



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 2012

Ufficio Tecnico per l'Antinquinamento – San Polo 737 -30125- Venezia –Tel. 041794370/041794443- Fax 041794387- <http://magisacque.it>



MAGISTRATO ALLE ACQUE
O=C1C=C(Cl)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'Ufficio UTA

Alfredo Caielli

Responsabile del progetto per UTA

Moreno Dalla Palma

Responsabile scientifico

Andrea Berton*

Coordinamento

Claudio Carrer*

Servizio Qualità per UTA

Mauro Grassi

Servizio Qualità

Michela Carlon*

Collaboratori per UTA

Vittorio Roccabella

Giovanni Cedolini

Collaboratori

**Fabio Aidone*, Christian Badetti*,
Massimo Berti*, Sebastiano Bertini*,
Alessandra Carelse*, Maria
Costantino*, Luca Favaretto*, Loretta
Gallochio* e Alessandro Gurato*.**

**personale Thetis SpA in forza presso l'Ufficio Tecnico Antinquinamento del MAV*

Ufficio Tecnico per l'Antinquinamento – San Polo 737 -30125- Venezia –Tel. 041794370/041794443- Fax
041794387- <http://magisacque.it>





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
La rete di monitoraggio SAMANET	4
Attività di campionamento e misura 2012	7
Analisi dati meteorologici	8
Deposizioni di inquinanti inorganici nella laguna di Venezia	9
Andamenti temporali delle deposizioni di microinquinanti inorganici	16
Deposizioni di microinquinanti organici nella laguna di Venezia	20
Diossine e Furani (PCDD – PCDF)	21
Policlorobifenili (PCB)	22
Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA)	25
Esaclorobenzene (HCB)	26
Poli Cloro Difenil Etere (PBDE)	27
Andamenti temporali delle deposizioni di microinquinanti organici	29
Considerazioni conclusive	32
Bibliografia	33



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

La laguna di Venezia è un'area fortemente antropizzata, inserita in un contesto economico molto produttivo, soggetta a carichi inquinanti provenienti da fonti sia diffuse che puntuali. Il contributo dei fiumi del bacino scolante, gli apporti diretti della zona industriale di porto Marghera, il centro storico di Venezia, la presenza di siti altamente inquinati, le deposizioni atmosferiche costituiscono le fonti di contaminazione più rilevanti per la laguna di Venezia (MAV, 2010). Per molti anni il ruolo di quest'ultime, sul deterioramento ambientale, è stato posto in secondo piano.

Molti autori hanno evidenziato l'importante ruolo delle deposizioni atmosferiche nella dinamica di tali microinquinanti nell'ecosistema lagunare veneziano (Bettiol et al. 2005; Di Domenico et al. 1997; Guerzoni et al 2005; Rossini et al. 2005^(a,b); Wenning et al. 2000).

Il programma di monitoraggio delle deposizioni atmosferiche dell' Ufficio Antinquinamento del Magistrato alle Acque è rivolto alla caratterizzazione e alla quantificazione delle ricadute di contaminanti organici ed inorganici in laguna di Venezia.

La rete di monitoraggio SAMANET

La rete per il monitoraggio delle deposizioni atmosferiche è attiva dal 2003 e dal 2007 opera a regime con 10 stazioni (fig.1); queste si trovano all'interno della laguna di Venezia in aree di bassofondo e sono distribuite in modo da rappresentare diverse tipologie ambientali presenti in laguna: da aree fortemente influenzate dalle attività industriali ad aree urbane con diversi livelli di antropizzazione.

Le caratteristiche della rete Samanet (fig.2) per il monitoraggio delle deposizioni atmosferiche sono state ampiamente descritte nelle relazioni precedenti (consultabili nel sito www.magisacque.it) alle quali si rimanda per maggiori dettagli.



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

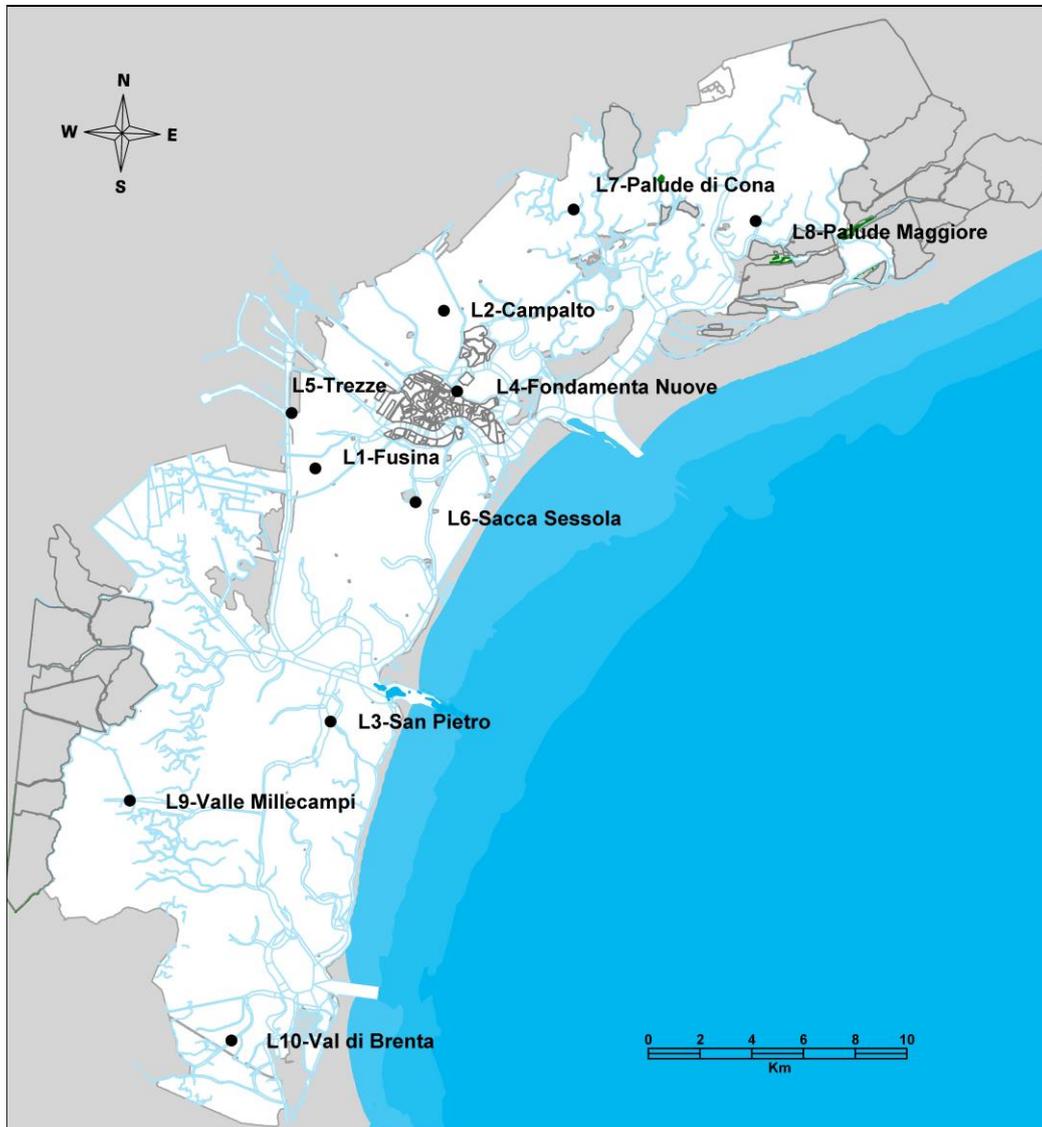


Figura 1. Dislocazione delle stazioni della rete SAMANET di monitoraggio deposizioni atmosferiche in laguna di Venezia.



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 ANTINQUINAMENTO



Figura 2. La stazione Ve-6 a Saccasessola 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 ANTINQUINAMENTO

Attività di campionamento e misura 2012

Nel 2012 sono state effettuate cinque campagne di monitoraggio ordinarie nelle dieci stazioni della rete ed un intervento straordinario per sostituire il deposimetro in L2, relativo alla raccolta dei microinquinanti inorganici, pesantemente contaminato da guano. In tabella 1 sono riportate le date di inizio e fine delle attività. La raccolta dei contenitori a fine campagna ed il posizionamento di quelli puliti per la campagna successiva richiede, generalmente, un paio di giorni.

Tabella 1- Campagne di misura nel 2012

	INIZIO	FINE	GIORNI DI RACCOLTA
1	09 feb	05 apr	55
2	05 apr	20 giu	76
3	20 giu	27 ago	66
4	27 ago	13 nov	77
5	13 nov	24 gen	72
Int. straord. L2	5 mar	5 apr	31

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. Quest'anno per problemi legati all'attività dei laboratori e dell'Ufficio Tecnico per l'Antinquinamento è stato possibile effettuare solo cinque cicli di misura.

Non tutti i campioni raccolti vengono sottoposti al processo analitico, in quanto alcuni risultano contaminati, principalmente dalle deiezioni degli uccelli marini; altri sono invalidati per perdita



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

accidentale di parte dei sistemi di raccolta. Nel corso del 2012 cinque campioni, appartenenti alla frazione degli inorganici, su un totale di 100 campioni raccolti sono stati ritenuti non idonei all'analisi.

Analisi dati meteorologici

Per l'analisi dei principali parametri meteorologici sono stati utilizzati i dati raccolti dalla rete mareografica della laguna di Venezia dell'ISPRA che è costituita da 52 stazioni meteo-mareografiche distribuite all'interno del bacino lagunare e lungo il litorale Nord-Adriatico (<http://www.venezia.isprambiente.it>)

In accordo con le condizioni tipiche dell'area (Carrera *et al*, 1995), durante il periodo di studio, la provenienza prevalente del vento era dai quadranti nord-orientali e secondariamente da quelli sud-orientali. Le classi di vento più frequenti sono quelle comprese tra lo zero ed i quattro m/s. In figura 3 è riportata la rosa dei venti registrata nel corso dell'anno dalla stazione di Lido sud, posta in prossimità della testa del molo Sud della bocca di porto del Lido.

I tempi di esposizione dei deposimetri sono sempre molto lunghi ed i fenomeni di deposizione non sono direttamente correlabili alla condizione anemometriche se non in un'ottica generale.



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

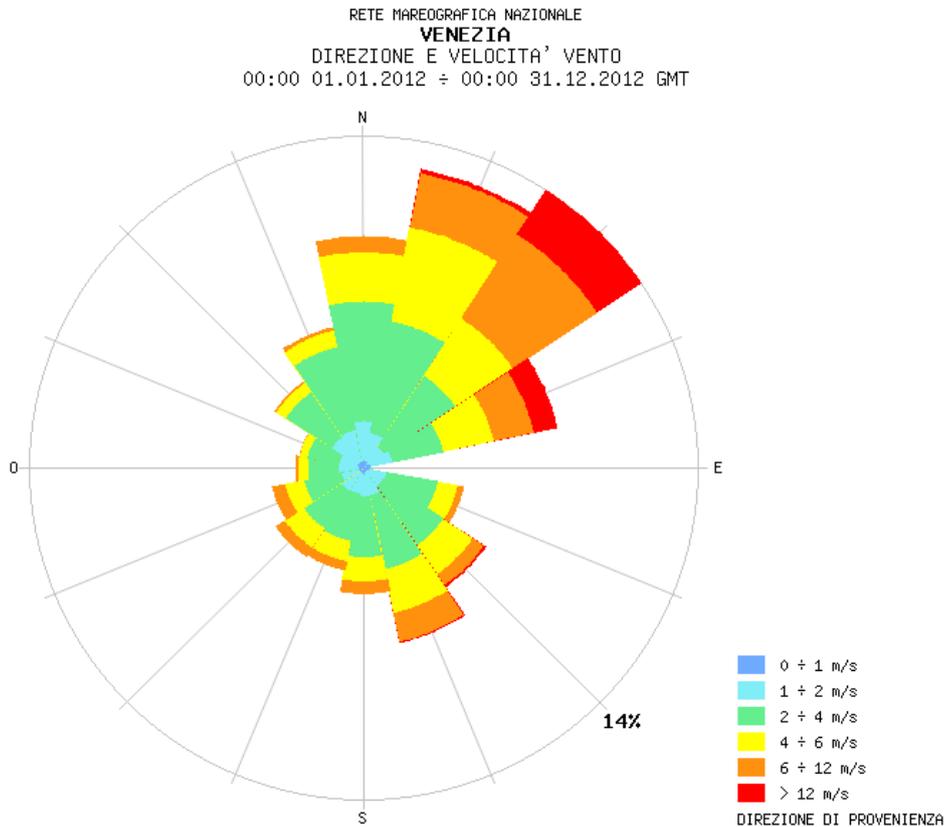


Figura 3. Rosa dei venti dominanti in laguna di Venezia nel 2011, stazione Lido Sud (dati ISPRA).

Deposizioni di inquinanti inorganici nella laguna di Venezia

Il flusso di deposizione giornaliero medio ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{giorno}$) è la media dei flussi giornalieri rilevati nelle singole campagne di misura. Per convenzione in questo rapporto tutte le determinazioni analitiche inferiori al limite di rilevabilità del metodo sono state poste uguali a zero e di conseguenza il flusso calcolato è nullo.

I grafici seguenti rappresentano la distribuzione spaziale dei flussi medi giornalieri del 2012 e posti a confronto con la media dei flussi medi giornalieri stimati negli anni precedenti (figg.5-16).



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 ANTINQUINAMENTO

Anche quest'anno si conferma quanto già evidenziato negli anni precedenti. In base alla distribuzione quali-quantitativa dei flussi è possibile individuare due tipologie:

- “Centro Storico” caratterizzata da arsenico, antimonio, piombo e cadmio che definiremo,
- “Industriale”, con alti flussi di zinco, ferro, vanadio, manganese, nichel e cromo.

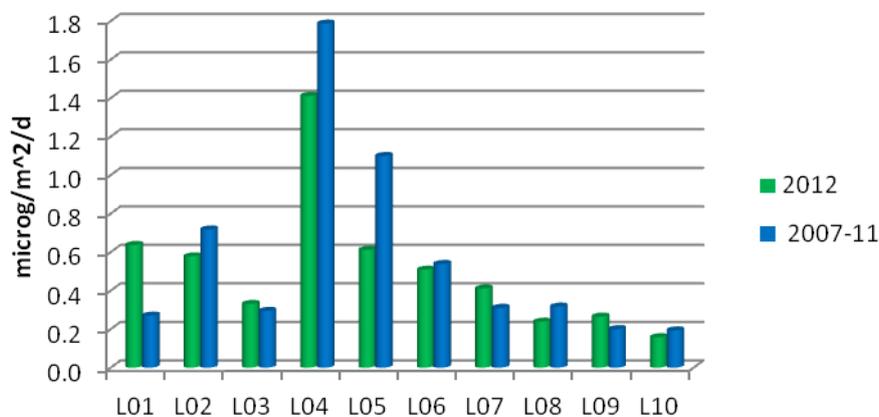
Alla prima tipologia appartengono la stazione di Venezia L4 e secondariamente da quella di Campalto L2 . Dove è possibile individuare , quale fonte di emissione , l'industri del vetro artistico di Murano

Alla seconda appartengono le stazioni L5 e L1 poste nell'area industriale di porto Marghera.

Le rimanenti stazioni hanno flussi di ricaduta più bassi e sostanzialmente confrontabili.

Tra tutti gli analiti il ferro è l'elemento più abbondante. Tale elemento è tipico della crosta terrestre e si trova abbondante nelle argille e nei sedimenti che costituiscono la laguna di Venezia. Solo per le stazioni L5 e L1 oltre al contributo terrigeno si può ipotizzare un contributo dalle attività industriali, dato che tutte le altre stazioni mostrano flussi di deposizione confrontabili.

Arsenico





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 5. Tassi medi giornalieri di deposizione di Arsenico nelle stazioni della rete SAMANET

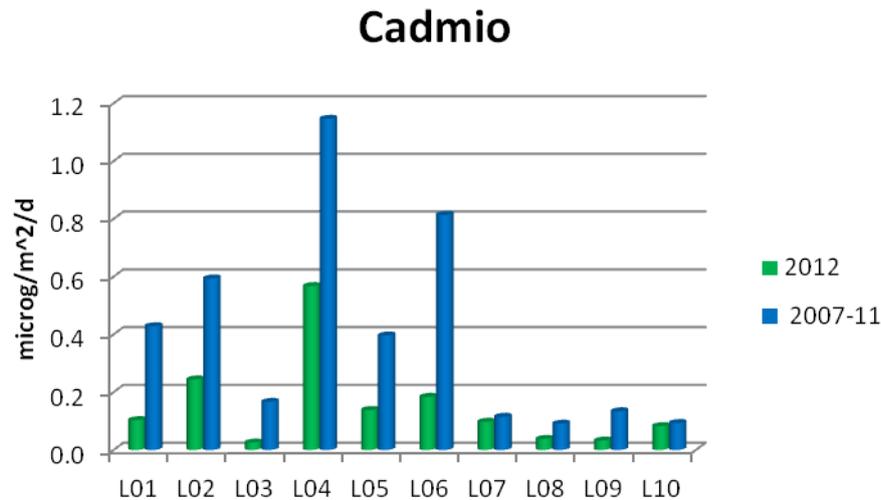


Figura 6. Tassi medi giornalieri di deposizione di Cadmio nelle stazioni della rete SAMANET.

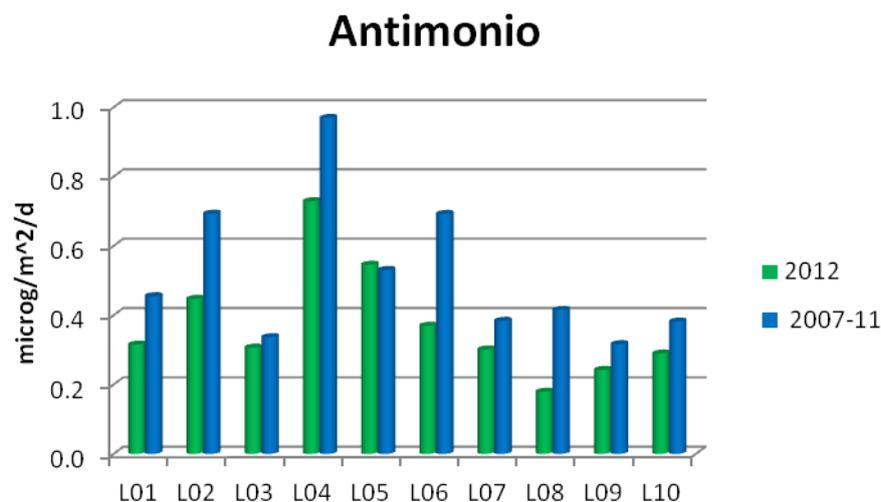


Figura 7. Tassi medi giornalieri di deposizione di Antimonio nelle stazioni della rete SAMANET



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

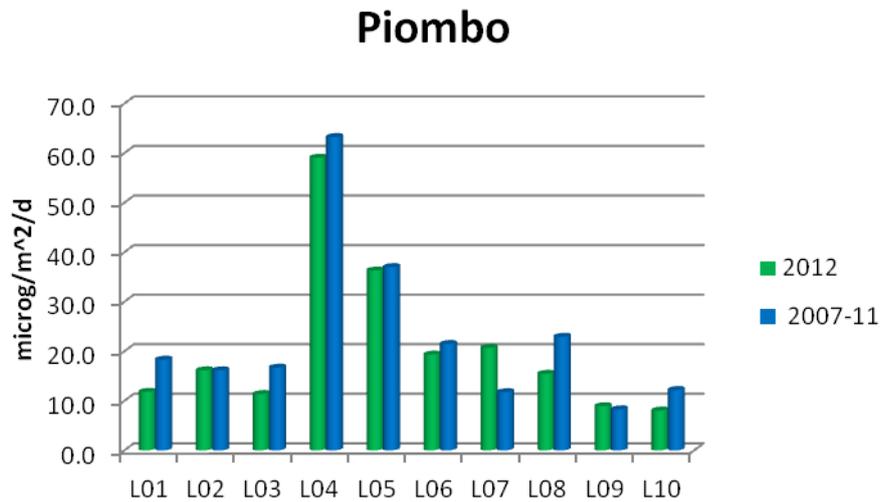


Figura 8. Tassi medi giornalieri di deposizione di Piombo nelle stazioni della rete SAMANET

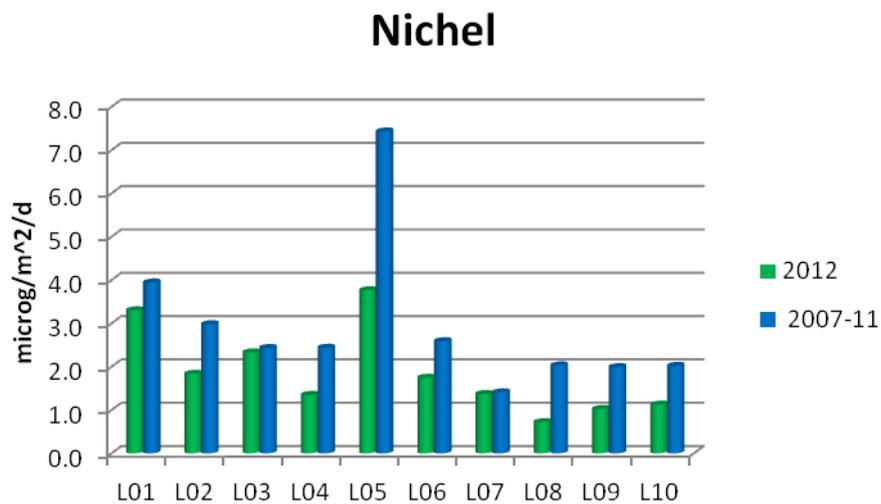


Figura 9. Tassi medi giornalieri di deposizione di Nichel nelle stazioni della rete SAMANET



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

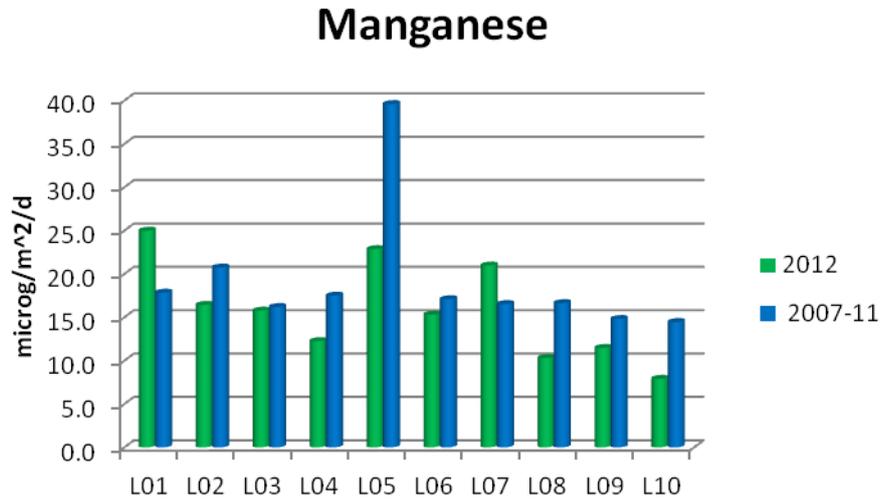


Figura 10. Tassi medi giornalieri di deposizione di Manganese nelle stazioni della rete SAMANET

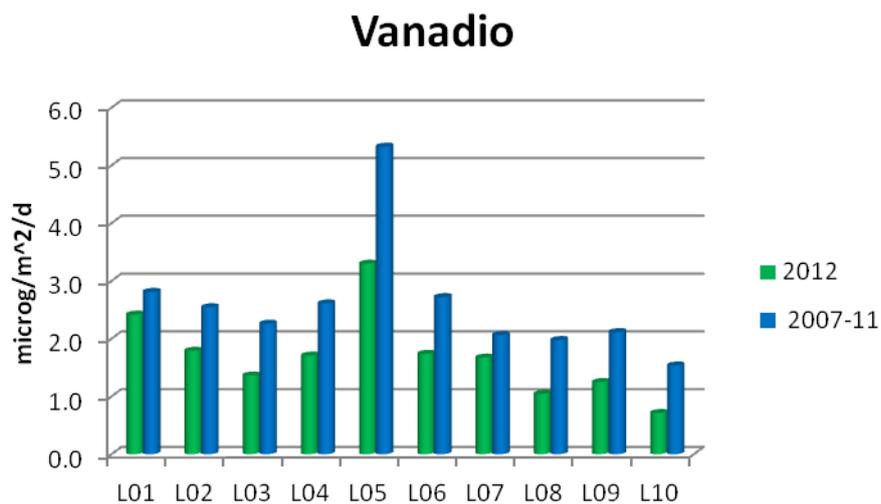


Figura 11. Tassi medi giornalieri di deposizione di Vanadio nelle stazioni della rete SAMANET



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 ANTINQUAMENTO

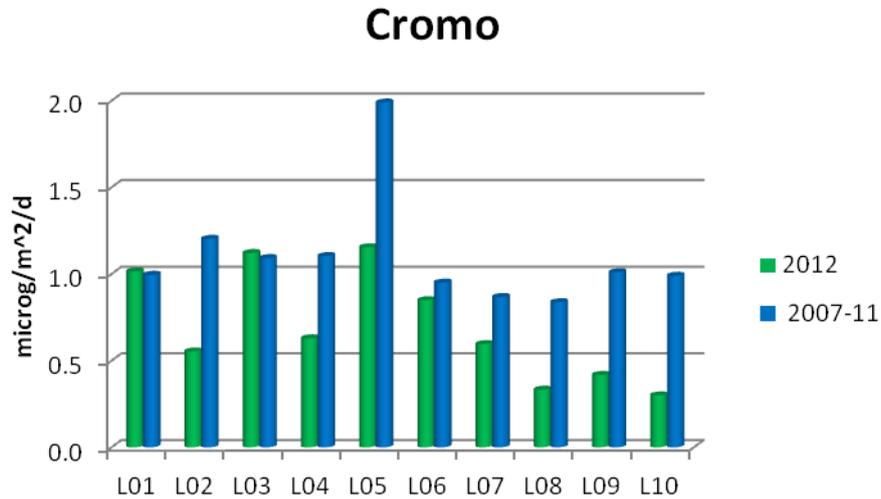


Figura 12. Tassi medi giornalieri di deposizione di Cromo nelle stazioni della rete SAMANET

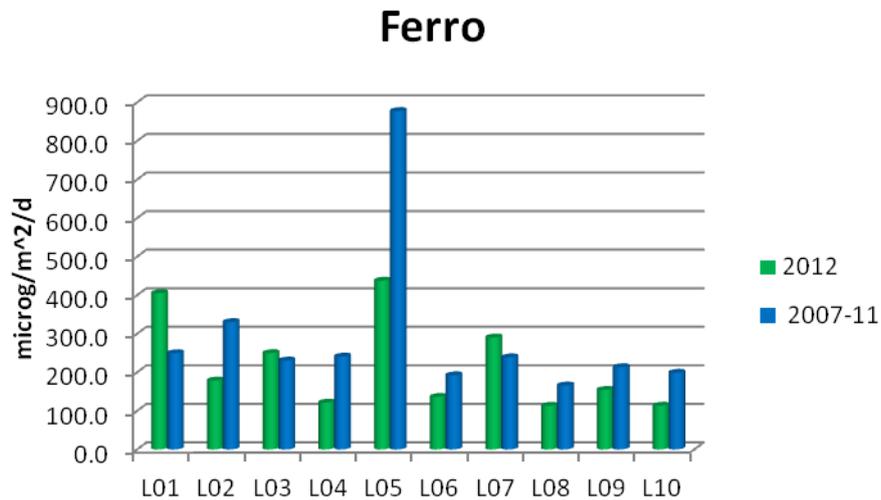


Figura 13. Tassi medi giornalieri di deposizione di Ferro nelle stazioni della rete SAMANET



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 ANTINQUINAMENTO

Mercurio

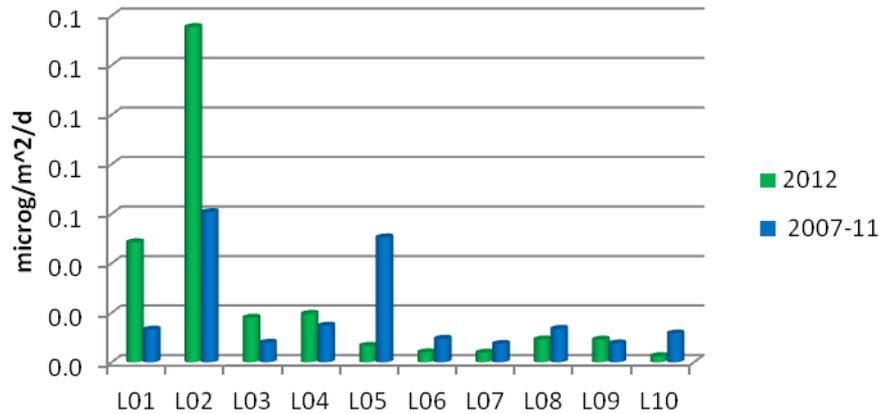


Figura 14. Tassi medi giornalieri di deposizione di Mercurio nelle stazioni della rete SAMANET

Rame

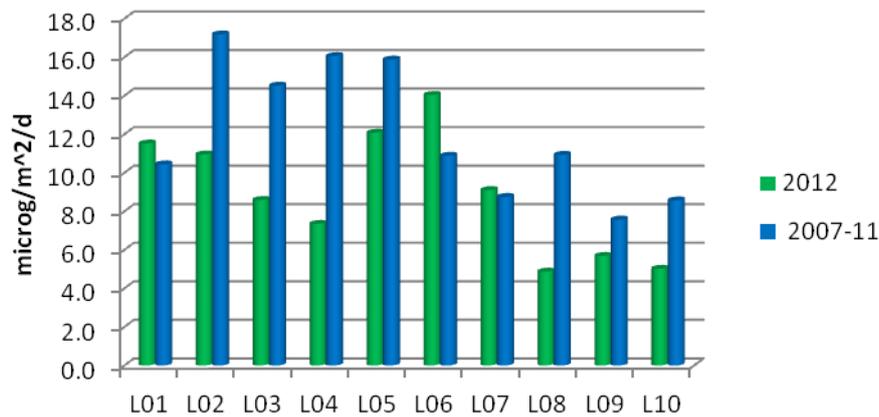


Figura 15. Tassi medi giornalieri di deposizione di Rame nelle stazioni della rete SAMANET



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

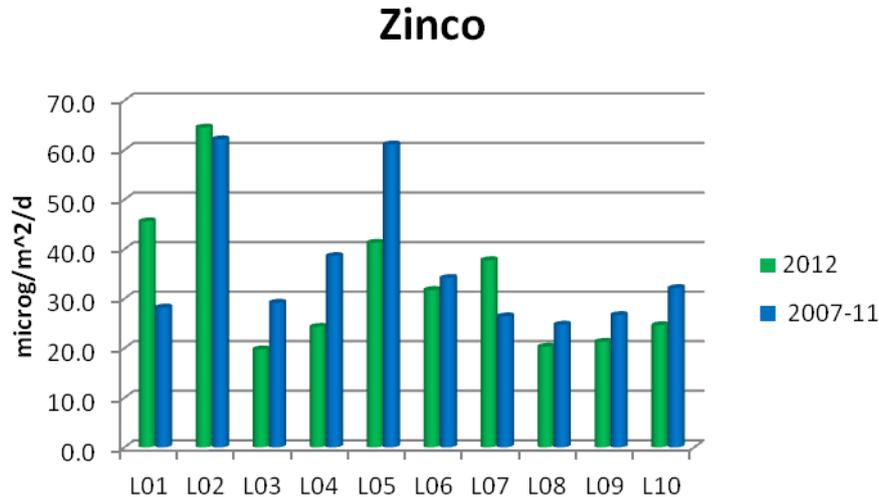


Figura 16. Tassi medi giornalieri di deposizione di Zinco nelle stazioni della rete SAMANET

Andamenti temporali delle deposizioni di microinquinanti inorganici

Al fine di verificare la presenza di un trend nella distribuzione temporale dei flussi medi di ricaduta in laguna è stata effettuata un'analisi per adattare la serie storica dei dati ad alcune delle più comuni leggi di regressione (Ferla M., Cordella M., Michielli L., 2006). La significatività della relazione di regressione è stata verificata mediante un t-test di ipotesi. Prima di sottoporre i dati all'analisi di regressione lineare, questi sono stati verificati utilizzando grafici box plot in modo da individuare i valori outlier ed escluderli dal calcolo dei valori medi.

In tabella 2 sono riportati i risultati dell'analisi dai quali risulta che c'è una riduzione statisticamente significativa dei tassi di ricaduta di Antimonio, Piombo, Nichel, Manganese e Cromo (Figg.17-21).



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

Tabella 2- Coefficienti della retta di regressione lineare $y = ax+b$, t e $t_{\alpha(0.05, n-2)}$. In grassetto sono riportate rette di regressione lineare risultate statisticamente significative.

	a	b	t	$t_{\alpha(0.05, n-2)}$
As	-0.04	72.06	-1.02	2.78
Hg	0.00	6.01	-0.96	2.78
Cd	-0.10	208.90	-2.12	2.78
Sb	-0.06	116.78	-4.31	2.78
Pb	-1.95	3941.20	-3.05	2.78
Ni	-0.53	1062.38	-3.07	2.78
Mn	-1.27	2576.95	-2.80	2.78
V	-0.20	401.44	-2.40	2.78
Cr	-0.13	269.91	-3.33	2.78
Cu	-0.52	1056.60	-2.07	2.78
Fe	-15.25	30851.84	-1.60	2.78
Zn	-0.16	342.31	-0.19	2.78



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

Antimonio

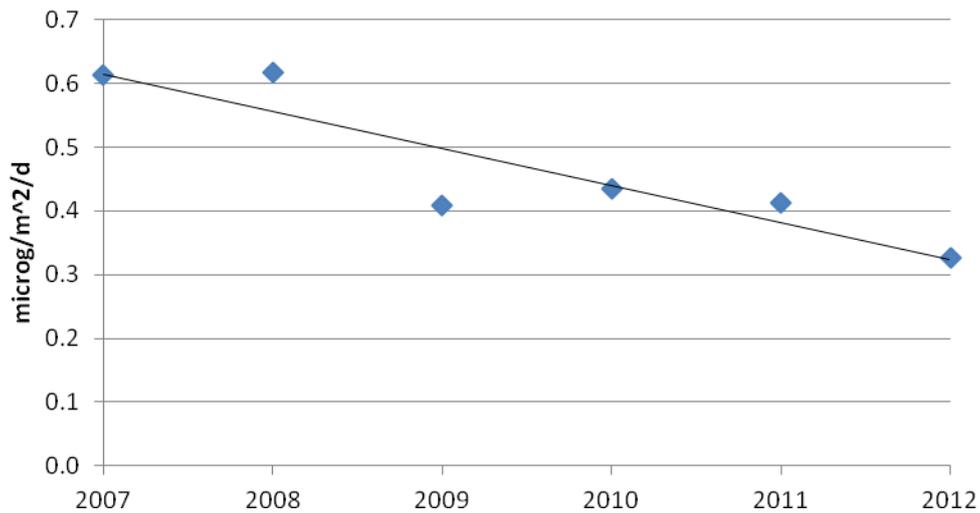


Figura 17. Media annuale e linea di tendenza dei tassi di ricaduta di Antimonio in laguna di Venezia

Piombo

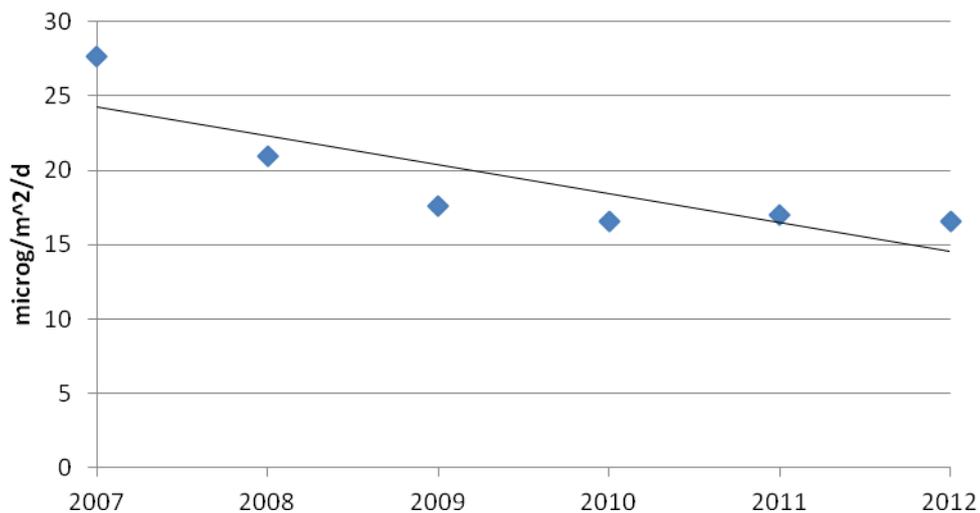


Figura 18. Media annuale e linea di tendenza dei tassi di ricaduta di Piombo in laguna di Venezia



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

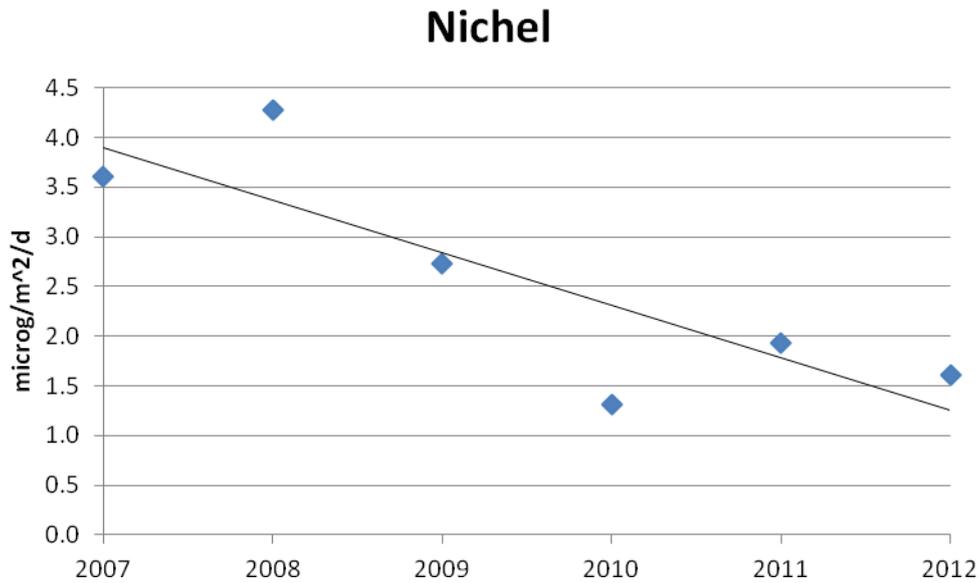


Figura 19. Media annuale e linea di tendenza dei tassi di ricaduta di Nichel in laguna di Venezia

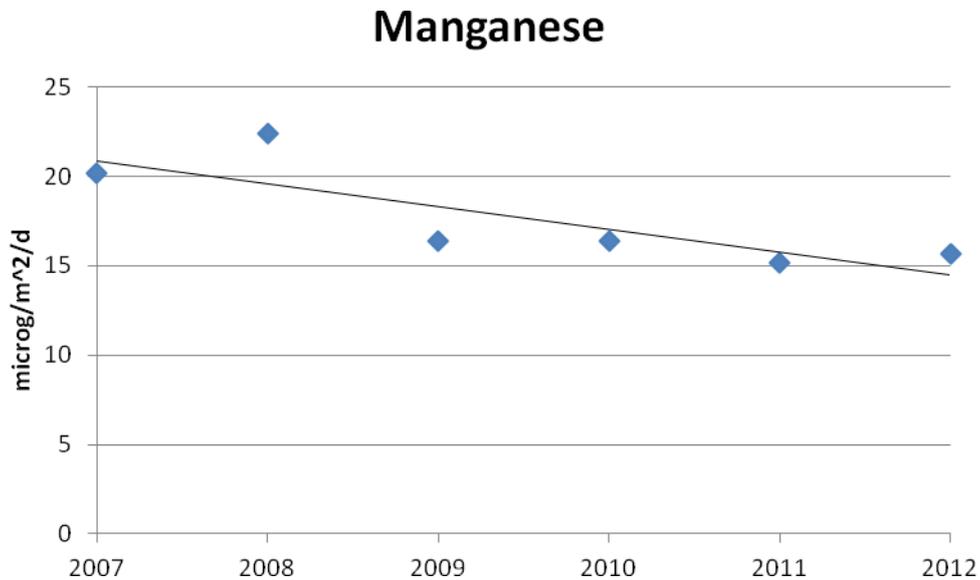


Figura 20. Media annuale e linea di tendenza dei tassi di ricaduta di Manganese in laguna di Venezia



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 ANTINQUINAMENTO

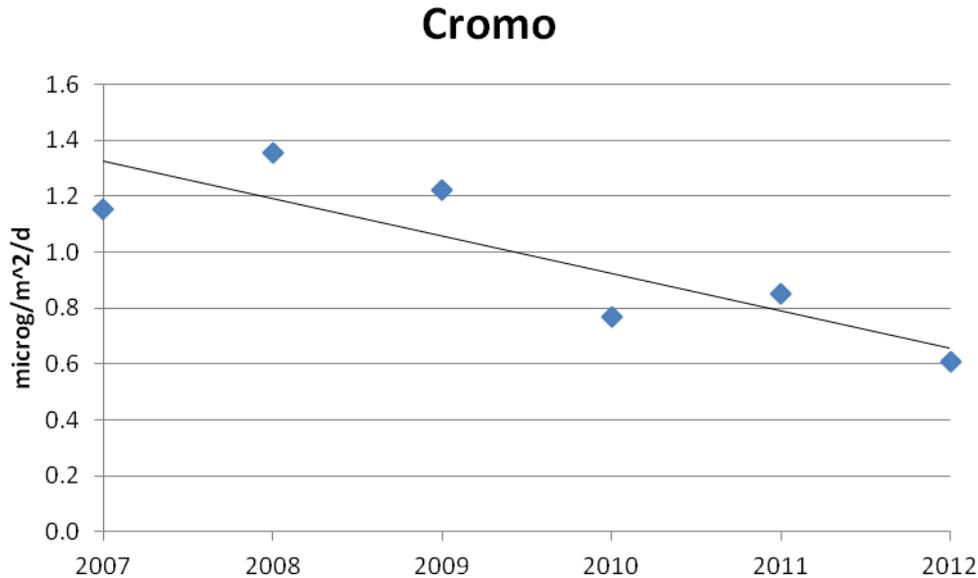


Figura 21. Media annuale e linea di tendenza dei tassi di ricaduta di Cromo in laguna di Venezia

Deposizioni di microinquinanti organici nella laguna di Venezia

Il programma di monitoraggio delle deposizioni dei microinquinanti organici prevede l'analisi di 79 composti, raggruppati in cinque famiglie:

- Diossine e furani (PCDD-PCDF);
- Policlorobifenili (PCB);
- Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA);
- Poli Bromo Difenil Etere (PBDE);
- Esaclorobenzene.

I flussi medi giornalieri di deposizione dei diversi microinquinanti organici sono stati calcolati come media dei flussi stimati durante le diverse campagne sperimentali. Nel caso in cui il dato

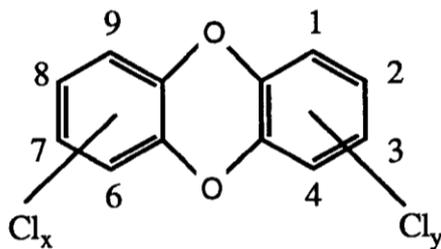


MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI
MAGISTRATO ALLE ACQUE
Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado
e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia
UFFICIO TECNICO ANTINQUINAMENTO

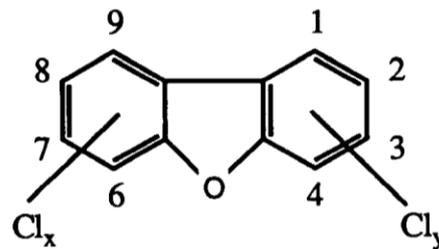
analitico fosse inferiore al limite di rilevabilità del metodo il flusso calcolato per convenzione è stato posto a zero.

Diossine e Furani (PCDD – PCDF)

Le policloro dibenzo-*p*-diossine (PCDD) ed i policloro dibenzofurani (PCDF) sono contaminanti ambientali rilevabili in ogni comparto dell'ecosistema. A differenza di altri contaminanti quali i policlorobifenili (PCB) o i pesticidi organo clorurati come il DDT. Le diossine non sono prodotti di sintesi, ma si formano come sottoprodotti quando le sostanze organiche vengono a contatto con atomi di cloro a temperature elevate. A parte le esposizioni professionali o accidentali, la principale via di contaminazione da diossine per l'uomo risulta essere la dieta e dato che queste molecole sono molto stabili e persistenti nell'ambiente danno fenomeni di bioaccumulo.



Policlorodibenzo-*p*-diossine
PCDD



Policlorodibenzofurani
PCDF

I flussi medi di ricaduta, espressi in WHO-TEF, di diossine del 2012 risultano comparabili o inferiori alle medie degli anni precedenti.



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

PCDD/F in WHO-TE

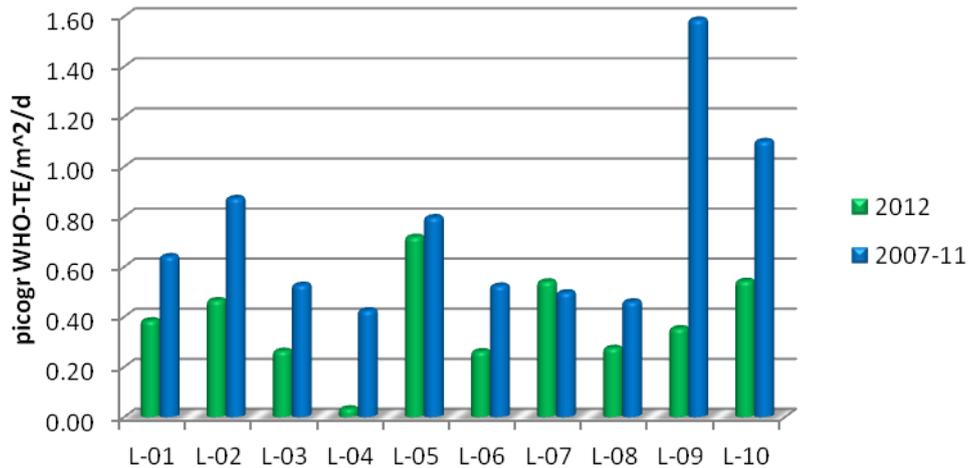
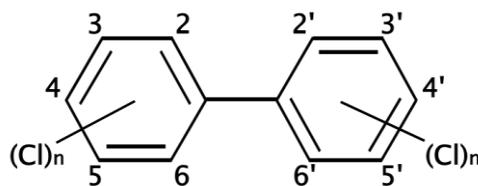


Figura 22. Flussi medi giornalieri di deposizione di PCDD-PCDF nelle diverse stazioni della rete SAMANET

Policlorobifenili (PCB)

I PCB sono una famiglia di composti chimicamente molto stabili, utilizzati in numerosi processi industriali, 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.





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 persistenza nell'ambiente e la tossicità dei PCB dipendono non solo dal numero, ma anche dalla posizione degli atomi di cloro. Il programma di monitoraggio dell'Ufficio Tecnico Antinquinamento del Magistrato prevede la determinazione di 28 congeneri:

- 12 PCB-DL previsti dal WHO, molto importanti dal punto di vista ecotossicologico e per la reale stima della tossicità di un campione, benché rappresentino solo il 10% del PCB totali
- 18 PCB-NDL proposti dall'Istituto Superiore di Sanità (28, 52, 95, 101, 99, 110, 151, 149, 118, 146, 153, 105, 138, 187, 183, 177, 180, 170).

In figura 23 sono riportati i flussi medi di deposizione medi di PCB-DL, espressi in tossicità equivalente, che risultano mediamente inferiori a quelli degli anni precedenti.

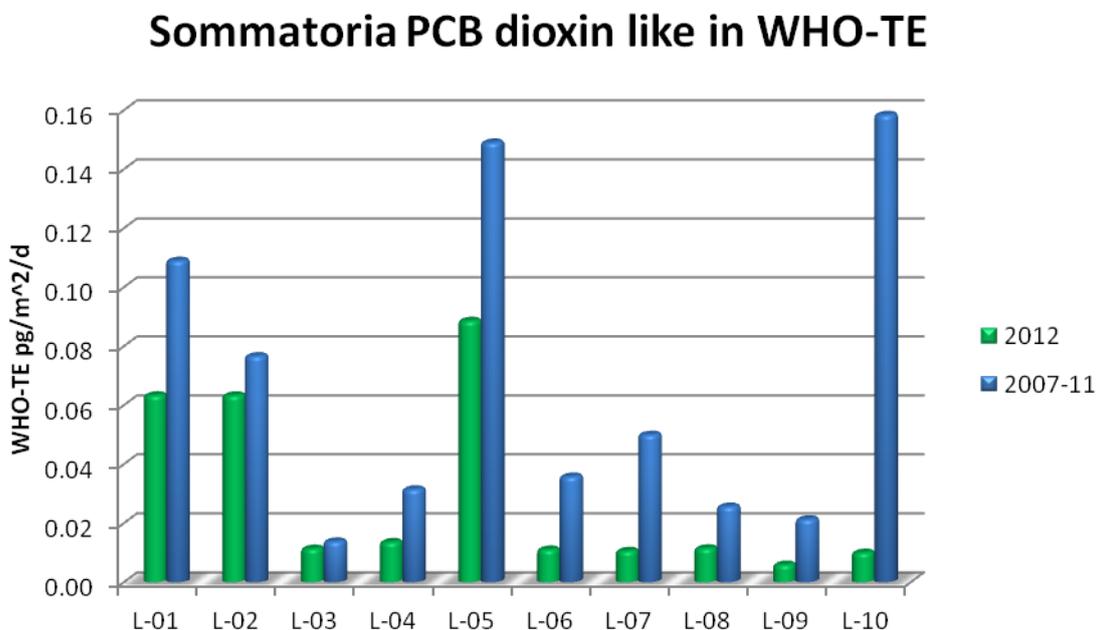


Figura 23. Flussi medi giornalieri di deposizione di PCB-DL nelle diverse stazioni della rete SAMANET



**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*

Lo stesso vale anche per la sommatoria dei PCB no dioxin like, ad eccezione della stazione di Palude Maggiore L8; tale aumento è dovuto ai flussi registrati durante i primi due cicli di misura che risultano circa tre volte superiori ai quelli misurati nelle restanti campagne del 2012.

Sommatoria PCB no dioxin like

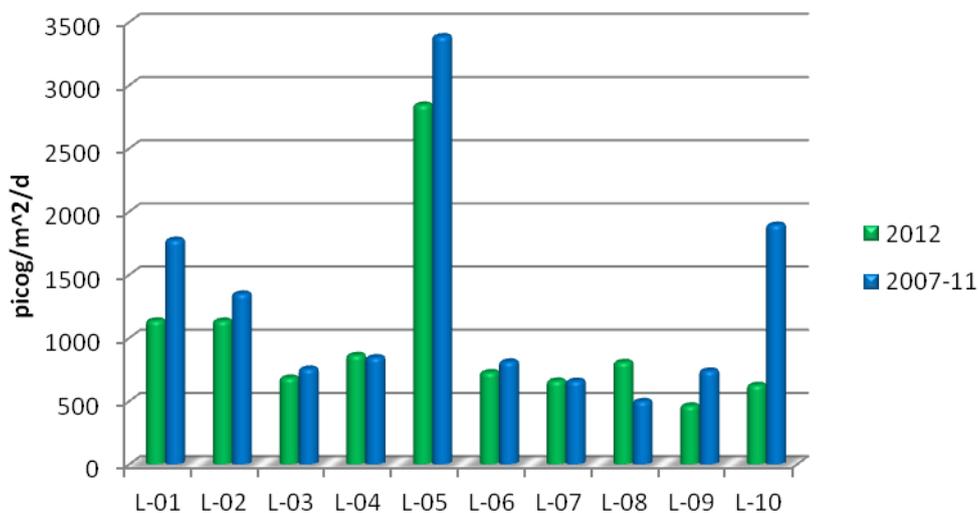


Figura 24. Tasso medio giornaliero di deposizione di PCB no Dioxin-like nelle diverse stazioni della rete SAMANET

Storicamente l'approccio allo studio dei PCB no dioxin-like è sempre stato quello di trattare le diverse miscele di PCB come sommatoria totale, tuttavia nel corso degli anni è stato evidenziato che il destino dei diversi congeneri può cambiare significativamente nell'ambiente. Quindi i diversi congeneri possono presentare profili diversi nei tessuti dei sistemi biologici ed esser significativamente diversi da quelli rilevati nell'ambiente o nella miscela commerciale di origine. Come risultato la comunità scientifica conviene sul fatto che la stima dei rischi ecologici basati sulla sommatoria dei PCB non caratterizzi in maniera adeguata il rischio stesso (WHO,2001).



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

Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA)

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). Gli IPA con maggior numero di anelli condensati sono riconosciuti dalla Commissione Consultiva Tossicologica Nazionale (CCTN) e l'IARC come sostanze "sicuramente" cancerogene 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 18 composti di seguito riportati.

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

Gli IPA si formano durante la combustione incompleta o la pirolisi di materiale organico e date le numerose e diffuse fonti di emissione, sono da considerarsi ubiquitari.

La quantità di IPA nel 2012 risulta comparabile ed in alcune stazioni superiore al flusso medio di ricaduta del periodo 2007-11 (fig 25).



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

Sommatoria IPA

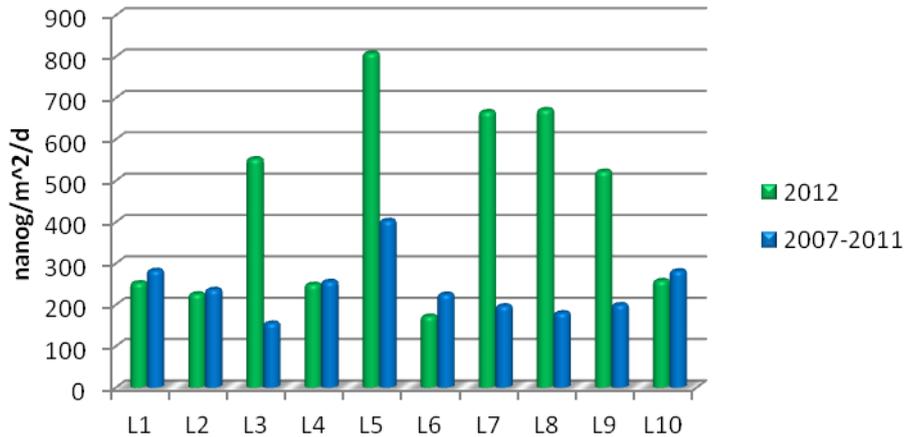


Figura 25. Tassi medi giornalieri di deposizione degli idrocarburi policiclici aromatici nelle diverse stazioni della rete SAMANET

Esaclorobenzene (HCB)

L'esaclorobenzene è uno dei principali sottoprodotti nei processi di produzione degli idrocarburi clorurati ancora presenti a Porto Marghera. La stazione L5 di Tresse in piena area industriale si conferma esser quella con i flussi più alti, benché quest'anno il dato relativo risulti inferiore al valore medio degli anni precedenti. Altre stazioni come L2, L4 L7, L8, L9 mostrano un lieve incremento ed i flussi sono anche superiori a quelli di L1 (Fusina) stazione posta in prossimità dell'area industriale di Porto Marghera (fig. 26)



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

Esaclorobenzene

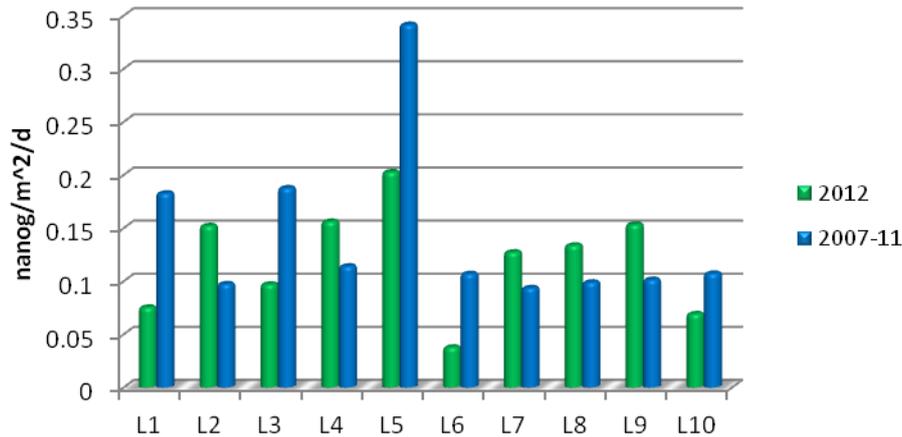


Figura 26. Tassi medio giornaliero di deposizione dell'Esaclorobenzene nelle diverse stazioni della rete SAMANET

Poli Cloro Difetil 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.

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 la pericolosità già in concentrazioni estremamente basse. Inoltre possono anch'essi dare origine a fenomeni di bioaccumulo.

Dal 2009 i poli-bromo difenileteri sono entrati a far parte del programma di monitoraggio delle deposizioni atmosferiche della sezione Antinquinamento del Magistrato alle Acque di Venezia. Le stazioni prossime alle aree industriali (L1, L5) o urbane (L2, L4, L6 ed L10) mostrano tassi di



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

ricaduta maggiori le altre stazioni presentano invece flussi più bassi e confrontabili tra loro (fig.27).

In tutti i casi i tassi di ricaduta sono inferiori ai precedenti.

La miscela di PBDE che ricade in laguna è costituita prevalentemente da decabromo difenilettere (BDE209). Quest'ultimo a partire dal 2008 è stato bandito all'uso da parte della corte di giustizia europea in risposta agli studi che dimostrano che questo congenere può dare fenomeni di bioaccumulo in vari organismi, subire processi di debromurazione dando origine a congeneri più biodisponibili, persistenti e tossici (Stapleton et al., 2004; Kierkegaard et al., 2007; Van den Steen et al., 2007; Segev et al., 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 ANTINQUINAMENTO

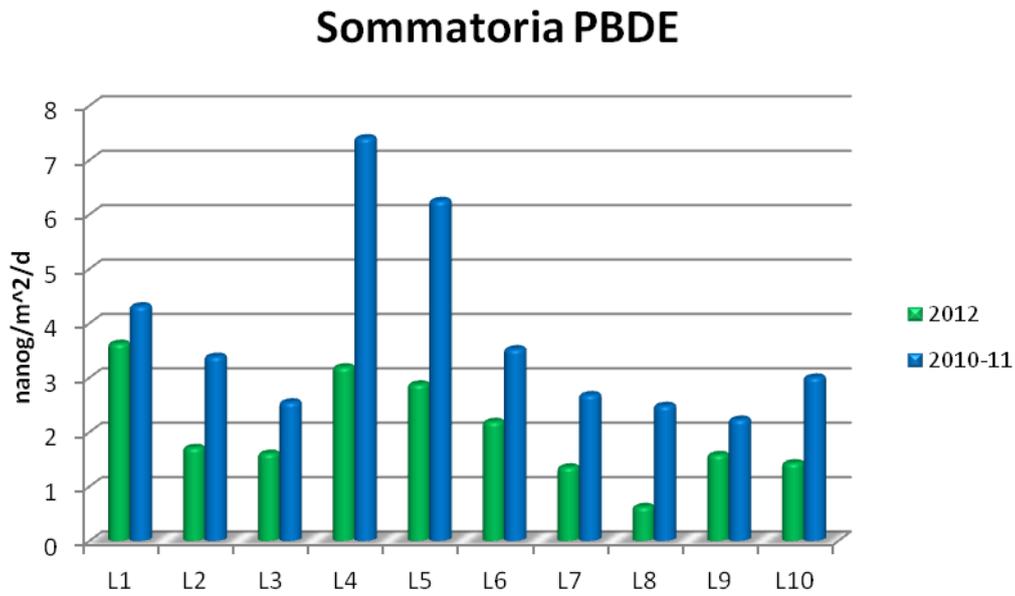


Figura 27. Tassi giornalieri di deposizione della sommatoria di Poli Bromo Difetil Etere nelle diverse stazioni della rete SAMANET

Andamenti temporali delle deposizioni di microinquinanti organici

Come per i metalli è stato verificato se è presente una tendenza statisticamente significativa negli andamenti temporali dei flussi medi annui di deposizione in laguna.

Dall'analisi delle regressioni lineari dei dati medi si conferma quanto già evidenziato nella relazione precedente: è evidente una diminuzione significativa dei tassi di ricaduta di PCDD/F (fig.28) ed esaclorobenzene (fig.29). In particolare per l'esaclorobenzene incremento dei flussi registrato nel 2012 in alcune stazioni, rientra nella variabilità internannuale (fig.30). Per PCBdioxin-like, PCB no dioxin like e IPA non si evidenzia nessuna tendenza statisticamente significativa (Tab.3).



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

Sommatoria PCDD/F WHO-TE

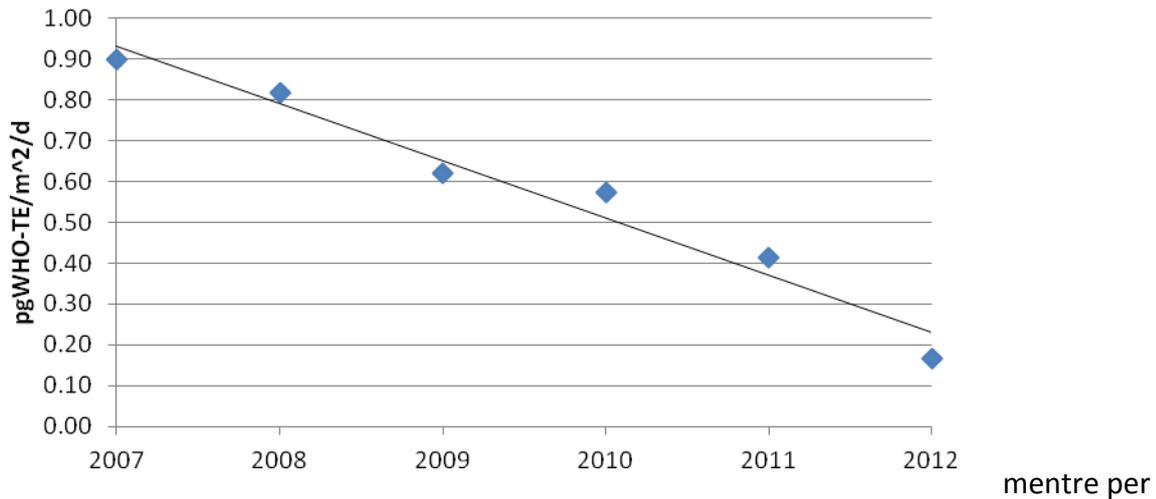


Figura 28. Media annuale e linea di tendenza dei tassi di ricaduta di diossine in laguna di Venezia

Esaclorobenzene

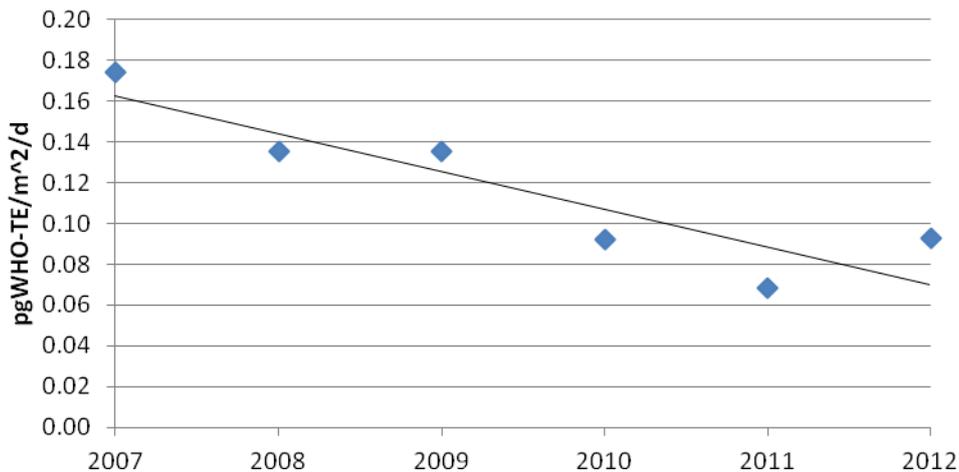


Figura 29. Media annuale e linea di tendenza dei tassi di ricaduta di esaclorobenzene in laguna di Venezia



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 ANTINQUINAMENTO

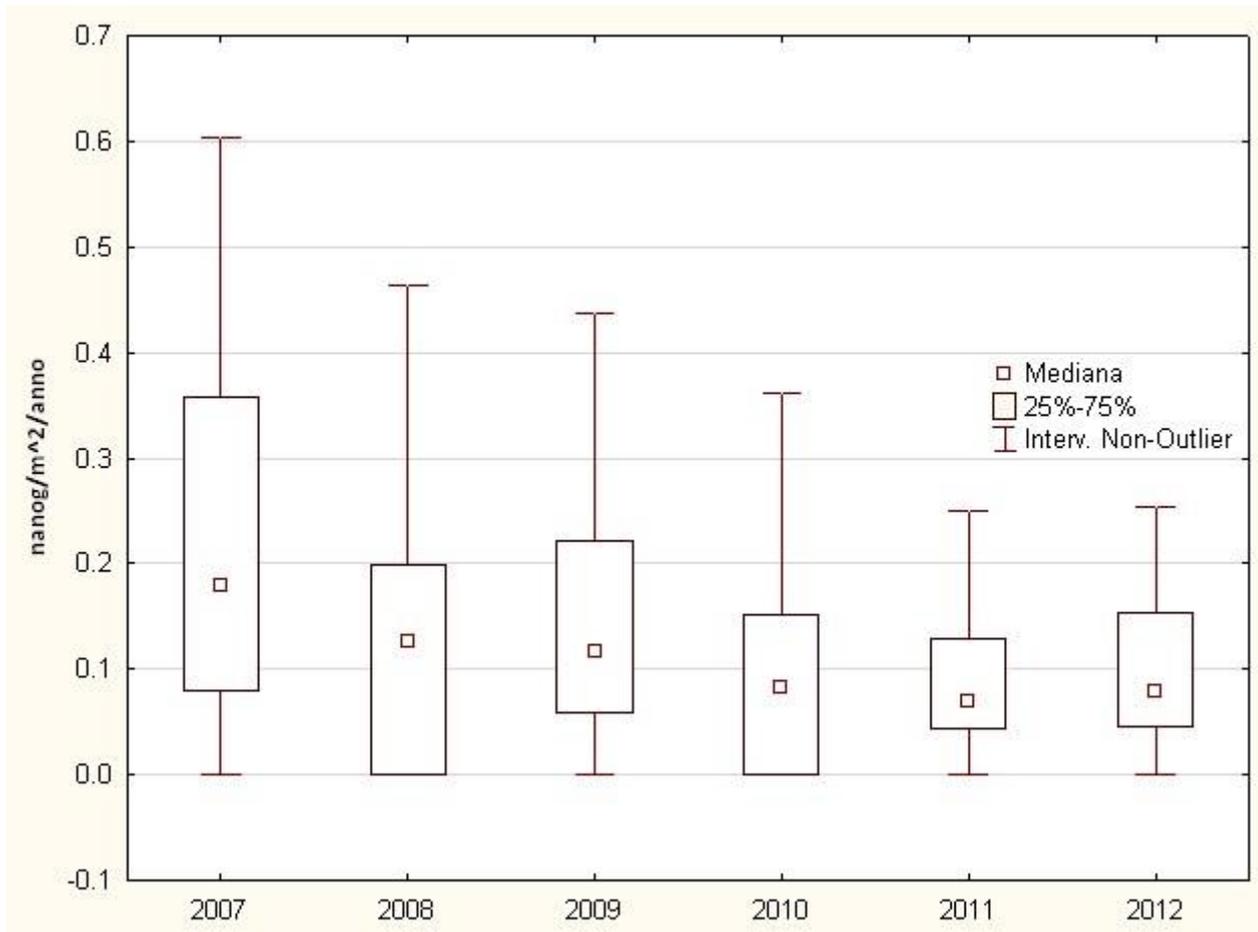


Figura 30. Box-plot dei tassi di ricaduta di esaclorobenzene in laguna di Venezia

Tabella 3- Coefficienti della retta di regressione lineare $y = ax+b$, t e t_{α} . In grassetto sono riportate rette di regressione lineare risultate statisticamente significative.

	a	b	t	$t_{\alpha} (0.05, n-2)$
PCDD/F	-0.140	282.75	-10.44	2.78
HCB	-0.019	37.46	-4.09	2.78
PCB-dl	-0.006	12.0	-1.52	2.78
PCB no-dl	-364.4	733727	-2.05	2.78
IPA	-37.5	75710	-2.41	2.78



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

Considerazioni conclusive

I risultati del monitoraggio SAMANET 2012 delle deposizioni atmosferiche in laguna di Venezia evidenziano una diminuzione significativa dei flussi di: Antimonio, Piombo, Nichel, Manganese e Cromo. Per tutto il resto si conferma quanto già nelle relazioni precedenti. Ovvero è possibile definire delle impronte sito specifiche:

- *“Centro Storico”* che interessa principalmente L4 e L2 caratterizzato da flussi maggiori di arsenico, antimonio, piombo e cadmio.
- *“Industriale”* tipico delle stazioni L1 e L5 con ricadute maggiori di zinco, ferro, vanadio, manganese, nichel e cromo.

La composizione dei flussi in tutte le altre stazioni non mostra elementi caratterizzanti ed anche da un punto di vista quantitativo i flussi sono confrontabili.

Per i microinquinanti organici le diossine e furani confermano la loro natura ubiquitaria e la presenza nelle deposizioni in laguna sembra derivare da fonti diffuse. Lo stesso in linea generale vale anche per IPA, PCB-Dioxin Like e l'Esaclorobenzene non identificando più l'area industriale di Porto Marghera la principale fonte di POP's.

Da sottolineare la conferma della significativa diminuzione dei flussi di PCDD/F ed esaclorobenzene.



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

Bibliografia

1. 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
2. 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.
3. 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.
4. Ferla M., Cordella M., Michielli L. (2006). *Rapporto APAT 69/2006. Aggiornamento sulle osservazioni dei livelli di mare nella laguna di Venezia.*
5. 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 (2005) 975-982.
6. Kierkegaard A, Asplund L, De Wit CA, McLachlan MS, Thomas GO, Sweetman AJ, et al. Fate of higher brominated PBDEs in lactating cows. *Environ Sci Technol* 2007;41:417–23.
7. Lide D.R. (2002), *“CRC handbook of chemistry and physic, 83rd edition, 2002-2003. 92Boca Raton (FL)”*: CRC Press.
8. Menichini E. (1994), *“Polycyclic aromatic hydrocarbons: identity, physical and chemical properties, analytical methods”*. *Rapporti ISTISAN* 94/5.
9. 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 (2005) 959-974.
10. Rossini P^(b)., Guerzoni S., Matteucci G., Gattolin M., Ferrari G., Raccanelli S., *“Atmospheric fall-out of POPs (PCDD-Fs, PCBs, HCB, PAHs) around the industrial district of Porto Marghera, Italy”*, *Science of the Total Environment* 349 (2005) 190-200.



**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

11. Rossini P., Matteucci G., Guerzoni S., “*Atmospheric fall-out of metals around Murano glass-making district (Venice, Italy)*”, *Environmental Science Pollution Research* (2009). DOI 10.1007/S11356-009-0122-8.
12. Segev O, Kushmaro A, Brenner A. Environmental impact of flame retardants (persistence and biodegradability). *Int J Environ Res Public Health* 2009;6:478–91.
13. Stapleton HM, Alaei M, Letcher RJ, Baker JE. Debromination of the flame retardant decabromodiphenyl ether by juvenile carp (*Cyprinus carpio*) following dietary exposure. *Environ Sci Technol* 2004;38:112–9.
14. Van den Steen E, Covaci A, JaspersVLB, Dauwe T, Voorspoels S, EensM, et al. Accumulation, tissue-specific distribution and debromination of decabromodiphenyl ether (BDE209) in European starlings (*Sturnus vulgaris*). *Environ Pollut* 2007;148:648–53.
15. 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 dibenzofurans in sediments and aquatic biota from the Venice Lagoon, Italy. *Chemosphere* 40:1179-1187.
16. WHO (World Health Organization). 2001. WHO Consultation on Risk Assessment of Non-dioxin-like PCB's. Geneva, Switzerland.