



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 2013

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



MAGISTRATO ALLE ACQUE  
ClC1=CC=C(O)C=C1Cl  
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\*,  
Maria Costantino\*, Luca Favaretto\*,  
Loretta Gallocchio\* 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 2013 .....	7
Analisi dati meteorologici.....	8
Deposizioni di inquinanti inorganici nella laguna di Venezia .....	9
Andamenti temporali delle deposizioni di microinquinanti inorganici .....	16
Fattori di arricchimento dei vari elementi.....	20
Deposizioni di microinquinanti organici nella laguna di Venezia.....	22
Diossine e Furani (PCDD – PCDF).....	24
Policlorobifenili (PCB).....	25
Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA).....	27
Esaclorobenzene (HCB) .....	29
Poli Cloro Difenil Etere (PBDE) .....	29
Andamenti temporali delle deposizioni di microinquinanti organici.....	30
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 ANTINQUAMENTO**

## **Introduzione**

Il contributo del bacino scolante, gli apporti diretti della zona industriale di porto Marghera, del centro storico di Venezia e le deposizioni atmosferiche costituiscono le fonti di contaminazione più rilevanti per la laguna di Venezia (MAV, 2010). Recentemente molti autori hanno evidenziato l'importante ruolo di quest'ultime nella dinamica dei microinquinanti nell'ecosistema lagunare veneziano (Bettiol et al. 2005; Di Domenico et al. 1997; Guerzoni et al 2005; Rossini et al. 2005<sup>(a,b)</sup>; Wenning et al. 2000) per esempio Marcomini et al (1999) hanno stimato che le deposizioni atmosferiche contribuiscono per un quarto al carico di diossine in laguna.

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 nella configurazione attuale costituita da 10 stazioni (fig.1). Queste si trovano all'interno della laguna di Venezia in aree di bassofondo e sono distribuite in modo da rappresentare le diverse tipologie ambientali presenti: da siti 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 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 ANTINQUINAMENTO*



**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 2013

Le sei campagne previste per le attività di monitoraggio del 2013 sono state svolte regolarmente nelle date riportate in tabella 1.

**Tabella 1- Campagne di misura nel 2013**

	INIZIO	FINE	GIORNI DI RACCOLTA
1	25/01/2013	26/03/2013	60
2	26/03/2013	28/05/2013	63
3	28/05/2013	31/07/2013	64
4	31/07/2013	03/10/2013	64
5	03/10/2013	04/12/2013	62
6	04/12/2013	14/02/2014	72

Dei campioni raccolti solo l' 84% è stato sottoposto al processo analitico il resto, ben diciannove campioni, è stato rifiutato in quanto contaminato dalle deiezioni degli uccelli marini (10 campioni per i microinquinanti inorganici e 9 per quelli organici), nonostante i deposimetri siano forniti di dissuasori passivi per evitare che vengano utilizzati come posatoi. La quarta campagna di misura risulta particolarmente colpita con cinque campioni rifiutati su dieci per i microinquinanti organici e quattro su dieci per quelli inorganici.

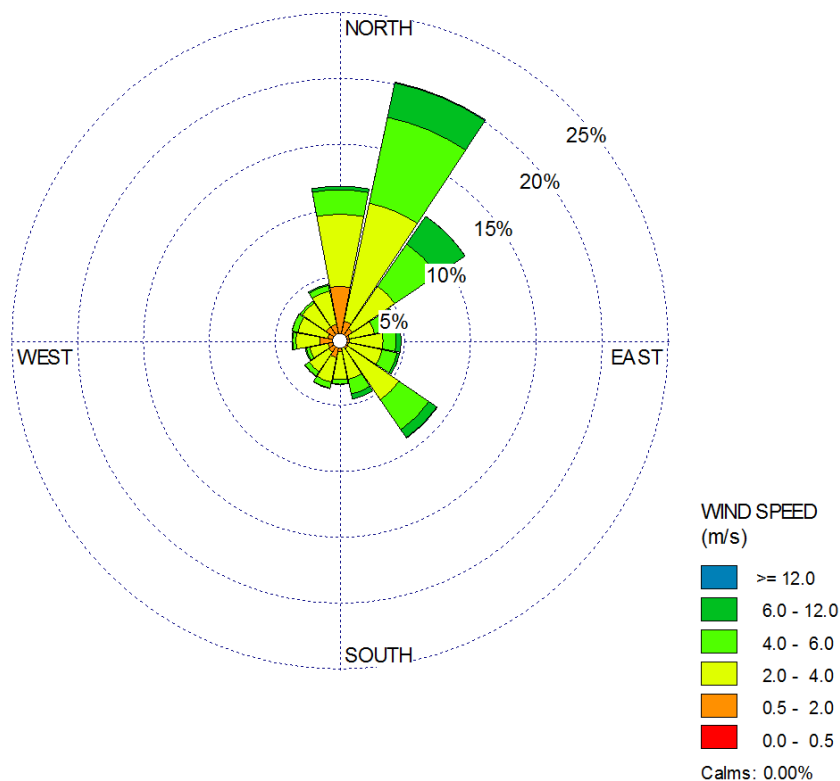
Il programma di monitoraggio è organizzato con campagne bimestrali. Ciò permette di mantenere frequenze di campionamento, di analisi compatibili con l'impegno delle risorse disponibili e di disporre di una quantità di rilevazioni sufficienti per poter elaborare stime di ricaduta su base annua per tutta 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 ANTINQUINAMENTO**

## Analisi dati meteorologici

I tempi di esposizione dei bulk sono sempre molto lunghi ed i fenomeni di deposizione non sono direttamente correlabili alla condizione anemometriche, se non in un'ottica di condizioni medie. In figura 3 è riportata la rosa dei venti del 2013 registrata della stazione 22 dell'Ente Zona Industriale Porto Marghera, posizionata ad una quota di quaranta metri dal suolo. Principalmente il vento proviene 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 e questo risulta in accordo con le condizioni tipiche dell'area (Carrera *et al*, 1995).



**Figura 3. Rosa dei venti dominanti in laguna di Venezia nel 2013, stazione 22 dell' EZI 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**

## **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 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.

La stazione di Tresse L5 è caratterizzata da alti tassi di ricaduta sempre maggiori a quelli delle altre stazioni della rete samonet. Ciò potrebbe esser dovuto sia al fatto che la stazione si trova in area industriale, ma anche dalle attività del cantiere per la costruzione dell'isola nuova delle Tresse, posto a ridosso della stazione. Per la rappresentazione grafica è stato assunta la stazione L5 in zona industriale come "riferimento", le altre stazioni sono state distribuite secondo un criterio di distanza crescente da L5. Tutti i valori medi di flusso sono riportati anche in forma tabellare (tab.2).

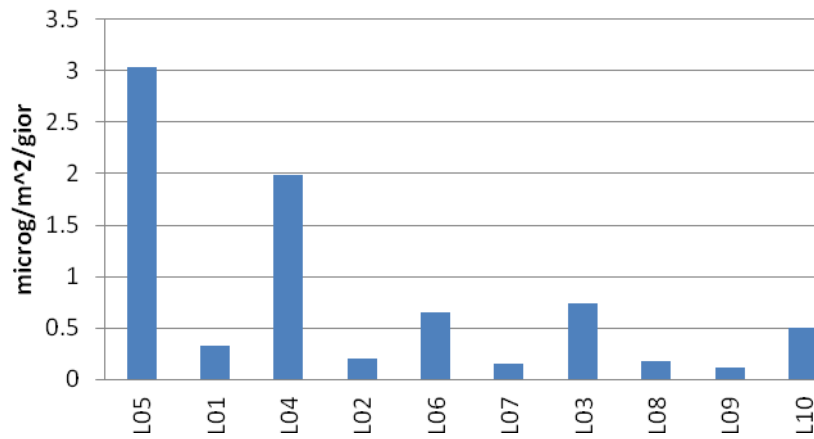
L'arsenico (fig.5), il cadmio (fig.6) ed il Piombo (fig.7) risultano particolarmente elevati nella stazione L4, di tipo urbano, di Fondamenta Nuove, mentre per antimonio (fig.8) i flussi più elevati si registrano nelle stazioni dell'area industriale ed in quelle poste in laguna centrale influenzate sia Porto Marghera che dalle attività dell'area urbana di Venezia (L2, L4 e L6). L'anomalo tasso di deposizione di antimonio in L3 è dovuto ad un picco misurato nel quinto ciclo di misura, le altre misure disponibili sono sempre sotto il limite di rilevabilità del metodo.

Ad eccezione di L5 per mercurio (fig.9), vanadio (fig.10), ferro (fig.11), cromo (fig.12), manganese (13) e zinco (fig.14) i tassi medi di deposizione sono confrontabili, mentre per Rame (fig.15) e Nichel (fig.16) risultano più eterogenei.



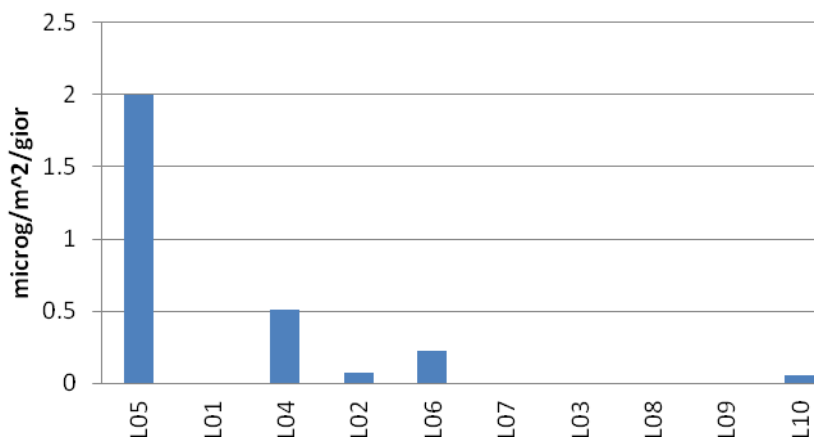
**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI**  
**MAGISTRATO ALLE ACQUE**  
*Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado*  
*e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia*  
**UFFICIO TECNICO ANTINQUINAMENTO**

### Arsenico



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

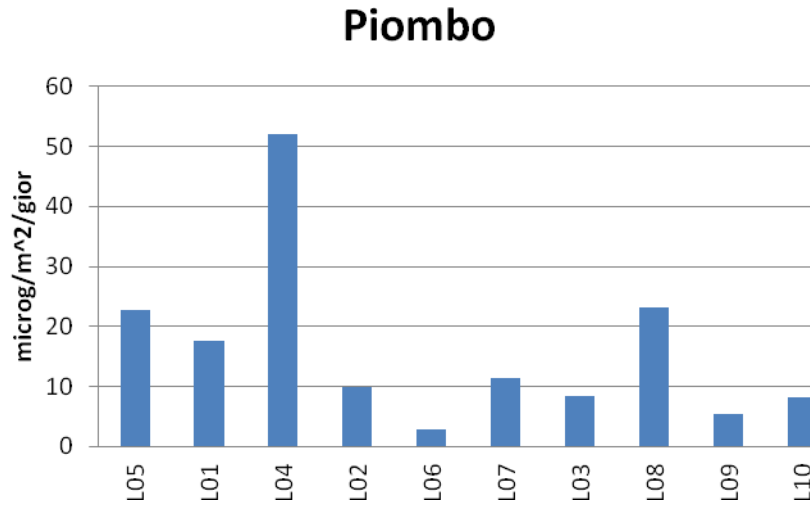
### Cadmio



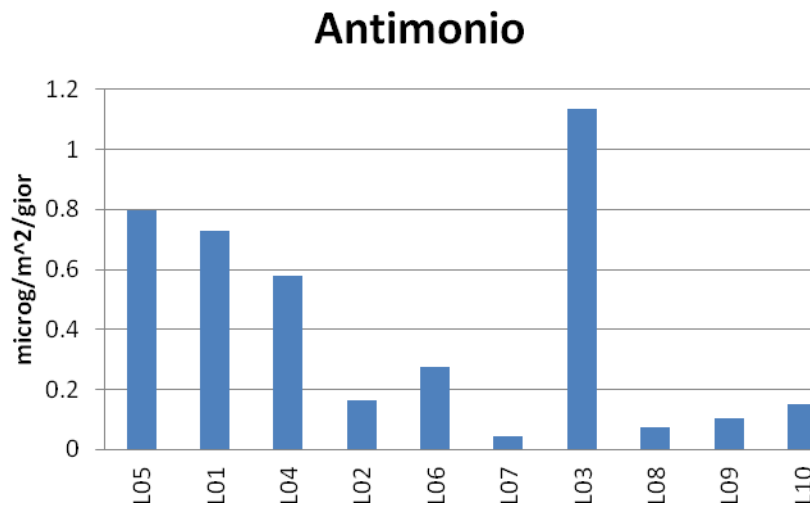
**Figura 6. Tassi medi giornalieri di deposizione di Cadmio nelle stazioni della rete SAMANET.**



**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 7. Tassi medi giornalieri di deposizione di Piombo nelle stazioni della rete SAMANET**

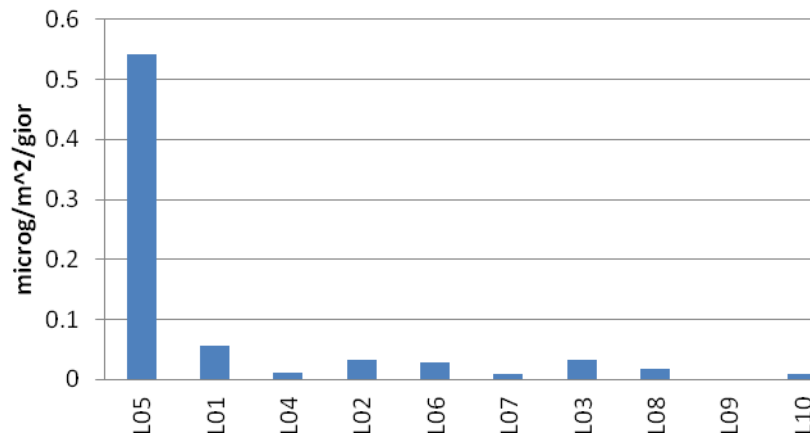


**Figura 8. Tassi medi giornalieri di deposizione di Antimonio nelle stazioni della rete SAMANET**



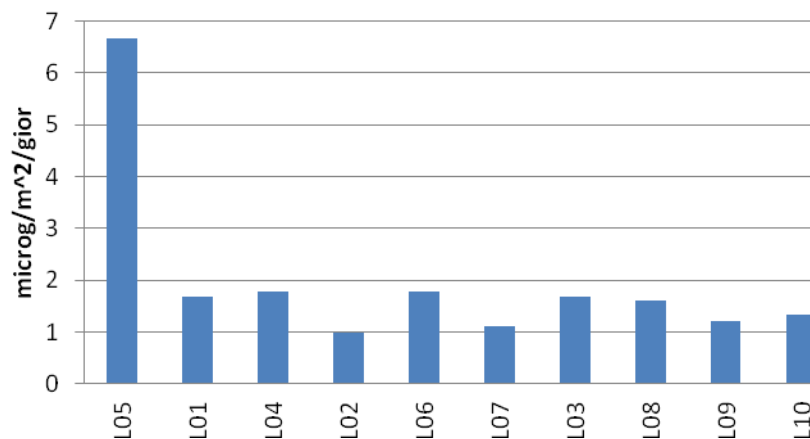
**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI**  
**MAGISTRATO ALLE ACQUE**  
*Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado*  
*e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia*  
**UFFICIO TECNICO ANTINQUINAMENTO**

### Mercurio



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

### Vanadio

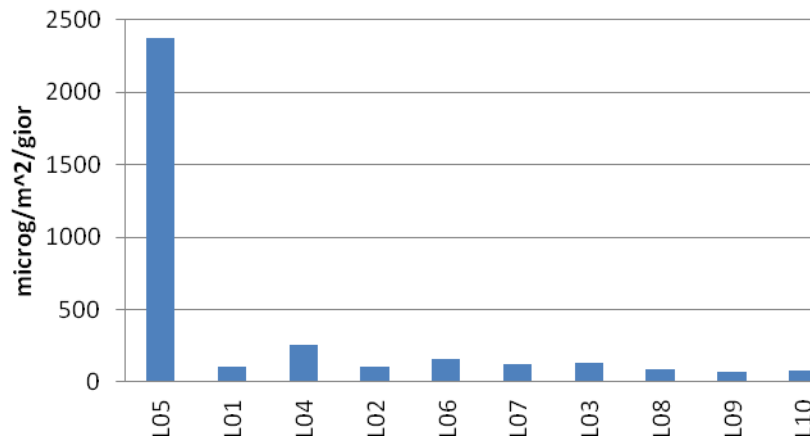


**Figura 10.** Tassi medi giornalieri di deposizione di Vanadio nelle stazioni della rete SAMANET



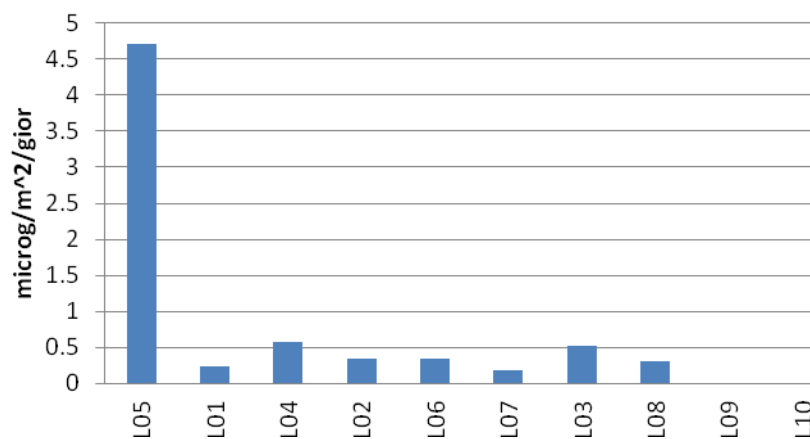
**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI**  
**MAGISTRATO ALLE ACQUE**  
*Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado*  
*e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia*  
**UFFICIO TECNICO ANTINQUINAMENTO**

### Ferro



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

### Cromo

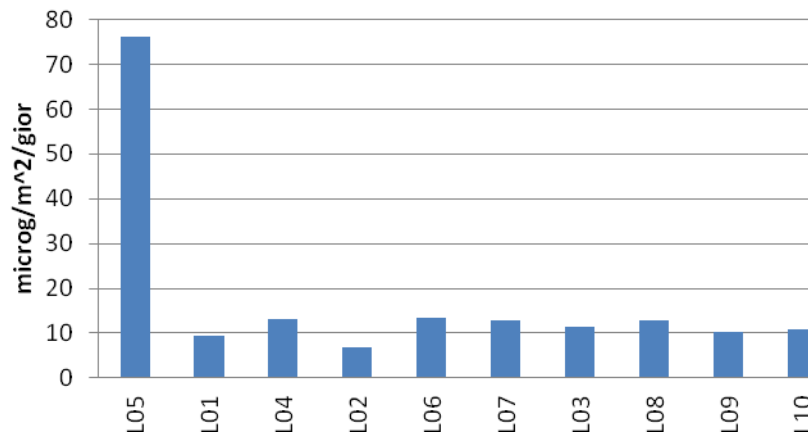


**Figura 12. Tassi medi giornalieri di deposizione di Cromo nelle stazioni della rete SAMANET**



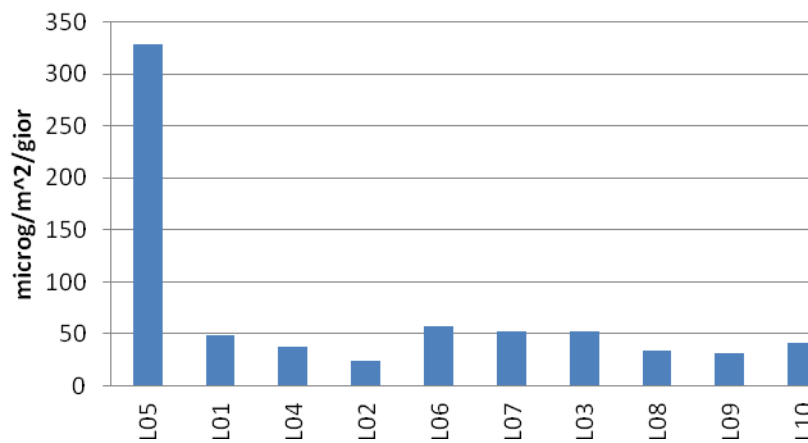
**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI**  
**MAGISTRATO ALLE ACQUE**  
*Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado*  
*e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia*  
**UFFICIO TECNICO ANTINQUINAMENTO**

### Manganese



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

### Zinco

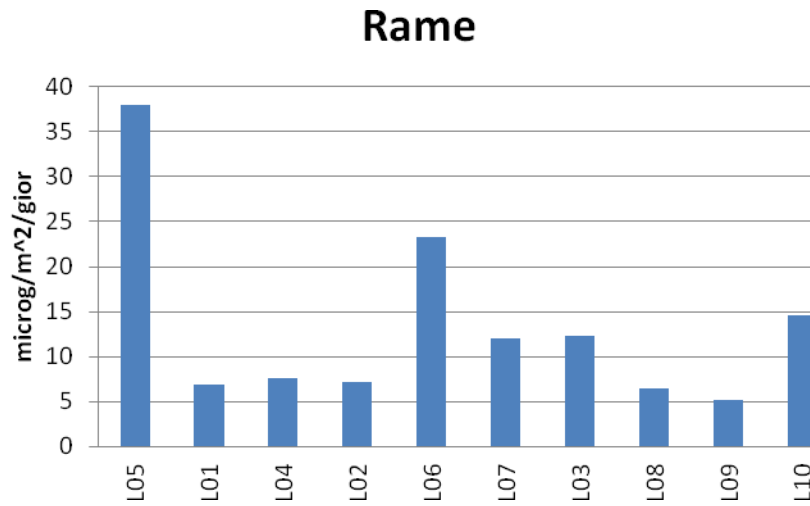


**Figura 14. Tassi medi giornalieri di deposizione di Zinco nelle stazioni della rete SAMANET**

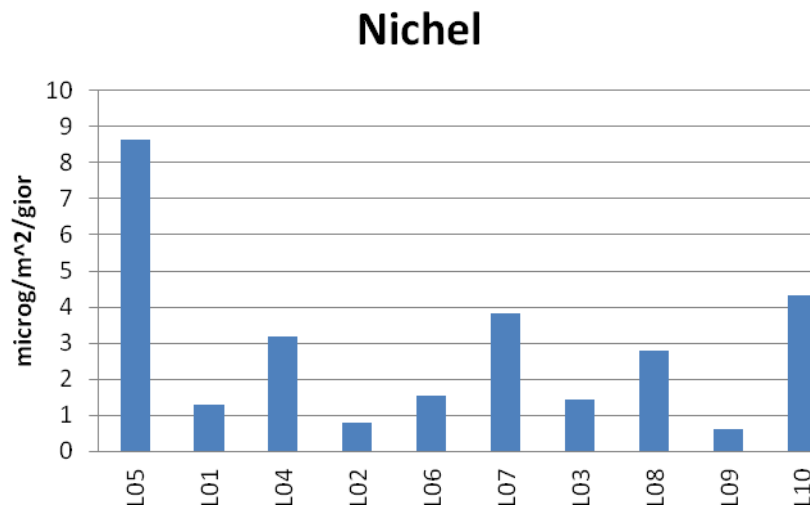




**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI**  
**MAGISTRATO ALLE ACQUE**  
*Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado*  
*e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia*  
**UFFICIO TECNICO ANTINQUAMENTO**



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



**Figura 16. 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**

**Tabella 2- Tassi medi di deposizione, espressi in  $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{giorno}$ , nelle stazioni della rete SAMANET.**

stazione	As	Hg	Cd	Sb	Pb	Ni	Mg	V	Cr	Cu	Fe	Zn
L1	0.33	0.06	0.00	0.73	17.66	1.28	9.51	1.68	0.23	6.83	106.77	48.97
L2	0.20	0.03	0.08	0.16	9.86	0.79	6.81	0.98	0.35	7.11	102.50	23.89
L3	0.74	0.03	0.00	1.13	8.50	1.45	11.53	1.68	0.53	12.24	133.24	52.47
L4	1.99	0.01	0.51	0.58	52.11	3.18	13.12	1.79	0.57	7.55	252.00	37.54
L5	3.04	0.54	2.00	0.80	22.81	8.64	76.11	6.66	4.71	37.95	2374.12	328.07
L6	0.66	0.03	0.22	0.28	2.92	1.54	13.51	1.77	0.35	23.29	159.84	57.61
L7	0.16	0.01	0.00	0.05	11.48	3.82	12.77	1.11	0.19	11.99	119.22	51.82
L8	0.17	0.02	0.00	0.07	23.21	2.79	12.89	1.62	0.30	6.51	91.66	34.40
L9	0.12	0.00	0.00	0.10	5.35	0.63	10.18	1.21	0.00	5.18	73.36	32.00
L10	0.50	0.01	0.06	0.15	8.11	4.33	10.77	1.33	0.00	14.58	79.89	41.90

### **Andamenti temporali delle deposizioni di microinquinanti inorganici**

La distribuzione temporale dei tassi medi giornalieri di deposizione è stata sottoposta ad analisi statistica per verificare la presenza di trend significativi utilizzando alcune delle più comuni leggi di regressione lineare (Ferla *et al.* 2006). Prima di sottoporre le serie storiche all'analisi queste sono state log trasformate. La significatività è stata verificata mediante un t-test.

In tabella 3 sono riportati i risultati dell'analisi dai quali risulta che c'è una riduzione significativa dei tassi di ricaduta per cadmio, antimonio, piombo, vanadio e cromo (Figg.17-20). Da segnalare il comportamento anomalo dello zinco che mostra un trend positivo (fig.21), tale andamento va comunque confermato.



**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**

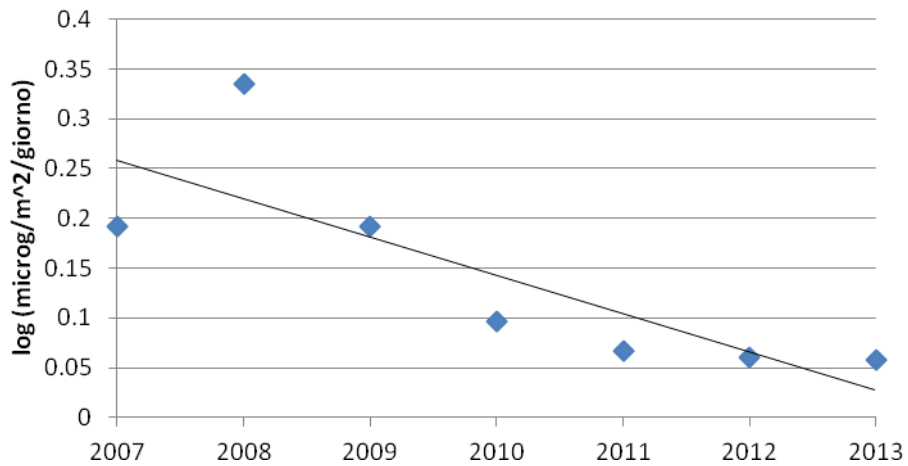
**Tabella 3- Coefficienti della retta di regressione lineare  $y = ax+b$  ,  $t$  e  $t_{\alpha(0.05, n-2)}$ . In grassetto sono riportate rette di regressione lineare risultate statisticamente significative.**

	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>t</b>	<b><math>t_{\alpha(0.05, n-2)}</math></b>
As	0.002	-5.28	0.31	2.57
Hg	0.001	-3.57	1.67	2.57
Cd	<b>-0.038</b>	<b>77.31</b>	<b>-3.03</b>	2.57
Sb	<b>-0.017</b>	<b>35.79</b>	<b>-6.53</b>	2.57
Pb	<b>-0.043</b>	<b>89.56</b>	<b>-2.67</b>	2.57
Ni	-0.034	69.61	-2.03	2.57
Mn	-0.024	51.40	-2.24	2.57
V	<b>-0.026</b>	<b>54.26</b>	<b>-4.30</b>	2.57
Cr	<b>-0.035</b>	<b>71.75</b>	<b>-5.23</b>	2.57
Cu	-0.022	45.98	-2.21	2.57
Fe	-0.041	85.92	-1.26	2.57
Zn	<b>0.065</b>	<b>-130.38</b>	<b>3.13</b>	2.57



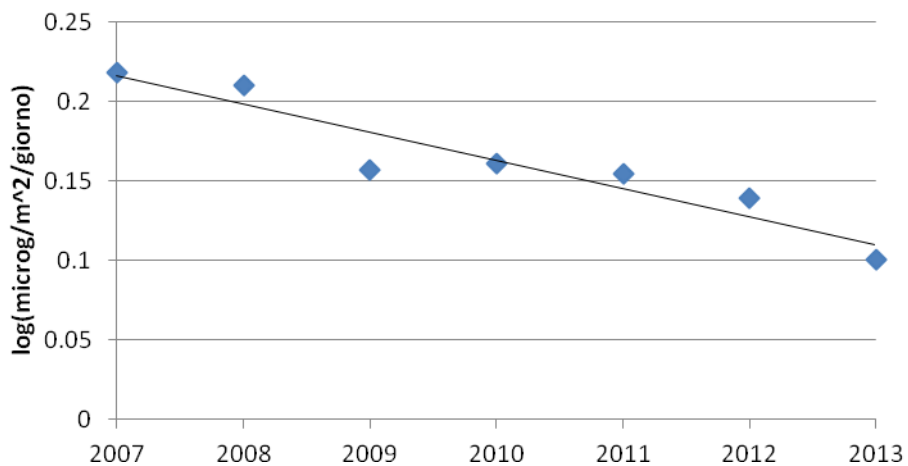
**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI**  
**MAGISTRATO ALLE ACQUE**  
*Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado*  
*e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia*  
**UFFICIO TECNICO ANTINQUAMENTO**

### Log Cadmio



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

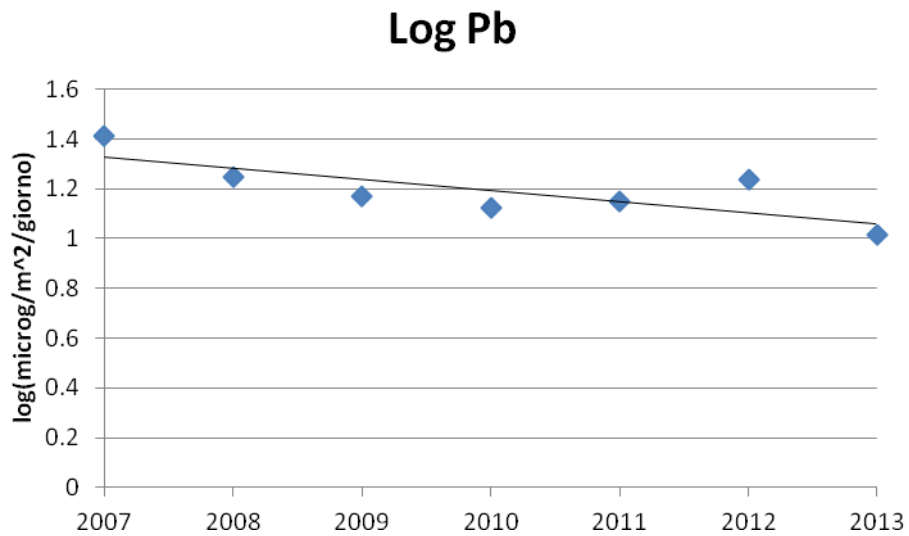
### Log Antimonio



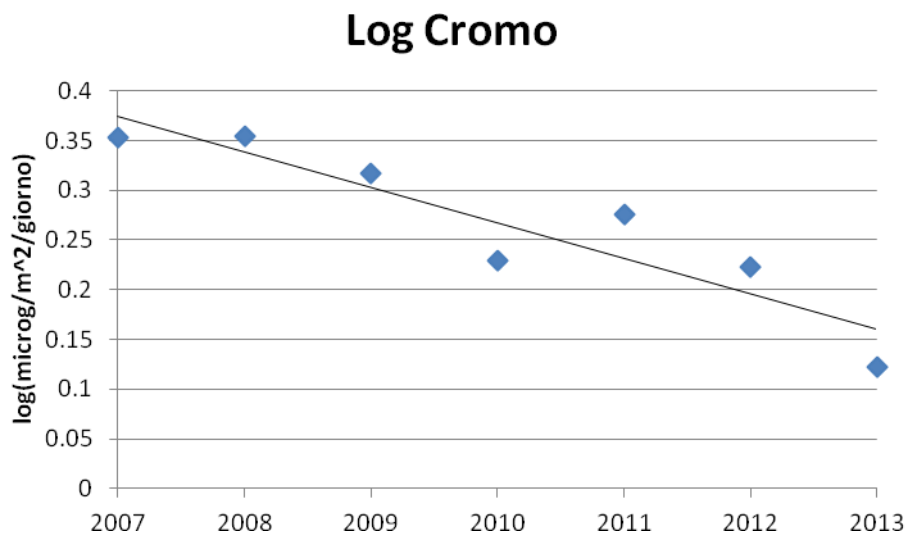
**Figura 18. Media annuale e linea di tendenza dei tassi di ricaduta di antimonio in laguna di Venezia**



**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**



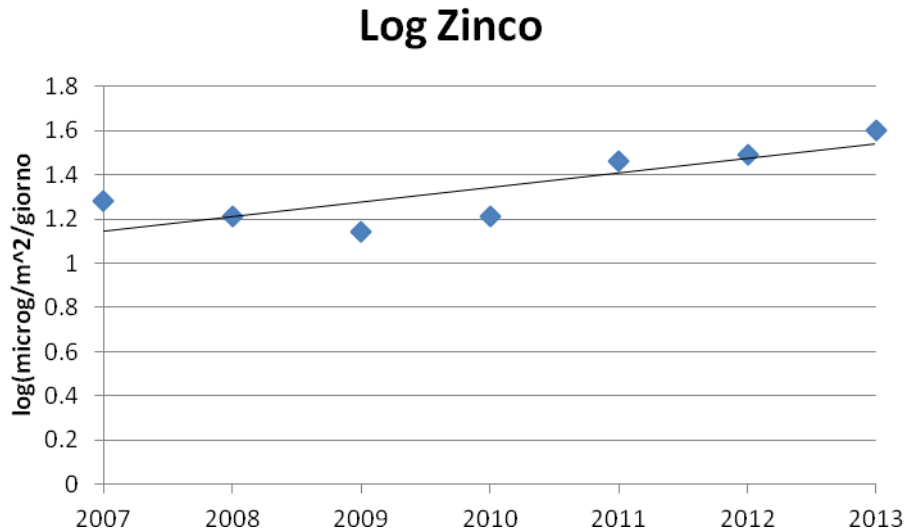
**Figura 19. Media annuale e linea di tendenza dei tassi di ricaduta di vanadio in laguna di Venezia**



**Figura 20. Media annuale e linea di tendenza dei tassi di ricaduta di cromo 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 21. Media annuale e linea di tendenza dei tassi di ricaduta di zinco in laguna di Venezia**

## Fattori di arricchimento dei vari elementi

L'analisi dei fattori di arricchimento (EF) è stata utilizzata per determinare il contributo delle sorgenti antropiche rispetto a quelle naturali. Il calcolo dei fattori di arricchimento si basa sulla standardizzazione di un elemento misurato rispetto ad uno di riferimento assunto essere completamente di origine geologica:

$$EF = (\Phi Xi) / \Phi Fe)_{\text{campione}} / (Xi / Fe)_{\text{riferimento}}$$

Gli elementi di riferimento maggiormente utilizzati sono alluminio, titanio e ferro (Mijic *et al.* 2010), nel nostro caso il riferimento è il ferro. Come valori di fondo sono state utilizzate le concentrazioni medie nei sedimenti compresi tra i 30 e 50 cm di profondità determinate dall'indagine di aggiornamento e integrazione dei dati sulla qualità dei sedimenti lagunari QSEV (Zonta *et al.* 2011). Per vanadio e antimonio non è stato possibile calcolare gli EF in quanto non previsti nel piano di monitoraggio QSEV.





**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 base al valore del fattore di arricchimento dell'elemento si possono definire fortemente influenzati da apporti antropici chi ha un EF maggiore di 100, mediamente influenzato chi ha un EF compreso tra 10 e 100 e poco influenzati quelli con un EF inferiore a 10 (Berg *et al.*, 1994; Wang *et al.*, 2005).

Per il calcolo del fattore di arricchimento è stato utilizzato come indice di tendenza centrale la mediana dei flussi stimati dal 2007 al 2013. Solamente la stazione L4 per piombo ha valori di EF superiori a 100 e per il cadmio e arsenico mostra i valori relativamente più alti in laguna. Ciò indica nella produzione artistica del vetro di Murano la probabile fonte di rilascio in atmosfera (Rossini *et al.*, 2009).

In tabella 4 vengono riportati i fattori di arricchimento per ogni singola stazione e per la media lagunare.

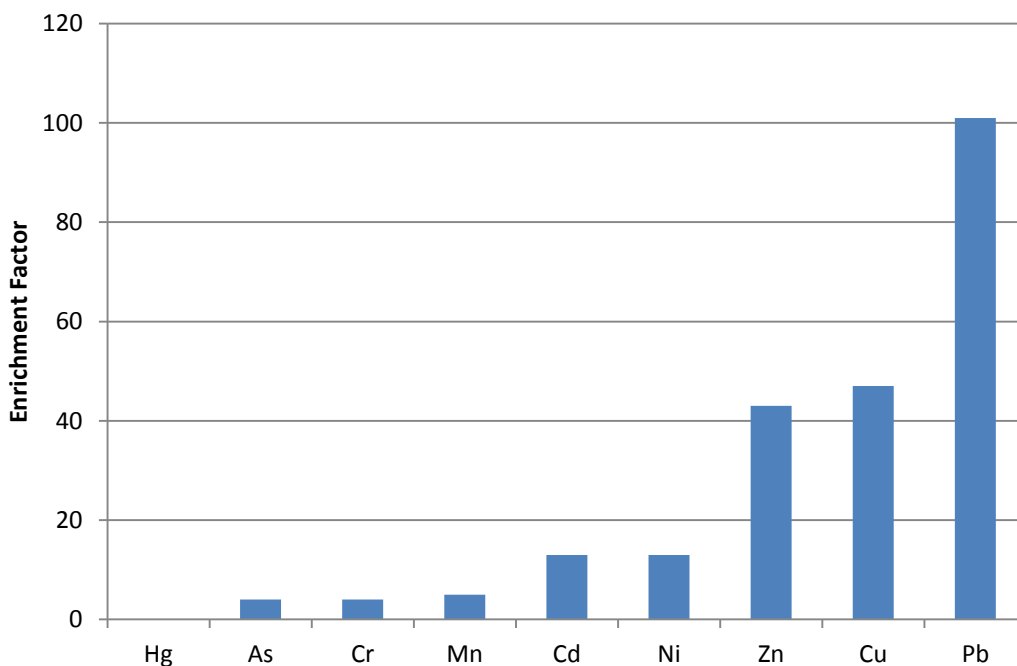
**Tabella 4- Fattori di arricchimento.**

stazione	As	Cd	Cr	Mn	Hg	Ni	Pb	Cu	Zn
Laguna	4	13	4	5	0	13	101	47	43
L3	2	5	4	5	0	12	63	39	28
L8	3	0	5	7	0	11	153	51	38
L9	3	0	4	5	0	12	44	37	37
L5	3	9	3	4	0	14	61	31	28
L1	2	15	4	5	0	17	74	49	40
L4	15	91	5	5	0	12	321	49	42
L6	5	27	4	6	0	11	116	49	44
L2	5	25	4	5	2	14	89	57	45
L7	4	33	4	6	0	10	67	49	45
L10	3	0	4	5	0	11	86	50	57



**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**

Su scala lagunare il fattore di arricchimento per arsenico, cromo, mercurio, manganese sono inferiori a 10, mentre cadmio, nichel, zinco, rame e piombo risultano maggiormente influenzati da apporti di origine antropica con un EF compreso tra 10 e 100 (fig.22).



**Figura 22. Fattori di arricchimento degli elementi nelle deposizioni atmosferiche 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);



**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**

- 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 nelle diverse campagne di monitoraggio. Nel caso in cui il dato analitico fosse inferiore al limite di rilevabilità del metodo il flusso calcolato per convenzione è stato posto a zero. In tabella 5 sono riportati i flussi medi del 2013. Come per i metalli per la rappresentazione grafica è stato assunto che L5, in zona industriale, come “riferimento” e la stazioni distribuite secondo un criterio di distanza crescente da L5.

**Tabella 5- Tassi medi di deposizione del 2013 nelle stazioni della rete SAMANET. Le unità di misura sono: pgWHO-TE/m<sup>2</sup>/giorno per PCDD/F e PCBdl; pg/m<sup>2</sup>/giorno per PBC, IPA e PBDE e ng/m<sup>2</sup>/giorno per HCB**

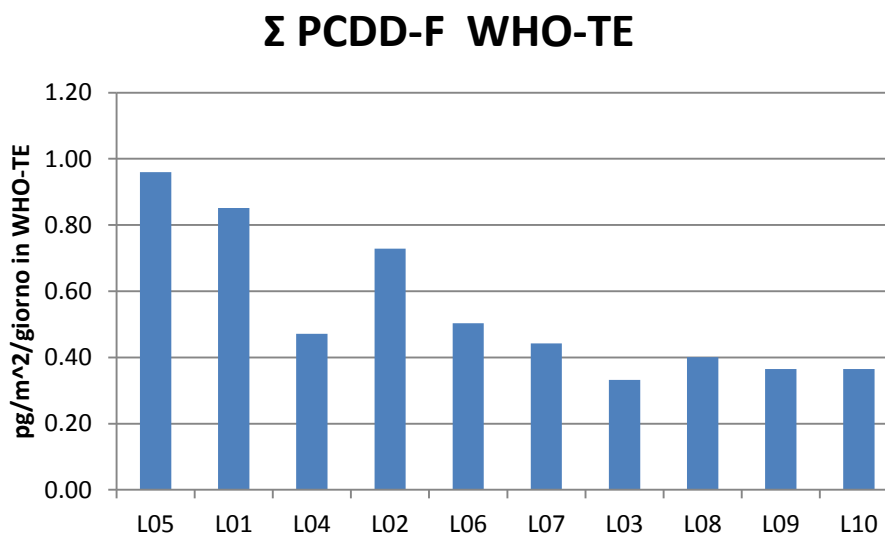
stazione	$\sum$ PCDD/F	$\sum$ PCBdl	$\sum$ PCB	HCB	$\sum$ IPA	$\sum$ PBDE
L1	0.85	0.08	1457	0.15	266.33	378.02
L2	0.73	0.13	1396	0.11	140.90	557.67
L3	0.33	0.04	668	0.11	137.93	629.78
L4	0.47	0.01	604	0.14	187.15	262.02
L5	0.96	0.31	3778	0.54	268.47	694.19
L6	0.50	0.23	5013	0.18	166.28	233.48
L7	0.44	0.02	447	0.15	265.60	113.82
L8	0.40	0.06	1245	0.17	165.32	87.43
L9	0.36	0.02	1287	0.08	225.03	335.06
L10	0.36	0.06	1178	0.06	106.61	241.56



**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**

## Diossine e Furani (PCDD – PCDF)

La famiglia delle diossine è composta da 210 congeneri 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 fattori di tossicità equivalente (TEF) che permette di esprimere con un solo numero il loro potenziale tossicologico complessivo (Van Den Berg e al., 1998). Le policloro dibenzo-*p*-diossine (PCDD) ed i policloro dibenzofurani (PCDF) sono contaminanti rilevabili in ogni comparto dell'ecosistema e danno origine a fenomeni di bioaccumulo in quanto sono molto stabili e persistenti nell'ambiente. I siti L5 e L1 in zona industriale mostrano i tassi di ricaduta medi più alti, tutte le altre stazioni mostrano valori confrontabili (fig.23). In L2 il flusso medio è fortemente influenzato dal valore stimato nel primo ciclo di misura (gen-mar) superiore a 2 WHO-TE  $\text{pg}/\text{m}^2/\text{giorno}$ , escludendo tale valore la media risulta pari a 0.4 WHO-TE  $\text{pg}/\text{m}^2/\text{giorno}$ .



**Figura 23. Flussi medi giornalieri di deposizione di PCDD-PCDF 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 ANTINQUINAMENTO**

## **Policlorobifenili (PCB)**

I policlorobifenili sono molecole di sintesi utilizzati in diversi processi industriali. Sono composti molto stabili e persistenti in ambiente dando fenomeni di bioaccumulo. 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 35 congeneri dei 209 possibili:

- 12 PCB-DL previsti dal WHO, importanti dal punto di vista ecotossicologico, benché rappresentino circa il 10% dei PCB totali
- 23 PCB-no dioxin like proposti dall'Istituto Superiore di Sanità (28, 52, 95, 101, 99, 110, 151, 149, 146, 153, 138, 187, 183, 177, 180, 170, 128, 155, 188, 208, 205, 206, 209).

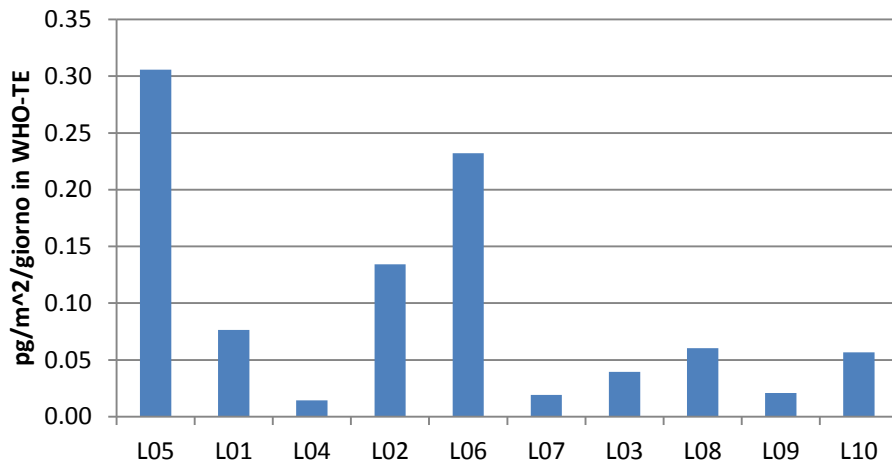
I PCB no dioxin-like comprendono la maggioranza dei congeneri che si ritrovano generalmente nelle catene alimentari. La maggior parte di essi interferisce con il sistema endocrino, con le citokine e con i neurotrasmettitori, ma le differenze mostrate nella persistenza e nei meccanismi di bioaccumulo e di tossicità, ne impediscono ancora oggi l'utilizzo dell'approccio basato sui TEQ (La Rocca et al., 2006).

I tassi di ricaduta in laguna sono caratterizzati da un'ampia variabilità temporale. I valori mediani sono fortemente influenzati da hotspot, come nel caso di L2 e L6 i cui flussi medi risultano superiori a quelli di Fusina (L1) a causa dei flussi stimati rispettivamente nel quinto e nel sesto ciclo di misura (fig.24).



**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**

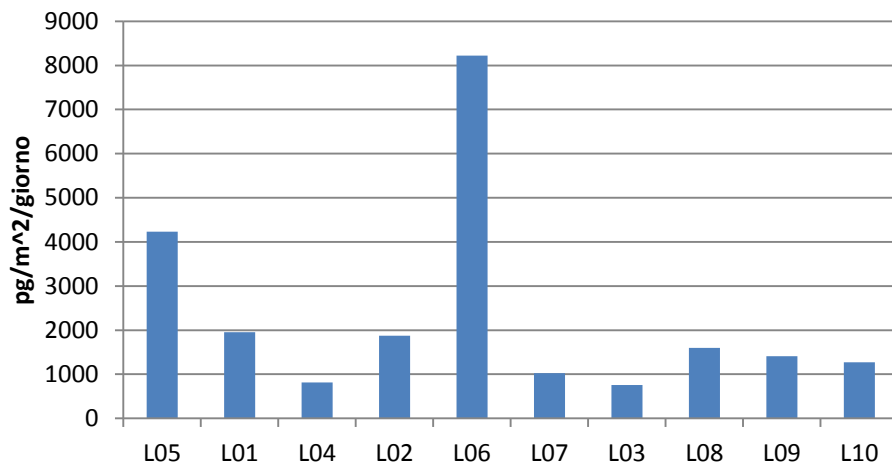
**$\Sigma$  PCB dl WHO-TE**



**Figura 24. Flussi medi giornalieri di deposizione di PCB-DL nelle diverse stazioni della rete SAMANET**

Lo stesso vale anche per la sommatoria dei PCB (fig.25)

**$\Sigma$  PCB**



**Figura 25. Tasso medio giornaliero di deposizione dei PCB 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**

Recentemente è stato evidenziato che il destino dei diversi congeneri può cambiare significativamente nell'ambiente. Questi possono presentare profili nei tessuti dei sistemi biologici 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 sempre caratterizzi in maniera esaustiva il rischio stesso (WHO,2001).

## **Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA)**

Gli idrocarburi policiclici aromatici sono composti organici semivolatili che si formano durante la combustione incompleta e la pirolisi di materiale organico. 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 cancerogene per l'uomo. Tra questi di particolare interesse è il benzo(a)pirene spesso utilizzato come tracciante nello studio della contaminazione da IPA. Quelli oggetto di indagine sono:

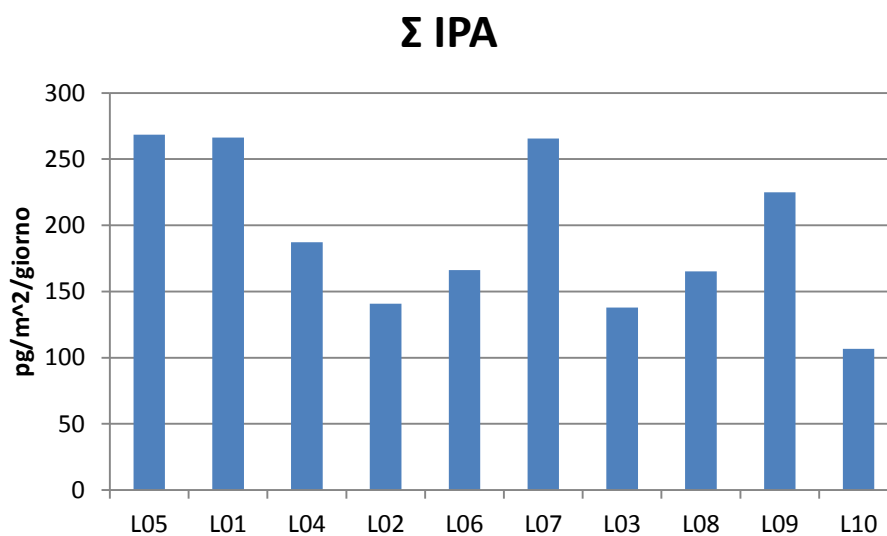
Naftalene	Fluorantene	Benzo(b)fluorantene
Acenaftilene	Pirene	Benzo(k)fluorantene
Acenaftene	Benzo(e)pirene	Benzo(a)pirene
Fluorene	Terilene	Indeno(1,2,3,cd)pirene
Fenantrene	Benzo(a)antracene	Dibenzo(a,h)antracene
Antracene	Crisene	Benzo(g,h,i)perilene

Per Gli IPA non si ha una netta differenziazione spaziale in quanto le fonti di emissione sono numerose e diffuse, tanto da considerarsi ubiquitari (fig 26), e anche la composizione qualitativa della miscela di IPA risulta sostanzialmente omogenea tra le diverse stazioni. Il fluorantene ed il fenantrene sono le molecole più abbondanti rispettivamente il 23% ed il 19% del flusso medio di deposizione, mentre il benzo[a]pirene risulta sempre inferiore al 2%. Per quest'ultima molecola



**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**

ciò potrebbe esser dovuto al comportamento in atmosfera. Infatti vari studi hanno dimostrato che il benzo[a]pirene, benzo[a]antracene e antracene vengono fotossidati più velocemente di altri isomeri o IPA comunemente misurati (Kamens et al., 1986, 1988; Masclet et al., 1995; Behymer and Hites, 1988).



**Figura 26. Tassi medi giornalieri di deposizione degli idrocarburi policiclici aromatici nelle diverse stazioni della rete SAMANET**

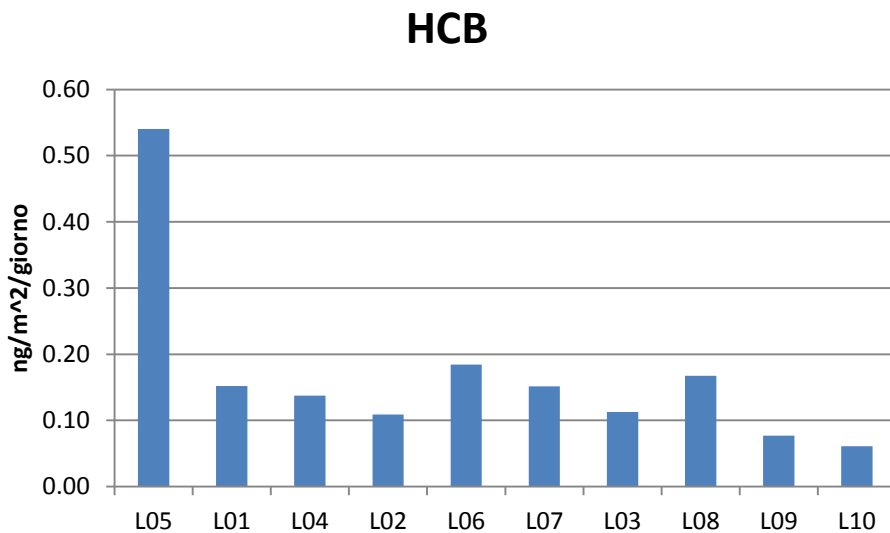
Al fine di ridurre al minimo la variabilità generata da differenze nella volatilità, solubilità in acqua, adsorbimento e degradazione da fotossidazione dei singoli congeneri, questi sono stati suddivisi in 5 gruppi 178, 202, 228, 252 e 276 caratterizzati dalla stessa massa molecolare (Yunker et al., 2002) Nelle deposizioni lagunari la concentrazione dei congeneri diminuisce nell'ordine 178>202>252>228>276, i primi tre rappresentano il 65% della miscela totale di IPA indicando che in laguna di Venezia gli IPA hanno principalmente origine pirogenica, cioè sono generati dalla combustione incompleta o dalla pirolisi di sostanza organica come ad esempio: riscaldamento domestico, impianti termoelettrici, incendi boschivi, incenerimento di rifiuti solidi urbani, processi termici dell'industria metallurgica, traffico veicolare.



**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**

## 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. Le altre stazioni sono confrontabili (fig. 27)



**Figura 27. Tassi medio giornaliero di deposizione dell'Esaclorobenzene 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.

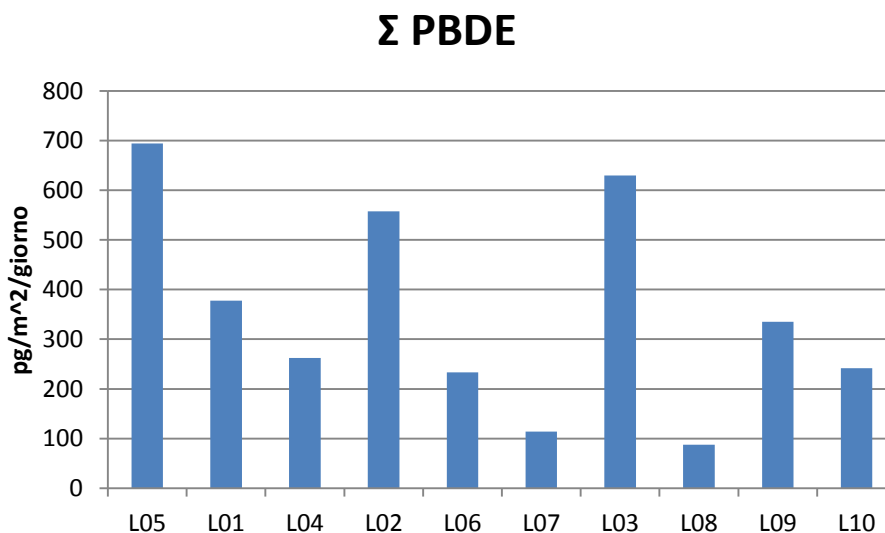
I congeneri analizzati, che sono anche i più diffusi, sono il BDE-28, BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153, BDE-154.



**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 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 (Kierkegaard et al, 2007).

Come per tutti gli altri microinquinanti la stazione L5 è quella che presenta i valori di flusso più alti. Seguono le stazioni L2 e L3, ma in questo caso i flussi medi sono alterati dalle stime effettuate rispettivamente nel secondo e nel sesto ciclo di misura (fig.28). In queste i flussi risultano superiori di un ordine di grandezza rispetto alle altre misure e la miscela è composta quasi esclusivamente da PBDE99 in L2, PBDE99 e PBDE47 in L3.



**Figura 28. Tassi giornalieri di deposizione della sommatoria di Poli Bromo Difenil Etere nelle diverse stazioni della rete SAMANET**

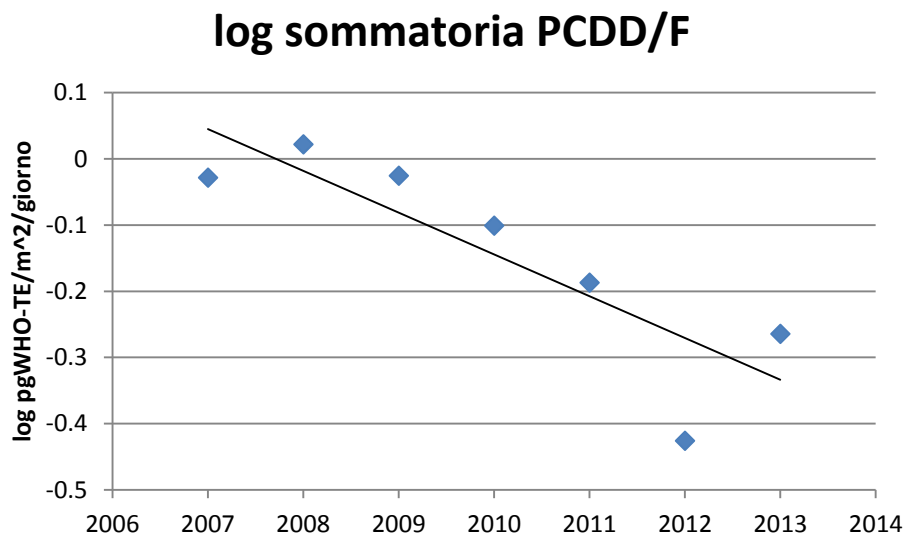
### **Andamenti temporali delle deposizioni di microinquinanti organici**

Anche per i microinquinanti organici l'andamento temporale dei valori medi dei flussi di ricaduta è stato sottoposto ad analisi mediante modelli di regressione lineare per verificare la presenza di andamenti statisticamente significativi.



**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**

Solo le diossine confermano la riduzione dei tassi di ricaduta in laguna (fig.29), mentre tutti gli altri non evidenziano nessun andamento significativo (tab.6).



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

**Tabella 6- Coefficienti della retta di regressione lineare  $y = ax+b$  ,  $t$  e  $t_{\alpha}$ . In grassetto sono riportate rette di regressione lineare risultate statisticamente significative.**

	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>t</b>	$t_{\alpha}$ (0.05, n-2)
<b>PCDD/F</b>	<b>-0.063</b>	<b>126.6</b>	<b>-3.67</b>	<b>2.57</b>
HCB	-0.039	77.06	-1.40	2.57
PCB-dl	-0.077	153.7	-1.74	2.57
PCB no-dl	-0.040	83.97	-0.92	2.57
IPA	-0.040	82.04	-1.30	2.57
PBDE	-0.307	621.33	-2.30	4.30



**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**

## **Considerazioni conclusive**

I flussi di deposizione in laguna di Venezia sono caratterizzati da una ampia variabilità e questo può esser attribuito principalmente ai fenomeni atmosferici (inversione temperatura, stagnazione delle masse d'aria) che influenzano in maniera significativa la dispersione e la deposizione dei microinquinanti, tanto quanto le fonti di emissione (Mijic *et al.* 2010).

Dal risultato delle attività di monitoraggio del 2013 il sito industriale L5 è quello che presenta i flussi più alti di microinquinanti sia per la frazione inorganica che organica. Si conferma che la stazione di fondamenta nuove ha i flussi più alti di arsenico, cadmio e piombo indicando nella produzione del vetro artistico dell'isola di Murano la principale fonte, ipotesi supportata anche dai valori dei fattori di arricchimento che sono superiori a 100 per il piombo e relativamente il più alto per il cadmio.

A livello lagunare il contributo antropico nelle deposizioni atmosferiche è molto basso per arsenico, cromo, vanadio, nichel e medio per rame, zinco e piombo.

Per i microinquinanti organici, ad eccezione della stazione L5, i tassi di ricaduta risultano confrontabili, inoltre si conferma la diminuzione dei flussi di diossine e furani.



**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**

## 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. Behymer T.D., Hites R.A., 1988. Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on fly ash. *Environ. Sci. Technol.* 22, 1311-1319
3. Berg T., Royset O., Steinnes E., 1994. Trace elements in atmospheric precipitation at Norwegian background station (1983-1990) measured by ICP-MS. *Atmospheric Environment* 28, 3519-3536
4. 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.
5. 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.
6. Ferla M., Cordella M., Michielli L. (2006). *Rapporto APAT 69/2006. Aggiornamento sulle osservazioni dei livelli di mare nella laguna di Venezia.*
7. 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.
8. Kamens R.M., Fulcher J.N., Guo Z., 1986. Effects of temperature on wood soot PAH decay in atmospheres with sunlight and low NO<sub>x</sub>. *Atmos. Environ.* 20, 1579-1587
9. Kamens R.M., Guo Z., Fulcher J.N., Bell D.A., 1988. Influence of humidity, sunlight and temperature on the daytime decay of polyaromatic hydrocarbons on atmospheric soot particles. *Environ. Sci. Technol.* 22, 103-108
10. 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.



**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**

11. La Rocca C., Mantovani A. (2006). From environment to food: the case of PCB. *Ann. Ist. Super. Sanità.* 42 (4): 410-416
12. Lide D.R. (2002), *"CRC handbook of chemistry and physic, 83rd edition, 2002-2003. 92Boca Raton (FL)"*: CRC Press.
13. Marcomini A., Della Sala S., Ferrari G., Giacometti A., Guerzoni, Raccanelli S. *"Preliminary Budget of Dioxins and Dioxin-like PCBs in the Lagoon of Venice."* *Organohalogen Compounds* 41 (1999): 481-485.
14. Masclat P., Cachier H., Liousse C., Wortham H., 1995. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons by savanna fires. *J. Atmos. Chem.* 22, 41-54.
15. Menichini E. (1994), *"Polycyclic aromatic hydrocarbons: identity, physical and chemical properties, analytical methods"*. Rapporti ISTISAN 94/5.
16. Mijić Z., Stojić A., Perisić M., Rajsic S., Tasić M., Radenković M., Joksić J. (2010). Seasonal variability and source apportionment of metals in the atmospheric deposition in Belgrade. *Atmospheric Environment* 44 (2010), 3630-3637
17. Rossini P<sup>(a)</sup>., 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.
18. Rossini P<sup>(b)</sup>., 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.
19. 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.
20. Van Den Berg M, Birnbaun LS, Bosveld BTC, Brunstrom B, Cook M, Feeley M, et al., *"Toxic equivalency factor (TEFs) for PCBs PCDDs for humans and wildlife"*, *Environ Health Perspect* 1998; 106-775-9.
21. Wang X., Sato S., Xing B., Tamamura S., Tao S., 2005. Source identification, size, distribution and indicator screening of airborne trace metals in Kanayava, Japan. *Journal of Aerosol Science* 36, 197-210.





**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**

22. 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 dioxofurans in sediments and aquatic biota from the Venice Lagoon, Italy. *Chemosphere* 40:1179-1187.
23. WHO (World Health Organization). 2001. WHO Consultation on Risk Assessment of Non-dioxin-like PCB's. Geneva, Switzerland.
24. Yunker M.B., Macdonald R.W., Vingarzan R., Mitchell H., Goyette D., Sylvestre S., 2002. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry* 33, 489-515.
25. Zonta R., Botter M., Cassin D., Pesce A., Rismondo A., 2011. Progetto QSEV: Qualità dei sedimenti della laguna di Venezia. Indagine per l'aggiornamento e l'integrazione dei dati sulla qualità dei sedimenti lagunari. Rapporto Tecnico Finale, 77pp