, (2008), *“Il monitoraggio SAMANET delle deposizioni atmosferiche nella laguna di Venezia, anno 2007”*, www.magisacque.it.

Sesta Sezione della Corte Europea (1999), *Ambiente – Direttiva 76/464/CEE – Nozione di scarico – Possibilità di adozione, da parte di uno Stato membro, di una definizione più ampia della nozione di scarico figurante nella direttiva, 29 settembre*.

Tasdemir Y., Odabasi M., Vardar N., Sofuoglu A., Murphy T.J., Holsen T.M. (2004). *“Dry deposition fluxes and velocities of polychlorinated biphenyls (PCBS) associated with particles”*. Atmospheric Environment 38: 2447-2456.

Tasdemir Y., Esen F. (2004), *“Dry deposition fluxes and deposition velocities of PAHS at an urban site in Turkey”*. Atmospheric Environment 41: 1288-1301.

USEPA (2001), Office of Wetlands, Oceans and Watersheds, Office of Air Quality Planning and Standards, *“Frequently Asked Questions about Atmospheric Deposition – A Handbook for Watershed Managers”*. EPA-453/R-01-009.

Vallack H.W., Shilito D.E., (1998), *“Suggested guidelines for deposited ambient dust”*. Atmospheric Environment. Vol32, n.16:2727-2744.

Van Birgelen APJM (1998), *“Hexachlorobenzene as a possible major contributor to the dioxin activity of human milk”*. Environ Health Perspect, 106:683-688.

Van Birgelen APJM, (1999), *“Hexachlorobenzene is also a dioxin-like compound: possible impact on the TEQ”*. Organohalog Comp 44:509-12.

Van Den Berg M., Birnbaum L., Bosveld A.T., Brunstrom B., Cook P., Feeley M., Giesy J.P., Hanberg A., Hasegawa R., Kennedy S.W., Kubiak T., Larsen J.C., van Leeuwen F.X., Liem A.K., Nolt C., Peterson R.E., Poellinger L., Safe S., Schrenk D., Tillitt D., Tysklind M., Younes M., Waern F., Zacharewski T. (1998), *“Toxic equivalency factor (TEFs) for PCBs PCDDs for humans and wildlife”*. Environ Health Perspect 106:775-779.

Wenning R., Dodge D., Peck B., Shearer K., Luksemburg W., Della Sala S. (2000) *“Screening-level ecological risk assessment of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dienzofurans in sediments and aquatic biota from the Venice Lagoon, Italy”*. Chemosphere 40:1179-1187.

WHO-IPCS (1998), *“Selected Non-Heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Environmental Health Criteria 202”*. Geneva: International Programme on Chemical Safety - World Health Organization.