



**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI**  
*Provveditorato Interregionale alle Opere Pubbliche*  
*Veneto-Trentino Alto Adige-Friuli Venezia Giulia*  
**Ufficio Tecnico per l'Antinquinamento della laguna di Venezia**

# **IL MONITORAGGIO SAMANET DELLE DEPOSIZIONI ATMOSFERICHE NELLA LAGUNA DI VENEZIA**



## **ANNO 2015**

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





**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI**  
*Provveditorato Interregionale alle Opere Pubbliche*  
*Veneto-Trentino Alto Adige-Friuli Venezia Giulia*  
**Ufficio Tecnico per l'Antinquinamento della laguna di Venezia**

*Il Dirigente dell'Ufficio UTA*

*Francesco Sorrentino*

*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\**

*Supervisore per UTA*

*Vittorio Roccabella*

*Collaboratori*

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

*\*personale Thetis SpA in forza presso l'UfficioTecnico per l' Antinquinamento della Laguna di Venezia*

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





**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI**  
*Provveditorato Interregionale alle Opere Pubbliche*  
*Veneto-Trentino Alto Adige-Friuli Venezia Giulia*  
**Ufficio Tecnico per l'Antinquinamento della laguna di Venezia**

## Sommario

Introduzione .....	4
La rete di monitoraggio SAMANET .....	4
Attività di campionamento e misura .....	6
Analisi dati meteorologici .....	8
Deposizioni di inquinanti inorganici nella laguna di Venezia .....	9
Andamenti temporali delle deposizioni di microinquinanti inorganici .....	20
Deposizioni di microinquinanti organici persistenti nella laguna di Venezia .....	26
Diossine e Furani (PCDD – PCDF) .....	27
Policlorobifenili (PCB) .....	29
Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) .....	31
Esaclorobenzene (HCB) .....	33
Poli Cloro Difenil Etere (PBDE) .....	34
Andamenti temporali delle deposizioni di microinquinanti organici .....	35
Considerazioni conclusive .....	38
Bibliografia .....	39



**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI**  
*Provveditorato Interregionale alle Opere Pubbliche*  
*Veneto-Trentino Alto Adige-Friuli Venezia Giulia*  
**Ufficio Tecnico per l'Antinquinamento della laguna di Venezia**

## **Introduzione**

Oltre agli apporti fluviali, gli scarichi e le acque di gronda anche le deposizioni atmosferiche hanno un ruolo importante 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, Marcomini et al 1999). Solamente attraverso un programma di monitoraggio continuo è possibile individuare eventuali cambiamenti dei tassi di ricaduta dei parametri indagati nel tempo. Nella seguente relazione vengono riportati i risultati del monitoraggio delle deposizioni atmosferiche rete SAMANET effettuato nel 2015.

## **La rete di monitoraggio SAMANET**

All'interno della laguna di Venezia sono attive 10 stazioni di monitoraggio tutte posizionate in aree di bassofondo (fig.1). Queste sono state selezionate in modo da rappresentare il più possibile le diverse tipologie presenti in laguna: dai siti industriali alle aree urbane con diversi livelli di antropizzazione e zone di laguna aperta.

Per maggiori dettagli sulla rete di monitoraggio SAMANET si rimanda alle relazioni precedenti.



**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI**  
*Provveditorato Interregionale alle Opere Pubbliche*  
*Veneto-Trentino Alto Adige-Friuli Venezia Giulia*  
**Ufficio Tecnico per l'Antinquinamento della laguna di Venezia**



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



**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI**  
*Provveditorato Interregionale alle Opere Pubbliche*  
*Veneto-Trentino Alto Adige-Friuli Venezia Giulia*  
**Ufficio Tecnico per l'Antinquinamento della laguna di Venezia**

## Attività di campionamento e misura

Nel 2015 sono state effettuati sei cicli di misura con frequenza bimestrale, come previsto dal piano di campionamento. In tabella 1 sono riportate le date ed i giorni di esposizione. Nella prima settimana di febbraio una forte perturbazione ha interessato la laguna di Venezia ed in particolar modo il bacino sud causando notevoli danni e l'affondamento della stazione Ve9 in valle Millecampi, che è rimasta inattiva per tutto l'anno.

**Tabella 1- Campagne di misura nel 2015**

	INIZIO	FINE	GIORNI DI ESPOSIZIONE
1	09/02/2015	07/04/2015	57
2	07/04/2015	04/06/2015	58
3	04/06/2015	03/08/2015	60
4	03/08/2015	07/10/2015	65
5	07/10/2015	10/12/2015	64
6	10/12/2015	12/02/2016	64

La perdita di un campione ha forti ripercussioni sull'elaborazione dei dati analitici e conseguentemente sulla attendibilità della rappresentazione dei dati stessi. Nel 2015 non sono stati ritenuti idonei per le determinazioni analitiche 21 campioni, 9 per i metalli e 12 per la frazione organica (tab.2). Per ovviare il problema si è cercato di attivare nuovi sistemi di dissuasione ma l'efficacia è scemata nel tempo in quanto negli animali si innescano fenomeni di assuefazione.



**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI**  
*Provveditorato Interregionale alle Opere Pubbliche*  
*Veneto-Trentino Alto Adige-Friuli Venezia Giulia*  
**Ufficio Tecnico per l'Antinquinamento della laguna di Venezia**

**Tabella 2- Lista campioni raccolti durante le campagne di misura del 2015.**

CAMPAGNA		1	2	3	4	5	6
L1	metalli	√	√	√	√	√	√
	organici	√	√	X	√	X	√
L2	metalli	√	X	X	√	√	√
	organici	√	√	√	√	X	√
L3	metalli	√	X	√	√	√	√
	organici	X	√	√	√	√	√
L4	metalli	√	√	√	√	√	√
	organici	√	√	√	√	√	√
L5	metalli	√	√	√	X	X	X
	organici	X	X	X	X	√	√
L6	metalli	√	√	√	√	√	√
	organici	√	√	√	X	√	X
L7	metalli	√	√	X	X	√	√
	organici	√	√	√	√	√	√
L8	metalli	√	√	√	√	X	√
	organici	X	√	√	√	X	√
L9	metalli	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	organici	nd	nd	nd	nd	nd	nd
L10	metalli	√	√	√	√	√	√
	organici	√	√	√	√	X	√

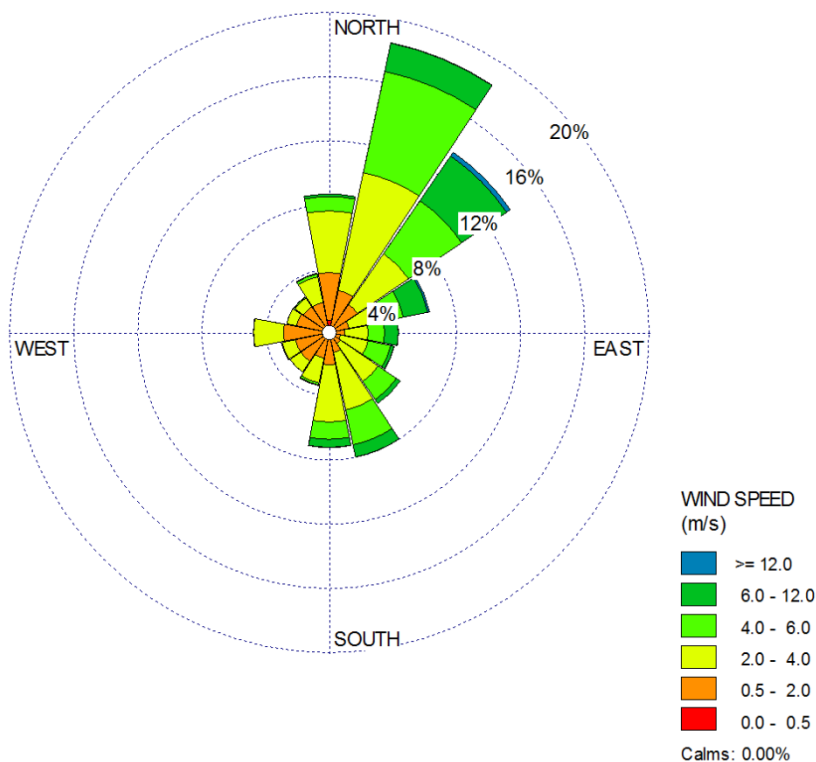
√ campione processato, X campione non idoneo per le analisi chimiche.



**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI**  
*Provveditorato Interregionale alle Opere Pubbliche*  
*Veneto-Trentino Alto Adige-Friuli Venezia Giulia*  
**Ufficio Tecnico per l'Antinquinamento della laguna di Venezia**

## Analisi dati meteorologici

La rosa dei venti del 2015 è ottenuta dai dati della stazione di San Giorgio dell'Istituto di Previsione e Segnalazione Maree del Comune di Venezia. La centralina meteo è stata recentemente installata sulla torretta ex radar del centro sportivo di eccellenza della compagnia della vela nell'isola di San Giorgio. L'anemometro è posizionato ad un'altezza di 14 metri sul livello del medio mare. Quanto rilevato nel 2015 risulta in accordo con le condizioni tipiche dell'area (Carrera *et al*, 1995) ovvero il vento proviene principalmente dal quadrante nord-orientale e secondariamente da quello sud-orientale (fig.3).



**Figura 2. Rosa dei venti dominanti in laguna di Venezia nel 2015, stazione di San Giorgio dell'ICPSM di Venezia.**

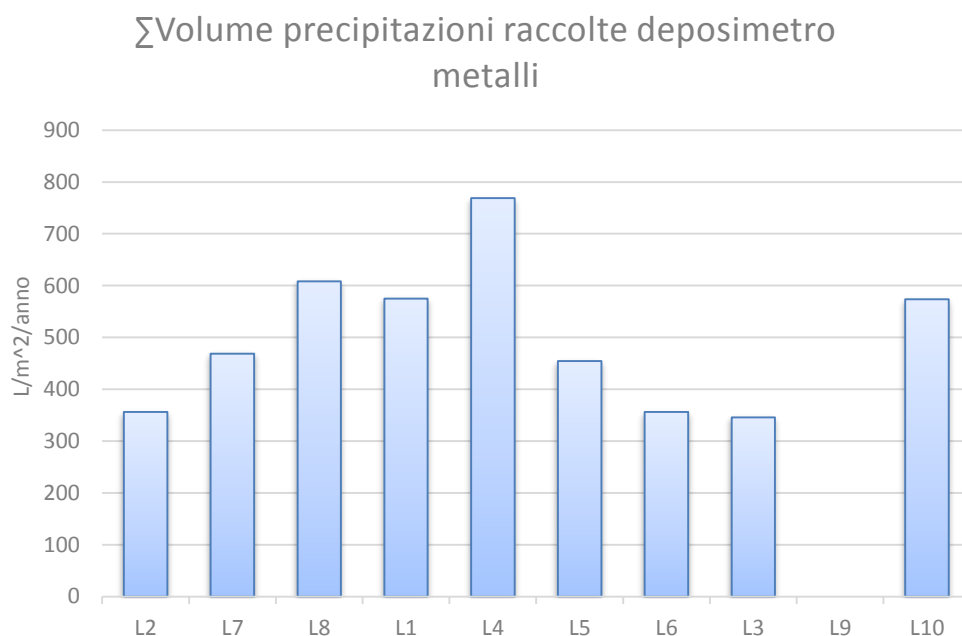
I deposimetri non sono dei veri pluviometri, ma possono fornire indicazioni sulla piovosità in base al volume di acqua raccolto durante il periodo di esposizione. In figura 3 è riportata la sommatoria





**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI**  
*Provveditorato Interregionale alle Opere Pubbliche*  
*Veneto-Trentino Alto Adige-Friuli Venezia Giulia*  
**Ufficio Tecnico per l'Antinquinamento della laguna di Venezia**

annuale delle precipitazioni raccolte nelle singole stazioni. In ascissa i siti sono ordinati con un criterio di distribuzione geografica in tre gruppi: Nord L8, L7 e L2; Centro L4, L6 e L1 e sud L3, L9 ed L10. La distribuzione delle precipitazioni è molto eterogenea, ad esempio le stazioni L4 e L6 sono entrambe a ridosso del centro storico di Venezia. La prima presenta il massimo di piovosità, mentre la seconda è tra i valori minimi.



**Figura 3. Sommatoria delle precipitazioni nel 2015.**

## 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. Come suggerito dalla linea guida dell'ISPRA tutte le determinazioni al di sotto del limite di variabilità del metodo sono state poste pari al limite di detezione.

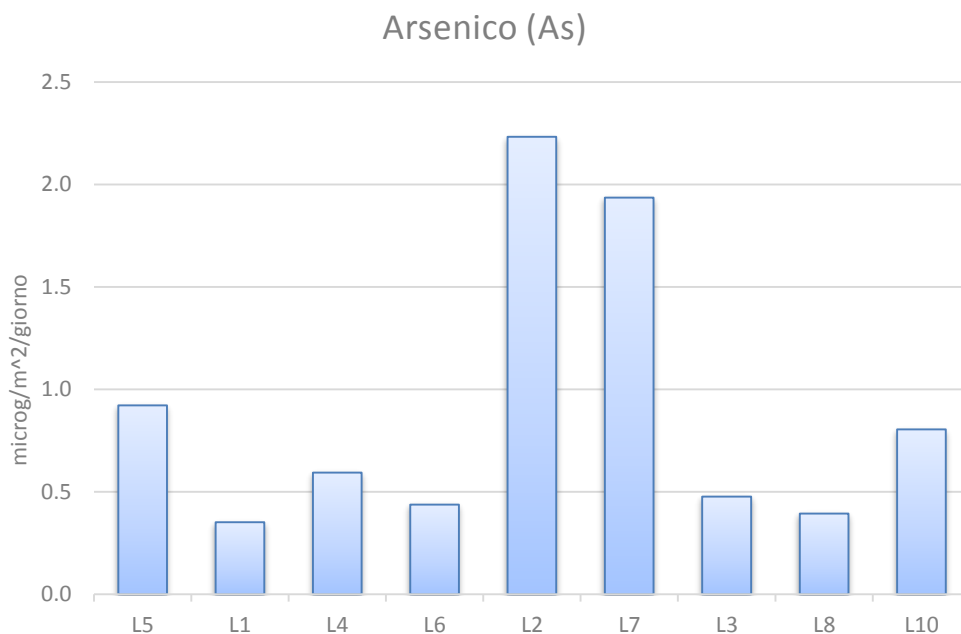
Come nelle relazioni precedenti per la rappresentazione grafica si è mantenuto la stazione di Tresse (L5) nell'area industriale di Porto Marghera come "riferimento", le altre stazioni sono state distribuite secondo un criterio di distanza crescente da essa. Tutti i valori medi di flusso sono



**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI**  
*Provveditorato Interregionale alle Opere Pubbliche*  
*Veneto-Trentino Alto Adige-Friuli Venezia Giulia*  
**Ufficio Tecnico per l'Antinquinamento della laguna di Venezia**

riportati anche in forma tabellare (tab.2). Il dato medio del flusso è spesso influenzato dalla presenza di hotspot, ovvero da condizioni temporanee che raramente si ripetono nelle campagne seguenti e sono di difficile interpretazione.

La distribuzione dei flussi è molto eterogenea e non sempre di chiara interpretazione, influenzata da condizioni locali e temporanee. Inoltre la disomogeneità del database contribuisce ulteriormente alla variabilità.

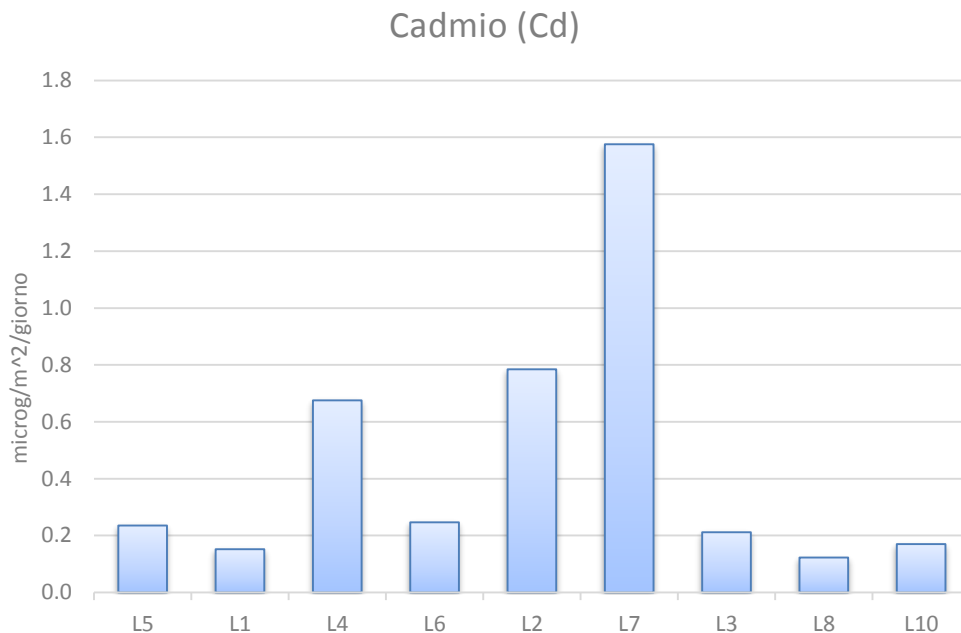


**Figura 4. Tassi medi giornalieri di deposizione di Arsenico nelle stazioni della rete SAMANET**

Le stazioni L2 e L7 presentano i flussi medi di deposizione di arsenico maggiori, ma la distribuzione temporale risulta diversa per L7 i flussi maggiori sono stati rilevati nei primi due cicli di misura mentre per L2 nel quarto e quinto (fig.4).



**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI**  
*Provveditorato Interregionale alle Opere Pubbliche*  
*Veneto-Trentino Alto Adige-Friuli Venezia Giulia*  
**Ufficio Tecnico per l'Antinquinamento della laguna di Venezia**



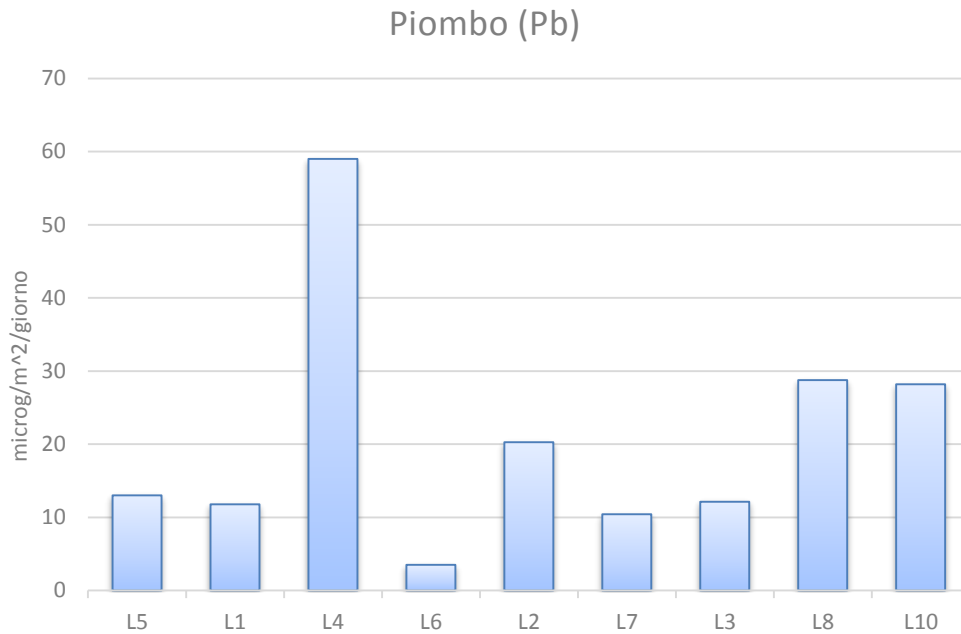
**Figura 5. Tassi medi giornalieri di deposizione di Cadmio nelle stazioni della rete SAMANET.**

In L7 il flusso medio di cadmio è dovuto ad un picco misurato nel secondo ciclo con valori di 5,7  $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{giorno}$ . Se si esclude quest'ultimo dalla media le stazioni con flussi di cadmio maggiori sono L4 e L2 tutte le altre presentano valori comparabili ed attorno ai 0,2  $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{giorno}$  (fig.5).

Per il piombo in L4 il tasso di deposizione è mediamente superiore a quello delle altre stazioni (fig.6) ma è caratterizzato da un'ampia variabilità, va da un massimo di 130  $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{giorno}$  ad un minimo di 12  $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{giorno}$ . La stazione L6 (Saccasessola) che si trova sempre vicina al centro storico di Venezia ha il tasso minimo. Quindi anche a breve distanza il contributo atmosferico cambia notevolmente. La stazioni L10 e L8 rappresentano ambienti diversi: la prima si trova in prossimità della statale Romea e delle attività del porto di Chioggia; la seconda è rappresentativa di una area di laguna libera relativamente lontana da attività antropiche, ma entrambe presentano flussi di deposizione di piombo confrontabili e superiori a quello di Porto Marghera (L5).



**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI**  
*Provveditorato Interregionale alle Opere Pubbliche*  
*Veneto-Trentino Alto Adige-Friuli Venezia Giulia*  
**Ufficio Tecnico per l'Antinquinamento della laguna di Venezia**

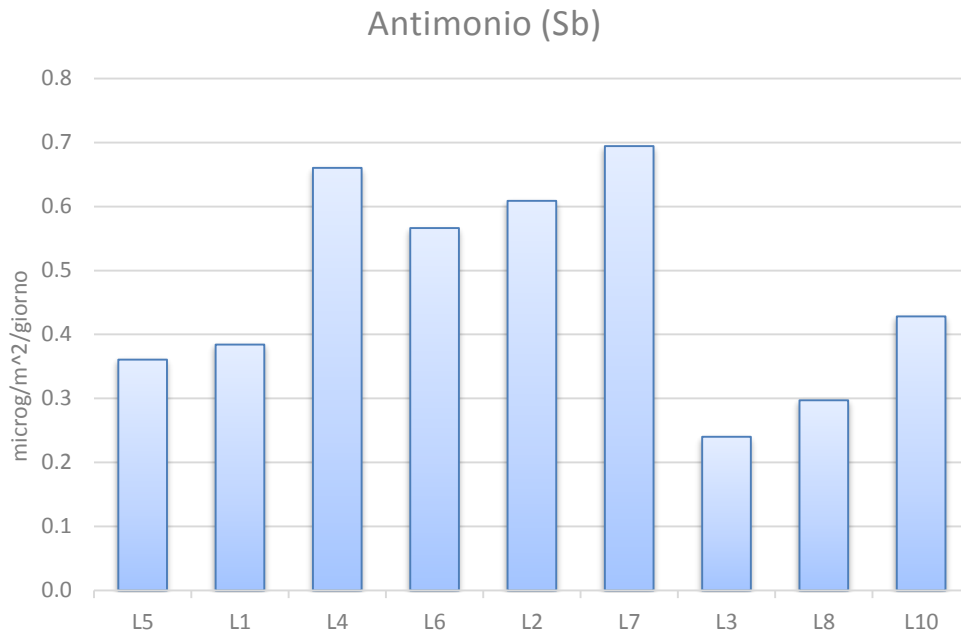


**Figura 6. Tassi medi giornalieri di deposizione di Piombo nelle stazioni della rete SAMANET**

Le stazioni poste in laguna nord e centrale (L4, L6, L2 e L7) presentano mediamente tassi di deposizione di antimonio più alti rispetto alle altre stazioni (Fig.7)



**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI**  
*Provveditorato Interregionale alle Opere Pubbliche*  
*Veneto-Trentino Alto Adige-Friuli Venezia Giulia*  
**Ufficio Tecnico per l'Antinquinamento della laguna di Venezia**

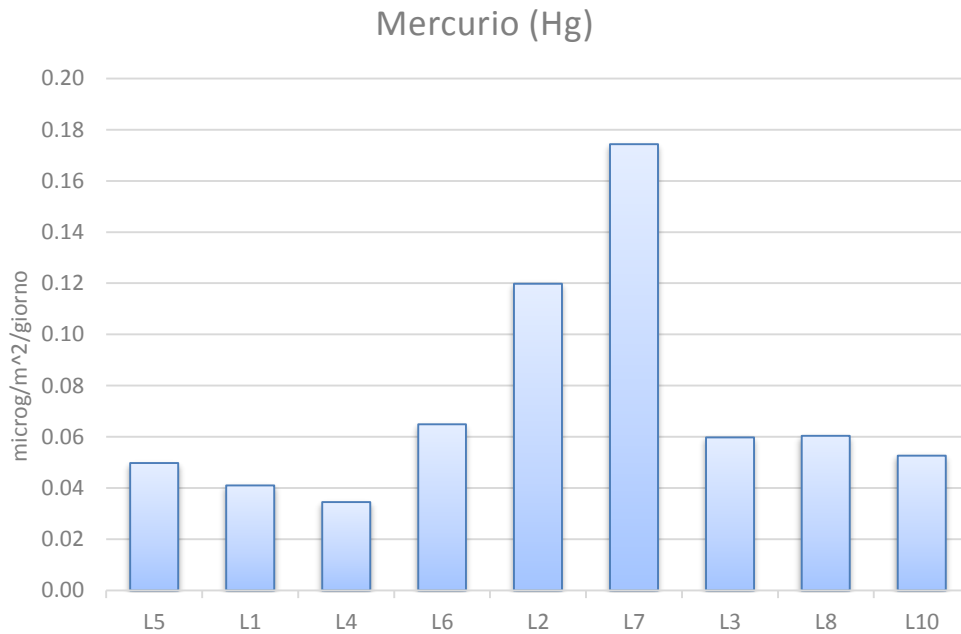


**Figura 7. Tassi medi giornalieri di deposizione di Antimonio nelle stazioni della rete SAMANET**

I flussi di deposizione del mercurio sono difficili da quantificare con i deposimetri bulk per il comportamento dell'elemento stesso. Le stazioni L2 ed L7 presentano i tassi di deposizione maggiori mentre tutte stazioni sono confrontabili (fig.8).



**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI**  
*Provveditorato Interregionale alle Opere Pubbliche*  
*Veneto-Trentino Alto Adige-Friuli Venezia Giulia*  
**Ufficio Tecnico per l'Antinquinamento della laguna di Venezia**

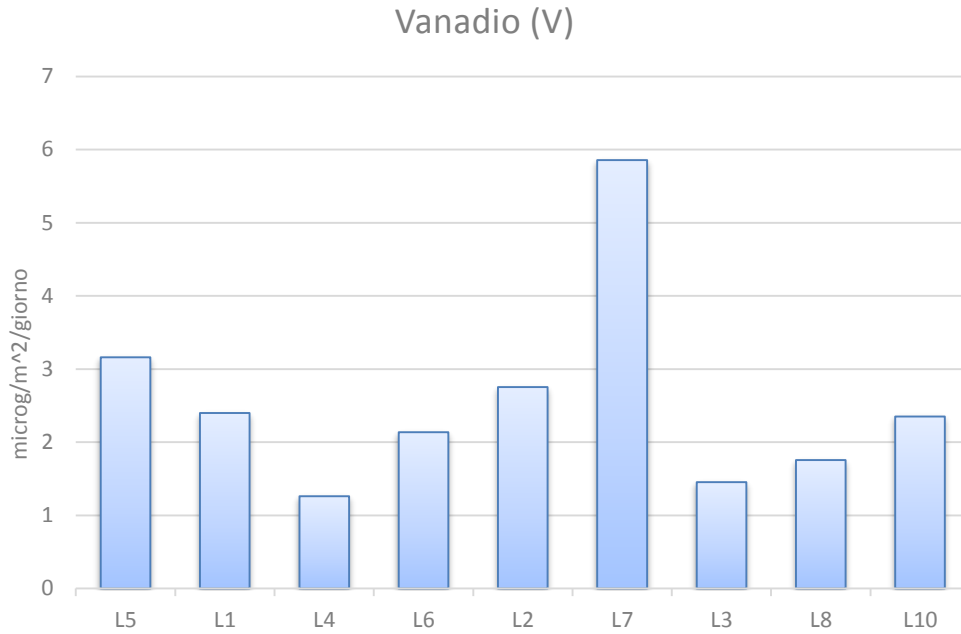


**Figura 8. Tassi medi giornalieri di deposizione di Mercurio nelle stazioni della rete SAMANET**

L'alto tasso di deposizione di vanadio in L7 (fig.9) è dovuto ad un hotspot rilevato nel terzo ciclo di misura con valori di  $16 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{giorno}$ . Lo stesso vale anche per il ferro  $5065 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{giorno}$  (fig.10), il nichel  $14.6 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{giorno}$  (fig.11) ed il cromo  $7.3 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{giorno}$  (fig.12). Generalmente la presenza di questi elementi è legata ad attività antropiche quali il traffico veicolare e l'uso di combustibili fossili (Mijić *et al* 2010). Ciò potrebbe esser dovuto a processi di trasporto dalla terraferma veneziana più efficienti o a condizioni temporanee che non si sono ripetute nel corso del monitoraggio.



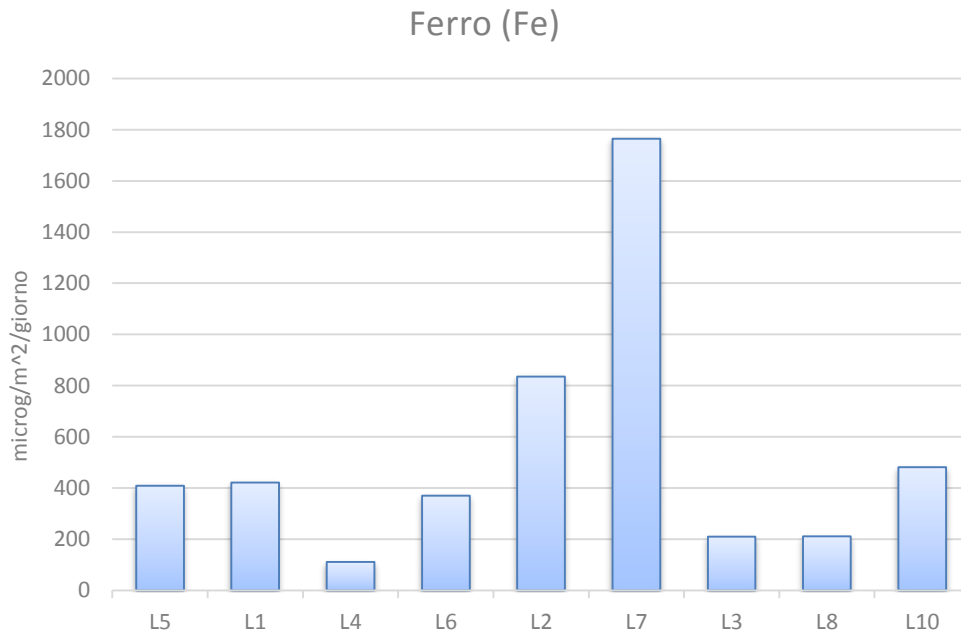
**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI**  
*Provveditorato Interregionale alle Opere Pubbliche*  
*Veneto-Trentino Alto Adige-Friuli Venezia Giulia*  
**Ufficio Tecnico per l'Antinquinamento della laguna di Venezia**



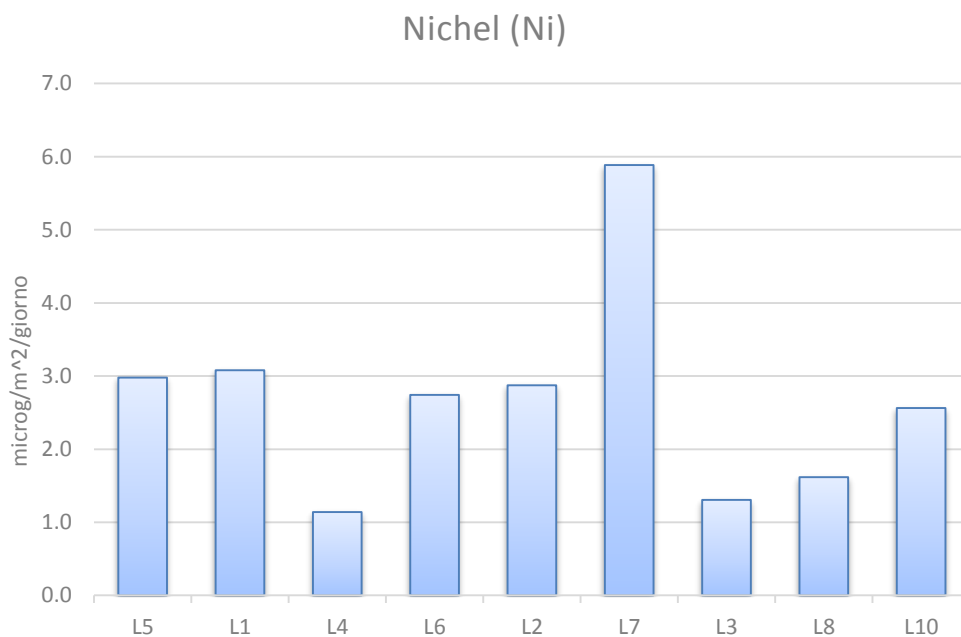
**Figura 9. Tassi medi giornalieri di deposizione di Vanadio nelle stazioni della rete SAMANET**



**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI**  
*Provveditorato Interregionale alle Opere Pubbliche*  
*Veneto-Trentino Alto Adige-Friuli Venezia Giulia*  
**Ufficio Tecnico per l'Antinquinamento della laguna di Venezia**



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

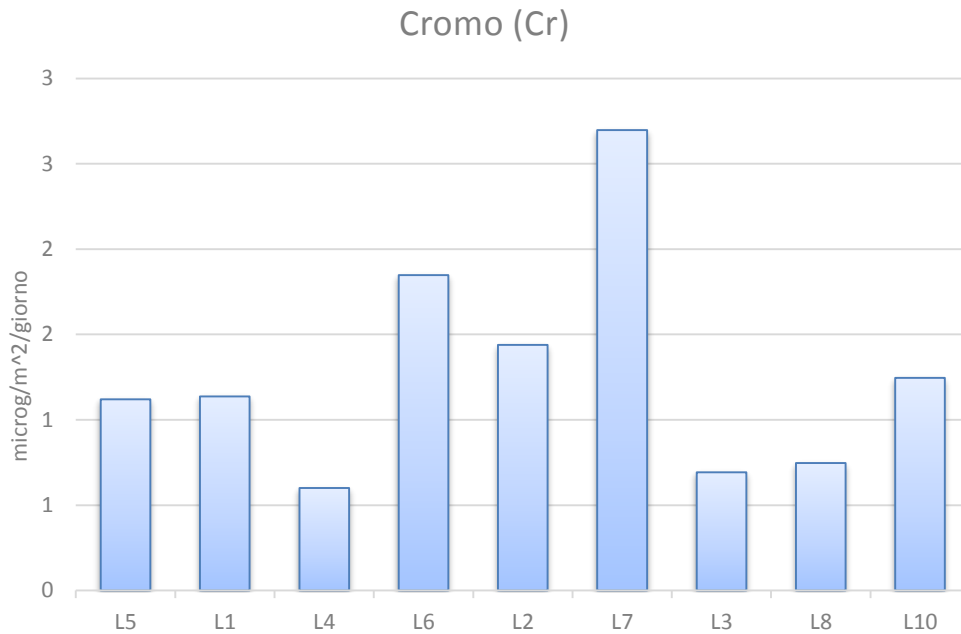


**Figura 11. Tassi medi giornalieri di deposizione di Nichel nelle stazioni della rete SAMANET**





**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI**  
*Provveditorato Interregionale alle Opere Pubbliche*  
*Veneto-Trentino Alto Adige-Friuli Venezia Giulia*  
**Ufficio Tecnico per l'Antinquinamento della laguna di Venezia**

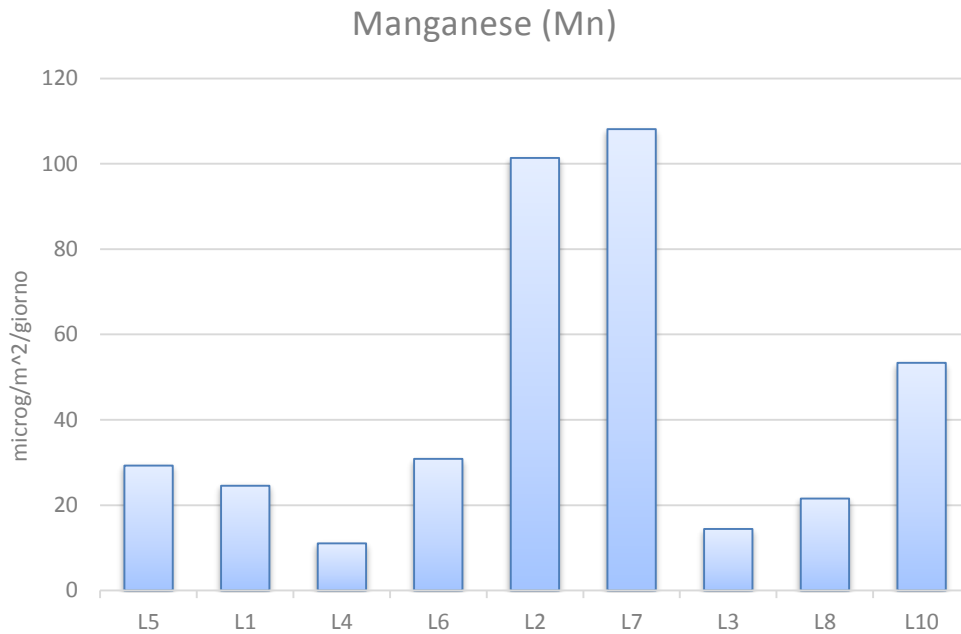


**Figura 12. Tassi medi giornalieri di deposizione di Cromo nelle stazioni della rete SAMANET**

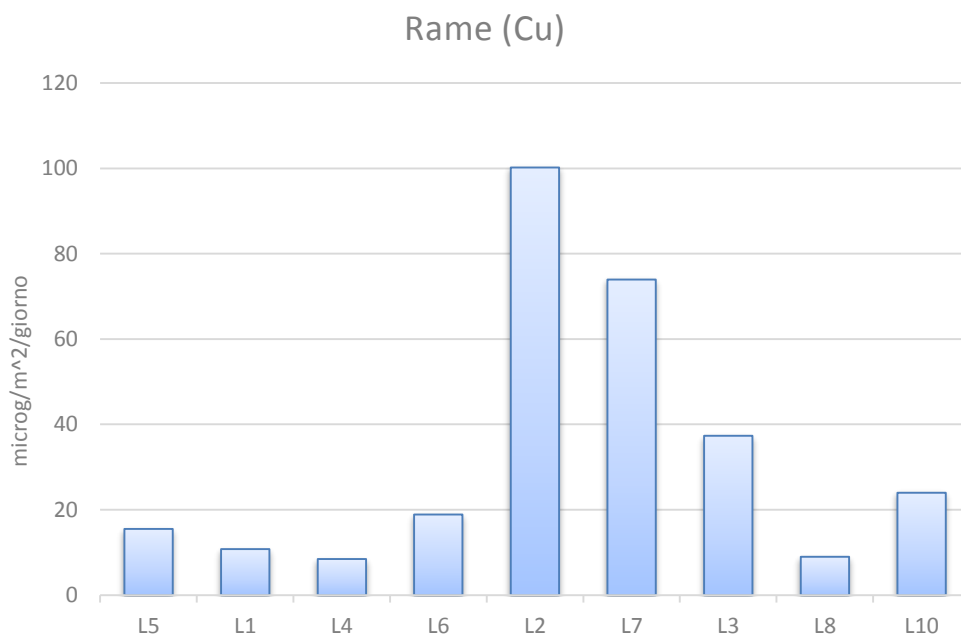
La distribuzione dei flussi di manganese (fig.13), rame (fig.14) e zinco (fig.15) in particolare nelle stazioni L2 e L7 risultano influenzate da picchi estemporanei che si verificano però in periodi diversi rispettivamente nel quarto e nel secondo ciclo di misura.



**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI**  
*Provveditorato Interregionale alle Opere Pubbliche*  
*Veneto-Trentino Alto Adige-Friuli Venezia Giulia*  
**Ufficio Tecnico per l'Antinquinamento della laguna di Venezia**



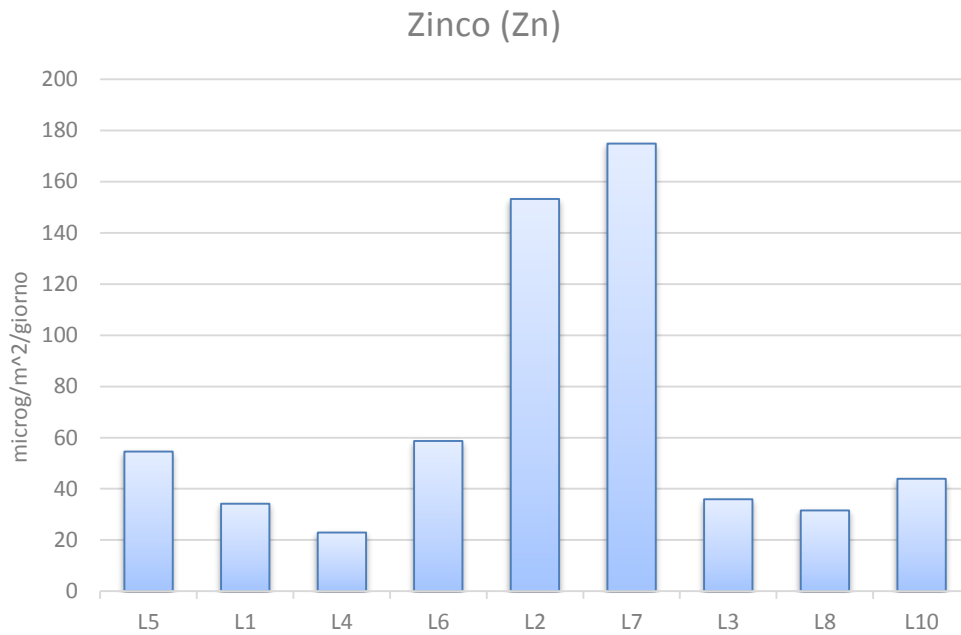
**Figura 13. Tassi medi giornalieri di deposizione di Manganese nelle stazioni della rete SAMANET**





**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI**  
*Provveditorato Interregionale alle Opere Pubbliche*  
*Veneto-Trentino Alto Adige-Friuli Venezia Giulia*  
**Ufficio Tecnico per l'Antinquinamento della laguna di Venezia**

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



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



**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI**  
*Provveditorato Interregionale alle Opere Pubbliche*  
*Veneto-Trentino Alto Adige-Friuli Venezia Giulia*  
**Ufficio Tecnico per l'Antinquinamento della laguna di Venezia**

**Tabella 3- 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	0.35	0.04	0.15	0.38	11.79	3.08	24.52	2.40	1.14	10.80	422	34
L2	2.23	0.12	0.78	0.61	20.25	2.87	101.35	2.75	1.44	100.18	836	153
L3	0.48	0.06	0.21	0.24	12.13	1.31	14.41	1.45	0.69	37.34	211	36
L4	0.59	0.03	0.68	0.66	59.00	1.14	11.03	1.26	0.60	8.41	112	23
L5	0.92	0.05	0.24	0.36	12.98	2.98	29.24	3.16	1.12	15.52	409	55
L6	0.44	0.06	0.25	0.57	3.50	2.74	30.82	2.14	1.85	18.88	371	59
L7	1.94	0.17	1.58	0.69	10.41	5.88	108.13	5.86	2.70	73.92	1764	175
L8	0.39	0.06	0.12	0.30	28.78	1.62	21.50	1.76	0.75	8.95	211	32
L9	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
L10	0.80	0.05	0.17	0.43	28.20	2.56	53.38	2.35	1.24	23.96	482	44

### Andamenti temporali delle deposizioni di microinquinanti inorganici

Modelli di regressione lineare sono stati applicati per verificare la presenza di andamenti temporali dei flussi delle deposizioni atmosferiche. L'analisi statistica è stata condotta a scala lagunare. L'indice di tendenza centrale utilizzato per l'elaborazione è la mediana, che in questo caso, risulta più rappresentativo della media in quanto il coefficiente di variazione è superiore al 50% (ARPAV, 2014). Quasi tutti i metalli confermano quanto già evidenziato nelle relazioni precedenti (tab.4):

I flussi di arsenico, mercurio, cromo e zinco sono costanti nel tempo e non presentano nessuna tendenza significativa (figg. 16-19)

I flussi di cadmio, antimonio, piombo, nichel e vanadio continuano a diminuire confermando il loro trend temporale (figg. 20-24), mentre per manganese, rame e ferro il modello lineare non evidenzia, a differenza della relazione precedente, una tendenza negativa (fig.25-27).



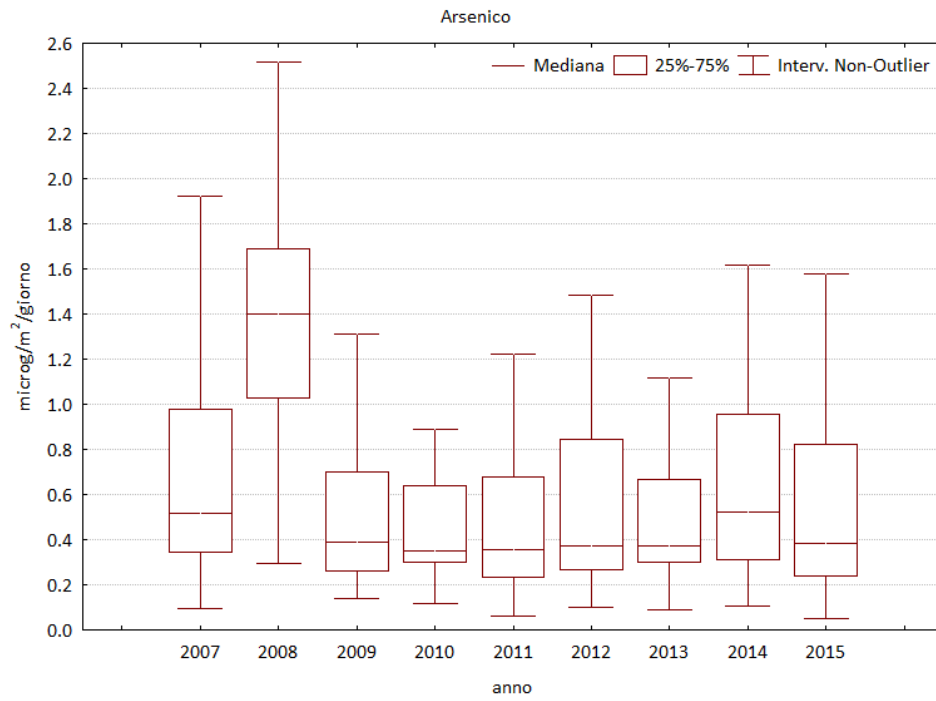
**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI**  
*Provveditorato Interregionale alle Opere Pubbliche*  
*Veneto-Trentino Alto Adige-Friuli Venezia Giulia*  
**Ufficio Tecnico per l'Antinquinamento della laguna di Venezia**

**Tabella 4- Risultati del modello di regressione lineare  $y = ax+b$  ,  $t$  e  $t_{\alpha(0.05, n-2)}$ . In grassetto sono riportate quelle risultate statisticamente significative.**

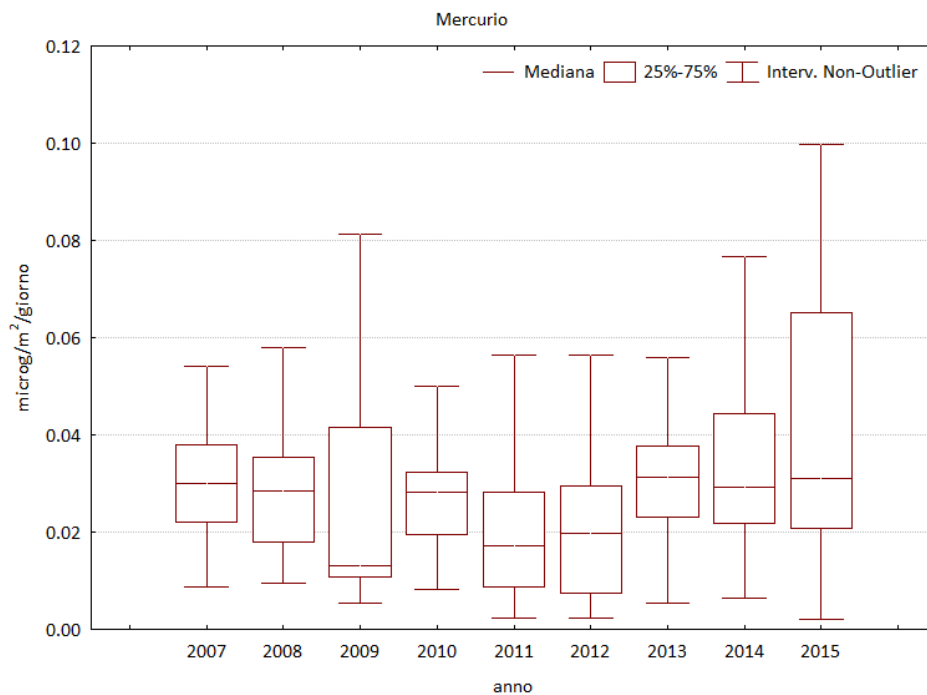
	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>t</b>	$t_{\alpha(0.05, n-2)}$
As	-0.053	107.3	-1.26	2.36
Hg	0.00058	-1.14	0.64	2.36
Cd	<b>-0.046</b>	<b>94.41</b>	<b>-3.04</b>	2.36
Sb	<b>-0.034</b>	<b>69.96</b>	<b>-4.04</b>	2.36
Pb	<b>-1.788</b>	<b>3612.09</b>	<b>-3.75</b>	2.36
Ni	<b>-0.42</b>	<b>847.39</b>	<b>-5.57</b>	2.36
Mn	-0.826	1677.5	-2.22	2.36
V	<b>-0.17</b>	<b>344.52</b>	<b>-3.95</b>	2.36
Cr	-0.041	85.165	-1.75	2.36
Cu	-0.458	931.3	-2.34	2.36
Fe	-9.18	18643	-1.32	2.36
Zn	-0.809	1660	-2.14	2.36



**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI**  
*Provveditorato Interregionale alle Opere Pubbliche*  
*Veneto-Trentino Alto Adige-Friuli Venezia Giulia*  
**Ufficio Tecnico per l'Antinquinamento della laguna di Venezia**



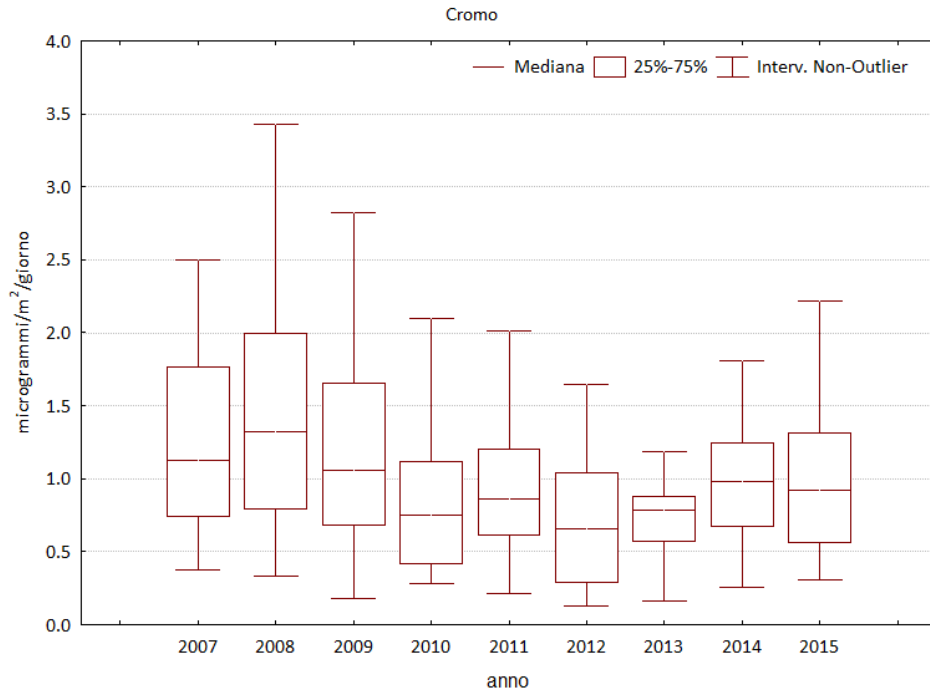
**Figura 16. Distribuzione temporale dei flussi di arsenico in laguna di Venezia**



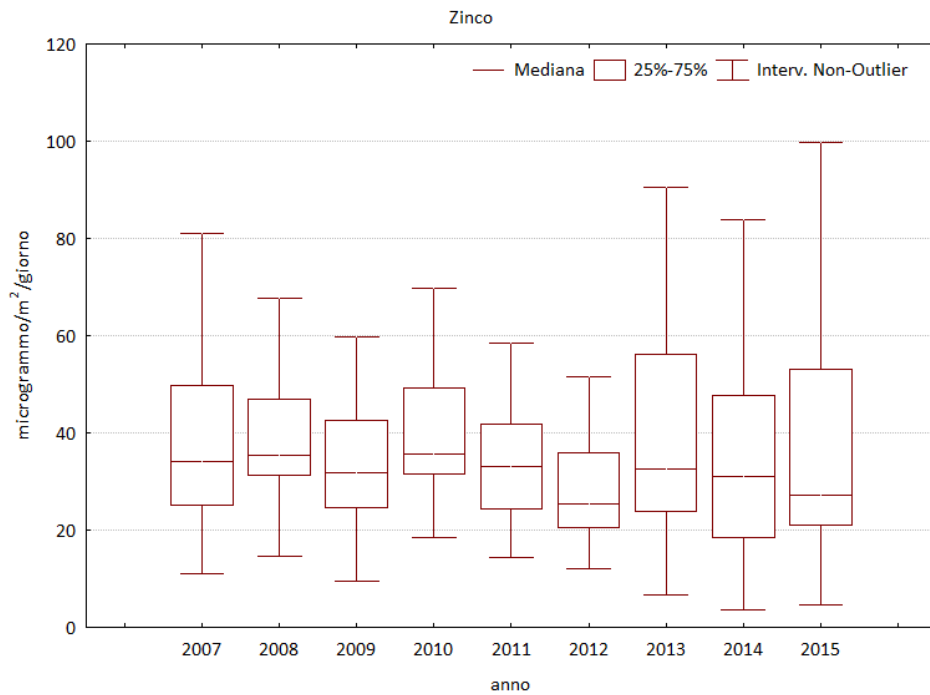
**Figura 17. Distribuzione temporale dei flussi di mercurio in laguna di Venezia**



**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI**  
*Provveditorato Interregionale alle Opere Pubbliche*  
*Veneto-Trentino Alto Adige-Friuli Venezia Giulia*  
**Ufficio Tecnico per l'Antinquinamento della laguna di Venezia**



**Figura 18. Distribuzione temporale dei flussi di cromo in laguna di Venezia**

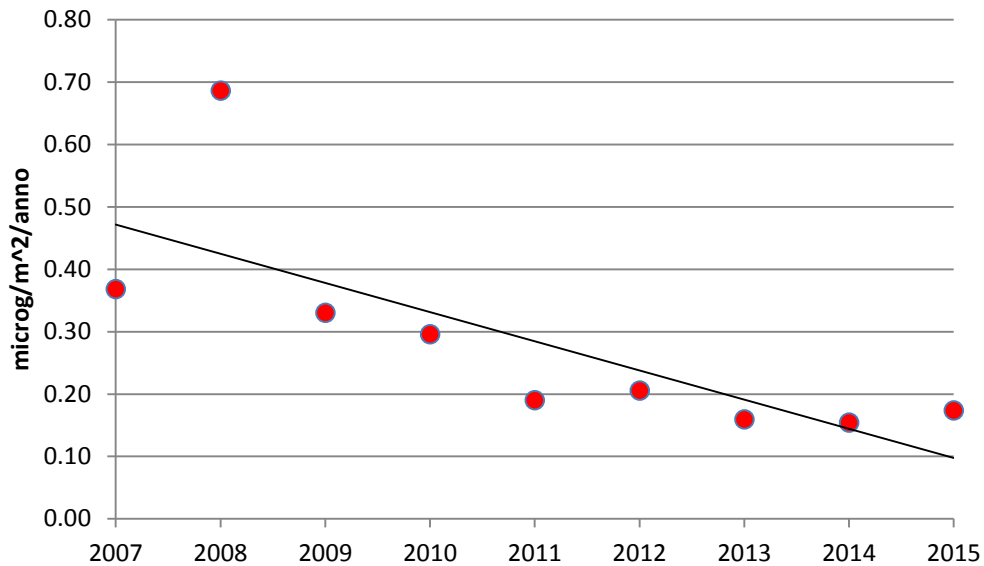


**Figura 19. Distribuzione temporale dei flussi di zinco in laguna di Venezia**



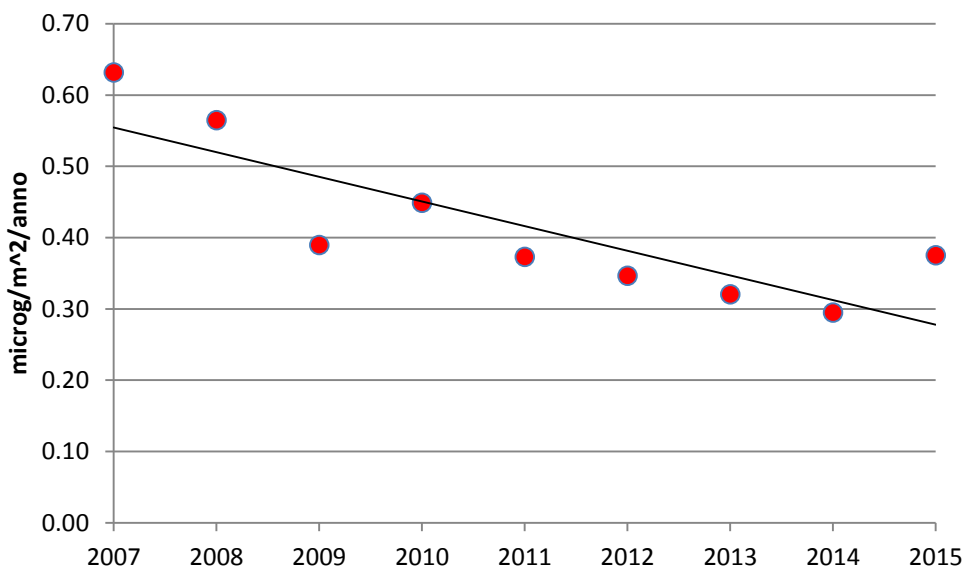
**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI**  
*Provveditorato Interregionale alle Opere Pubbliche*  
*Veneto-Trentino Alto Adige-Friuli Venezia Giulia*  
**Ufficio Tecnico per l'Antinquinamento della laguna di Venezia**

### Cadmio



**Figura 20. Cadmio: flussi mediani e linea di tendenza in laguna di Venezia**

### Antimonio



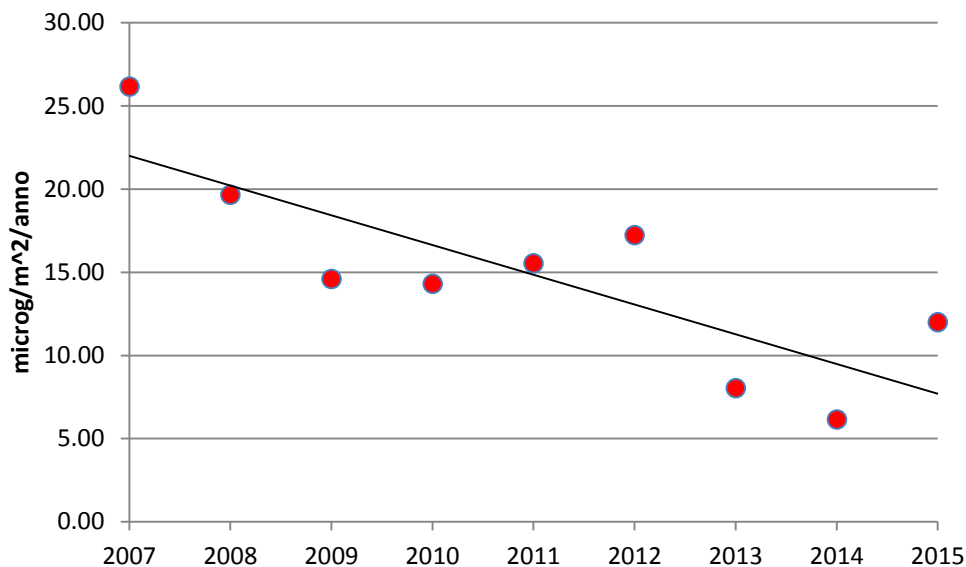
**Figura 21. Antimonio: flussi mediani e linea di tendenza in laguna di Venezia**





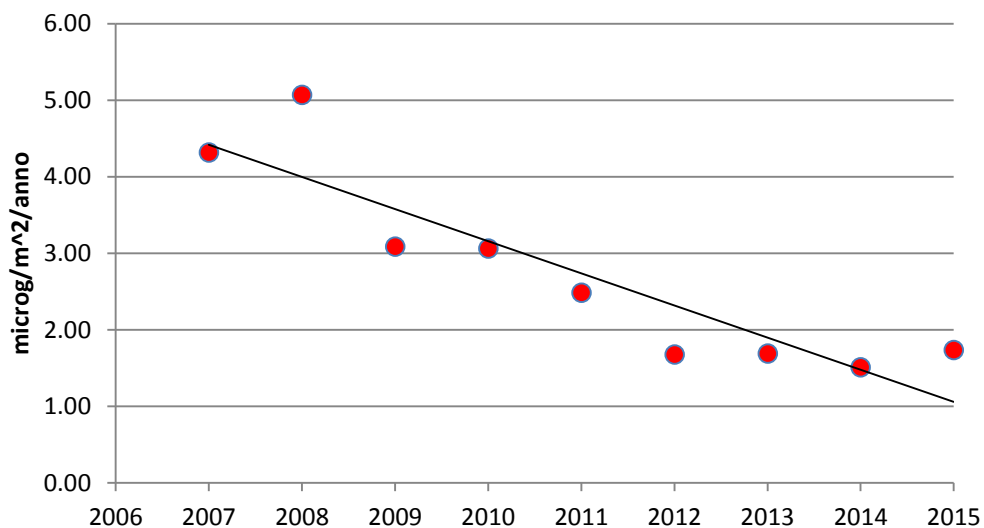
**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI**  
*Provveditorato Interregionale alle Opere Pubbliche*  
*Veneto-Trentino Alto Adige-Friuli Venezia Giulia*  
**Ufficio Tecnico per l'Antinquinamento della laguna di Venezia**

### Piombo



**Figura 22. Piombo: flussi mediani e linea di tendenza in laguna di Venezia**

### Nichel

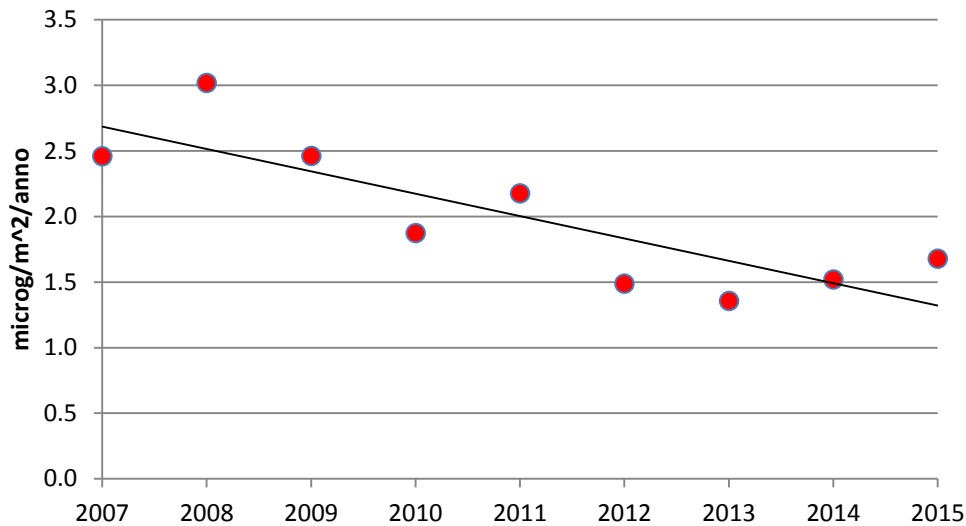


**Figura 23. Nichel: flussi mediani e linea di tendenza in laguna di Venezia**



**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI**  
*Provveditorato Interregionale alle Opere Pubbliche*  
*Veneto-Trentino Alto Adige-Friuli Venezia Giulia*  
**Ufficio Tecnico per l'Antinquinamento della laguna di Venezia**

## Vanadio



**Figura 24. Vanadio: flussi mediani e linea di tendenza in laguna di Venezia**

## Deposizioni di microinquinanti organici persistenti in laguna di Venezia

Il programma di monitoraggio del provveditorato prevede l'analisi di 79 microinquinanti organici (POPs) raggruppati in cinque famiglie: diossine e furani (PCDD-PCDF); Policlorobifenili (PCB); Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA); Polibromodifeniletere (PBDE); Esaclorobenzene. Con l'acronimo POPs (Persistent Organic Pollutants: POP) si identificano quelle molecole organiche che: posseggono caratteristiche tossiche; sono persistenti; subiscono processi di bioaccumulo; sono propensi al trasporto atmosferico transfrontaliero; sono in grado di causare gravi danni alla salute umana o all'ambiente sia vicino che lontano dalla fonte di emissione (Van der Gon et al. 2007).

I flussi medi giornalieri di deposizione dei diversi microinquinanti organici sono stati calcolati come media dei flussi nelle diverse campagne di monitoraggio. Come per i microinquinanti inorganici, per



**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI**  
*Provveditorato Interregionale alle Opere Pubbliche*  
*Veneto-Trentino Alto Adige-Friuli Venezia Giulia*  
**Ufficio Tecnico per l'Antinquinamento della laguna di Venezia**

le determinazioni analitiche inferiori al limite di rilevabilità del metodo è stato posto un valore pari al limite stesso. In tabella 5 sono riportati i flussi medi giornalieri del 2015. Anche in questo caso per un criterio di omogeneità, nella rappresentazione grafica è stato assunto L5 come “riferimento” e le altre stazioni sono state distribuite secondo un criterio di distanza crescente da essa, benché quest’ultima stazione sia stata esclusa dalle rappresentazioni in quanto poco rappresentativa, in quanto solamente due campioni sono stati ritenuti validi su sei cicli di misura. Inoltre, come precedentemente riportato, non sono disponibili i dati della stazione L9 di valle Millecampi a causa dell’incidente avvenuto all’inizio dell’anno.

**Tabella 5- Tassi medi di deposizione del 2015 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	ΣPCDD/F	ΣPCBdl	ΣPCB	HCB	ΣIPA	ΣPBDE
L1	0.936	0.226	1585	0.06	141	322
L2	1.047	0.352	8711	0.03	130	624
L3	0.943	0.226	1277	0.02	64	324
L4	1.095	0.228	631	0.04	203	357
L5						
L6	0.898	0.238	409	0.02	120	278
L7	0.927	0.231	1132	0.03	209	286
L8	0.870	0.224	372	0.02	103	362
L9						
L10	0.860	0.225	617	0.02	106	379

### **Diossine e Furani (PCDD – PCDF)**

Le *diossine* sono un sottoprodotto indesiderato di una serie di processi chimici e/o di combustione. Esse possono originarsi dai processi di sintesi di composti clorurati e dai processi di combustione

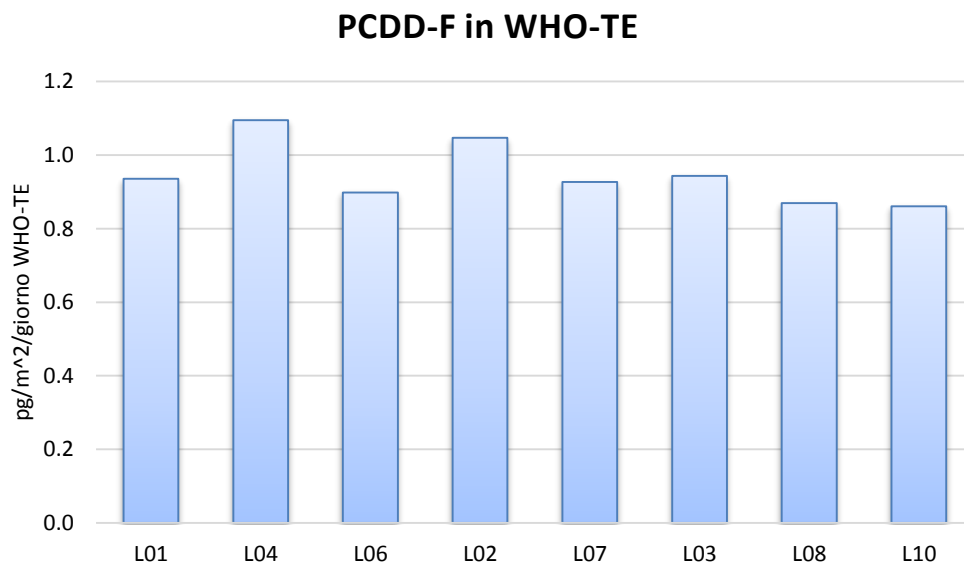


**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI**  
*Provveditorato Interregionale alle Opere Pubbliche*  
*Veneto-Trentino Alto Adige-Friuli Venezia Giulia*  
**Ufficio Tecnico per l'Antinquinamento della laguna di Venezia**

non controllata che coinvolgono vari prodotti quali: materie plastiche; termoplastiche; termoindurenti; nonché reflui e rifiuti contenenti composti clorurati.

Le diossine ed i furani sono idrocarburi aromatici clorurati particolarmente stabili e persistenti nell'ambiente infatti costituiscono due delle dodici classi di inquinanti organici persistenti riconosciute a livello internazionale dall'UNEP. In totale esistono 75 congeneri di diossine e 135 di furani. Di questi però solo 7 PCDD e 10 PCDF destano particolare interesse dal punto di vista tossicologico. 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).

La distribuzione dei flussi di diossine in laguna risulta sostanzialmente omogenea, evidenziando una contaminazione diffusa (fig.25). In ogni caso il livello di contaminazione è paragonabile a quello delle aree rurali determinato in Belgio e ben inferiore ai flussi stimati sempre nelle aree rurali in Francia e nel Regno Unito (European Commission-ELICC, 2002)



**Figura 25. Flussi medi giornalieri di deposizione di PCDD-PCDF nelle diverse stazioni della rete SAMANET**



**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI**  
*Provveditorato Interregionale alle Opere Pubbliche*  
*Veneto-Trentino Alto Adige-Friuli Venezia Giulia*  
**Ufficio Tecnico per l'Antinquinamento della laguna di Venezia**

## **Policlorobifenili (PCB)**

I policlorobifenili sono molecole di sintesi utilizzati in diversi processi industriali. Sono composti molto stabili, persistenti in ambiente e danno fenomeni di bioaccumulo. Dei 209 congeneri possibili ne vengono determinati 35 così suddivisi:

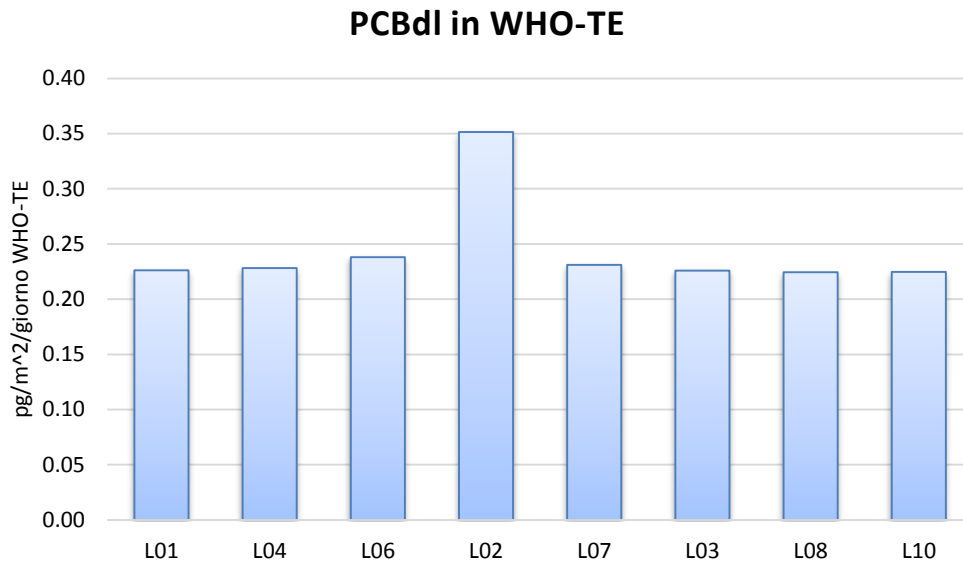
- 12 PCB-dioxin like previsti dal WHO;
- 23 PCB-no dioxin like proposti dall'Istituto Superiore di Sanità (28, 52, 95, 101, 99, 110, 151, 149, 146, 153, 138, 187, 183, 177, 180, 170, 128, 155, 188, 208, 205, 206, 209).

I PCB no dioxin-like comprendono la maggioranza dei congeneri che si ritrovano generalmente nelle catene alimentari. Per queste molecole non è stato ancora definito un approccio basato sui TEQ a causa delle eterogeneità mostrata nella persistenza, nei meccanismi di bioaccumulo e di tossicità, (La Rocca et al., 2006). Invece i PCBdl hanno comportamenti simili alle diossine che consente un approccio basato sul concetto della tossicità equivalente.

Il picco di PCBdl in L2 è dovuto ad un hotspot rilevato nella campagna di giugno-agosto. Se si esclude questa determinazione dalla rappresentazione grafica la distribuzione, come per le diossine, risulta omogenea (fig.26).



**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI**  
*Provveditorato Interregionale alle Opere Pubbliche*  
*Veneto-Trentino Alto Adige-Friuli Venezia Giulia*  
**Ufficio Tecnico per l'Antinquinamento della laguna di Venezia**

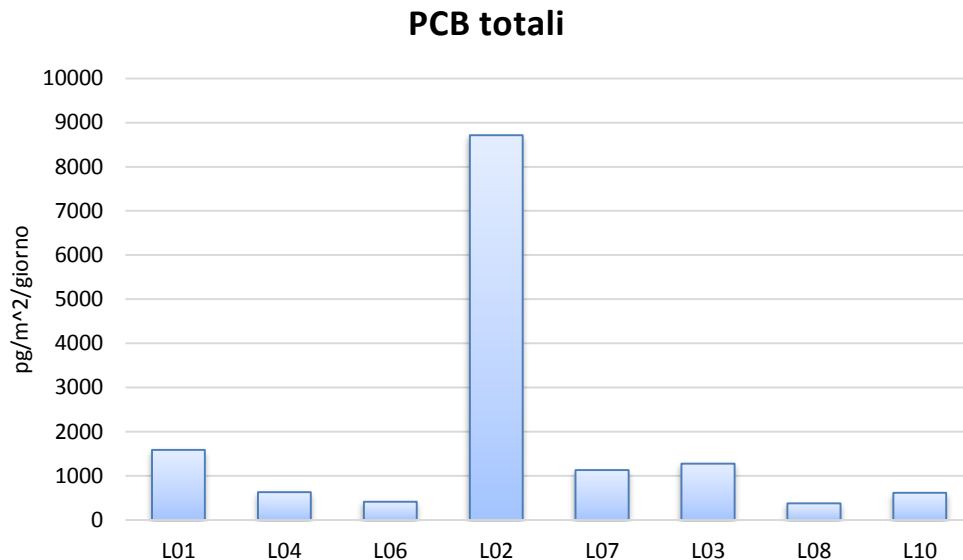


**Figura 26. Flussi medi giornalieri di deposizione di PCB-DL nelle diverse stazioni della rete SAMANET**

Anche per i PCB totali la stazione con i flussi più alti risulta L2, ma anche in questo caso la distribuzione risulta pesantemente influenzata da un hotspot rilevato nel ciclo di giugno-agosto con un tasso di deposizione superiore a 33000 pg/m<sup>2</sup>/giorno (fig.27).



**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI**  
*Provveditorato Interregionale alle Opere Pubbliche*  
*Veneto-Trentino Alto Adige-Friuli Venezia Giulia*  
**Ufficio Tecnico per l'Antinquinamento della laguna di Venezia**



**Figura 27. Tasso medio giornaliero di deposizione della sommatoria dei PCB no dioxin like nelle diverse stazioni della rete SAMANET**

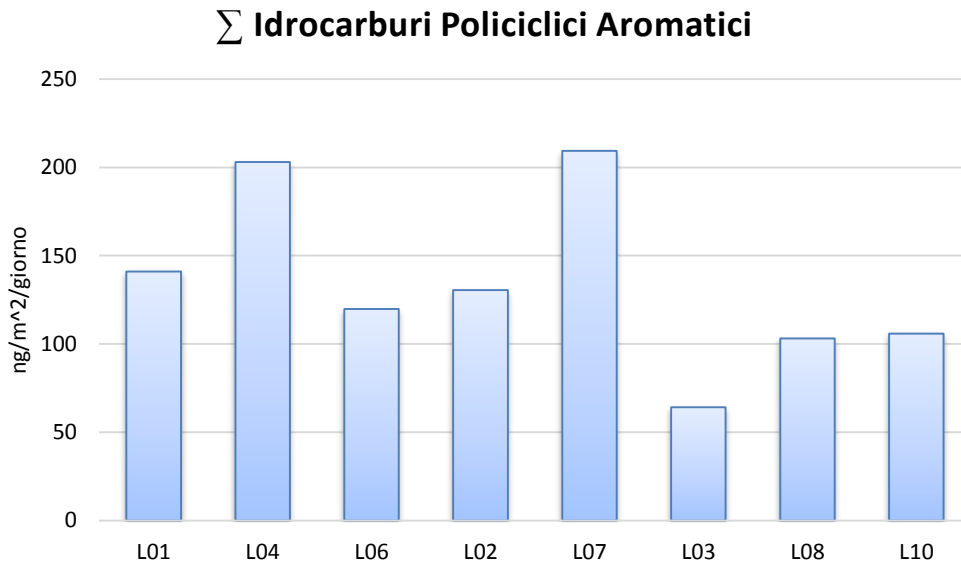
### **Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA)**

Gli IPA sono un gruppo molto eterogeneo, che hanno origine dalla combustione incompleta di materiali organici, in particolare il legno ed i combustibili fossili. Data la loro origine sono molto diffusi nell'ambiente. Gli IPA oggetto di indagine sono: Naftalene; Acenaftilene; Acenaftene; Fluorene, Fenantrene; Antracene; Fluorantene; Pirene; Benzo(a)pirene; Perilene; Benzo(a)antracene; Crisene; Benzo(b)fluorantene; Benzo(k)fluorantene; Benzo(a)pirene; Indeno(1,2,3,cd)pirene; Dibenzo(a,h)antracene; Benzo(g,h,i)perilene.

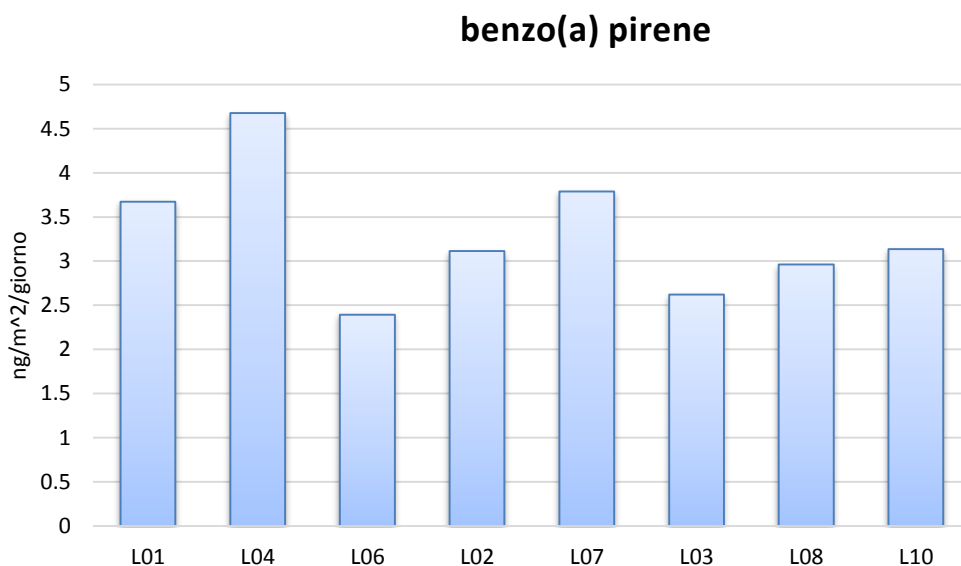
La distribuzione dei flussi in laguna risulta eterogenea con i flussi maggiori nella stazione di Venezia L4 e Dese L7 (fig.28). Di tutte le molecole di IPA il benzo(a)pirene è la più tossica ed è riconosciuta come sostanza cancerogena dall' IARC. Questa molecola viene spesso utilizzata come tracciante per lo studio della distribuzione degli IPA. Come per la sommatoria degli IPA anche il benzo(a)pirene presenta una distribuzione eterogenea con flussi maggiori nelle stazioni di Venezia o in laguna aperta (L7) rispetto a quelle più vicine all'area industriale di porto Marghera (fig.29).



**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI**  
*Provveditorato Interregionale alle Opere Pubbliche*  
*Veneto-Trentino Alto Adige-Friuli Venezia Giulia*  
**Ufficio Tecnico per l'Antinquinamento della laguna di Venezia**



**Figura 28. Tassi medi giornalieri di deposizione degli idrocarburi policiclici aromatici.**



**Figura 29. Tassi medi giornalieri di deposizione di benzo(a)pirene**



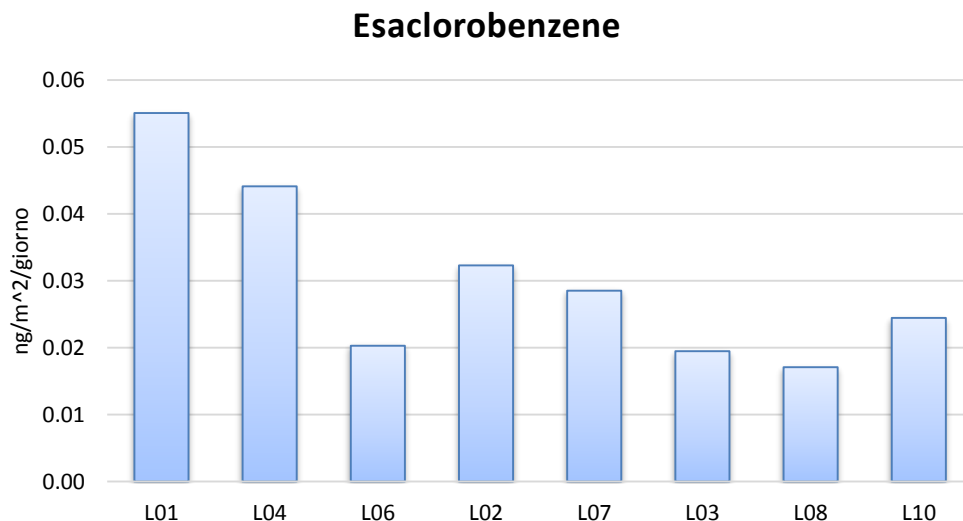


**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI**  
*Provveditorato Interregionale alle Opere Pubbliche*  
*Veneto-Trentino Alto Adige-Friuli Venezia Giulia*  
**Ufficio Tecnico per l'Antinquinamento della laguna di Venezia**

In ogni caso la presenza di benzo(a)pirene nella miscela degli IPA non supera mai il 5% ciò probabilmente è dovuto al comportamento di questa molecola in atmosfera, in quanto 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; Masclat et al., 1995; Behymer and Hites, 1988).

### Esaclorobenzene (HCB)

I flussi di deposizione maggiori sono in L1 e L4 (fig. 30). Per la stazione di Fusina questo conferma quanto già visto in precedenza ovvero nelle stazioni in prossimità dell'area industriale il tasso di deposizione dell'esaclorobenzene è più alto in quanto questa molecola è uno dei principali sottoprodotti nei processi di produzione degli idrocarburi clorurati ancora presenti a Porto Marghera. Per L4 invece il valore medio è fortemente influenzato da un hotspot misurato nel ciclo invernale di dicembre 2015-febbraio 2016 (0.17 ng/m<sup>2</sup>/giorno) di un ordine di grandezza superiore ai cinque stimati nei cicli precedenti (in media 0.02 ng/m<sup>2</sup>/giorno).



**Figura 30. Tassi medio giornaliero di deposizione dell'Esaclorobenzene**



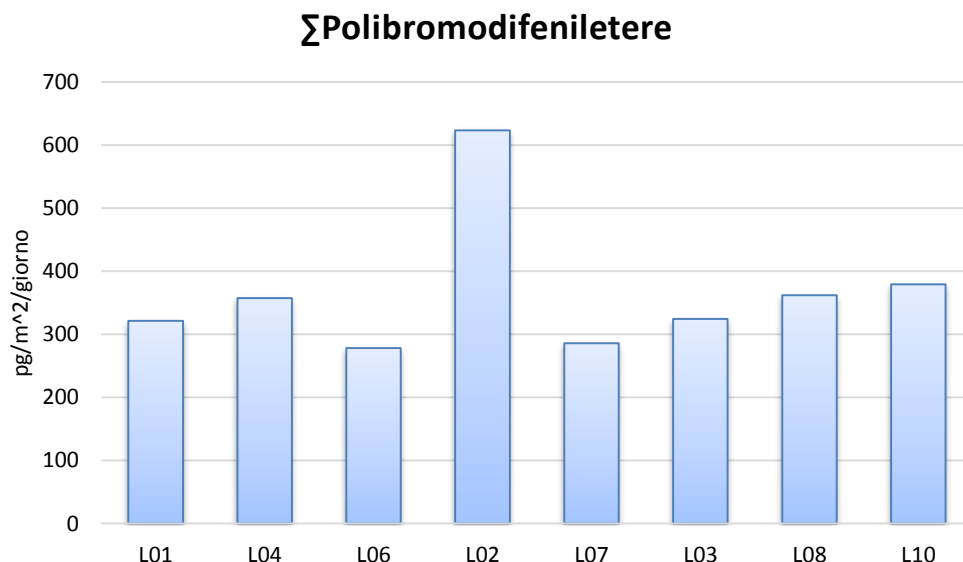
**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI**  
*Provveditorato Interregionale alle Opere Pubbliche*  
*Veneto-Trentino Alto Adige-Friuli Venezia Giulia*  
**Ufficio Tecnico per l'Antinquinamento della laguna di Venezia**

## Polibromodifeniletere (PBDE)

I PBDE sono molecole organiche polibromurate utilizzate come ritardanti di fiamma. Dato il loro basso costo di produzione e l'alta efficienza sono ampiamente utilizzate nei processi produttivi di plastiche, resine e gomme. 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).

I congeneri analizzati ed anche i più diffusi sono: BDE-28; BDE-47; BDE-99; BDE-100; BDE-153; BDE-154.

La stazione di Campalto L2 (fig.31) presenta il tasso medio annuale di deposizione più alto in laguna, ma anche in questo caso il risultato è pesantemente influenzato dal valore misurato nel ciclo di agosto-ottobre. Escludendo quest'ultimo dal calcolo il tasso medio di deposizione è di 470  $\text{pg}/\text{m}^2/\text{giorno}$  e la distribuzione dei flussi nella rete samantet risulta sostanzialmente omogenea.



**Figura 31. Tassi giornalieri di deposizione della sommatoria di Polibromodifeniletere.**



**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI**  
*Provveditorato Interregionale alle Opere Pubbliche*  
*Veneto-Trentino Alto Adige-Friuli Venezia Giulia*  
**Ufficio Tecnico per l'Antinquinamento della laguna di Venezia**

## Andamenti temporali delle deposizioni di microinquinanti organici

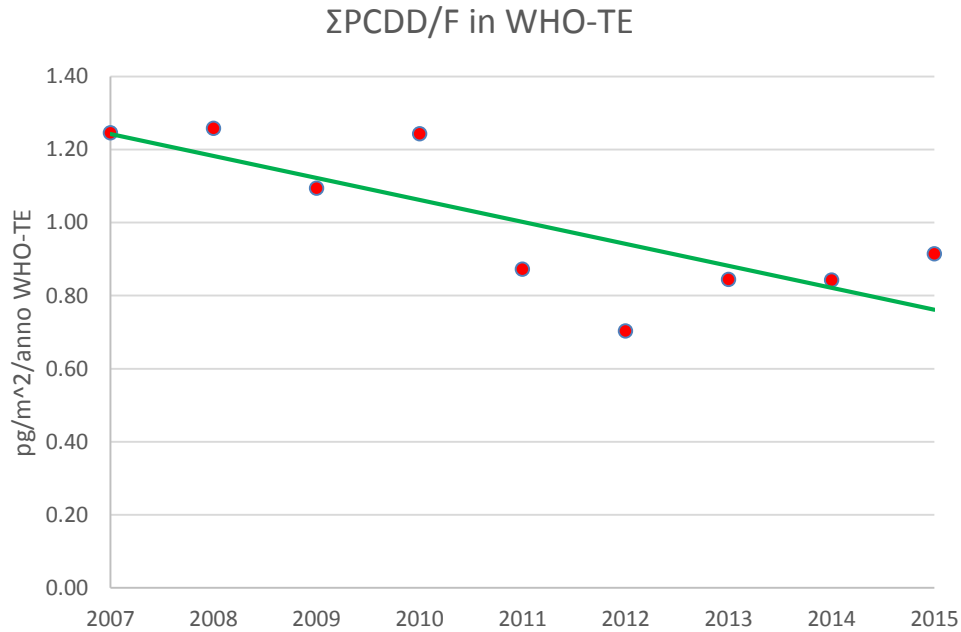
Anche per i microinquinanti organici l'andamento temporale dei valori medi dei flussi di ricaduta è stato sottoposto ad analisi mediante modelli di regressione lineare per verificare la presenza di andamenti statisticamente significativi. I risultati dell'analisi (tab.6) mostrano che le diossine (fig.32); l'esaclorobenzene (fig.33), gli idrocarburi policiclici aromatici (fig.34) ed i polibromodifenil eteri (fig.35) hanno una tendenza decrescente significativa anche dal punto di vista statistico. Alcune di queste confermano quanto già visto negli anni precedenti, come le diossine, altre sono nuove e vanno confermate nel tempo.

**Tabella 6- Risultati del modello di regressione lineare  $y = ax+b$ ,  $t$  e  $t_{\alpha(0.05, n-2)}$ , solamente per i PBDE  $t_{\alpha(0.05, n-1)}$ . In grassetto sono riportate quelle risultate statisticamente significative.**

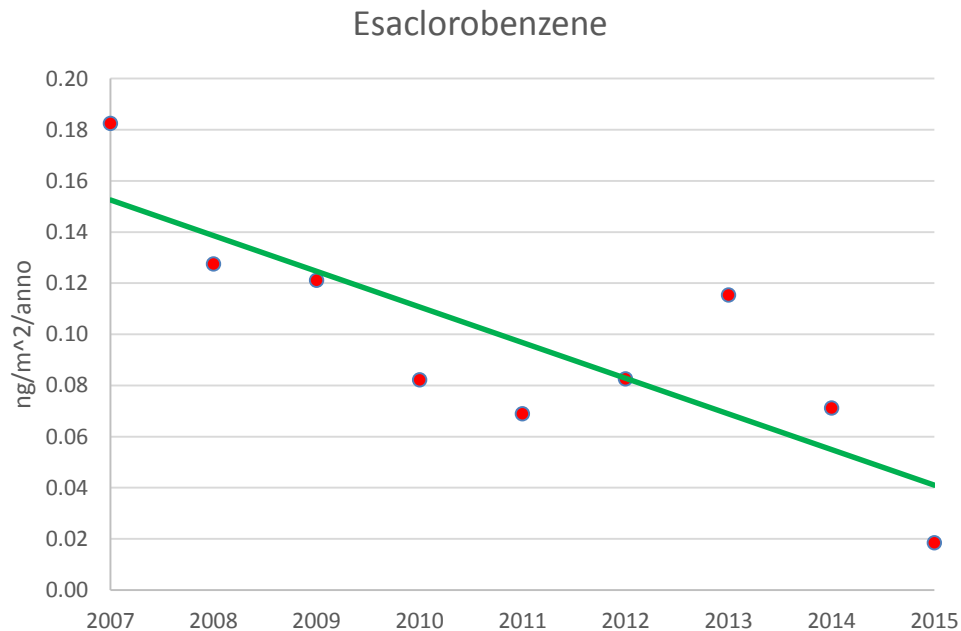
	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>t</b>	$t_{\alpha(0.05, n-2)}$
$\Sigma$ PCDD/F	<b>-0.06</b>	<b>122</b>	<b>-3.31</b>	2.36
$\Sigma$ PCBdl	-0.006	11	-2.21	2.36
PCB totali	-42	89006	-0.95	2.36
HCB	<b>-0.01</b>	<b>28</b>	<b>-3.83</b>	2.36
$\Sigma$ IPA	<b>-29</b>	<b>58083</b>	<b>-7.06</b>	2.36
$\Sigma$ PBDE	<b>-38</b>	<b>76934</b>	<b>-5.14</b>	2.36



**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI**  
*Provveditorato Interregionale alle Opere Pubbliche*  
*Veneto-Trentino Alto Adige-Friuli Venezia Giulia*  
**Ufficio Tecnico per l'Antinquinamento della laguna di Venezia**



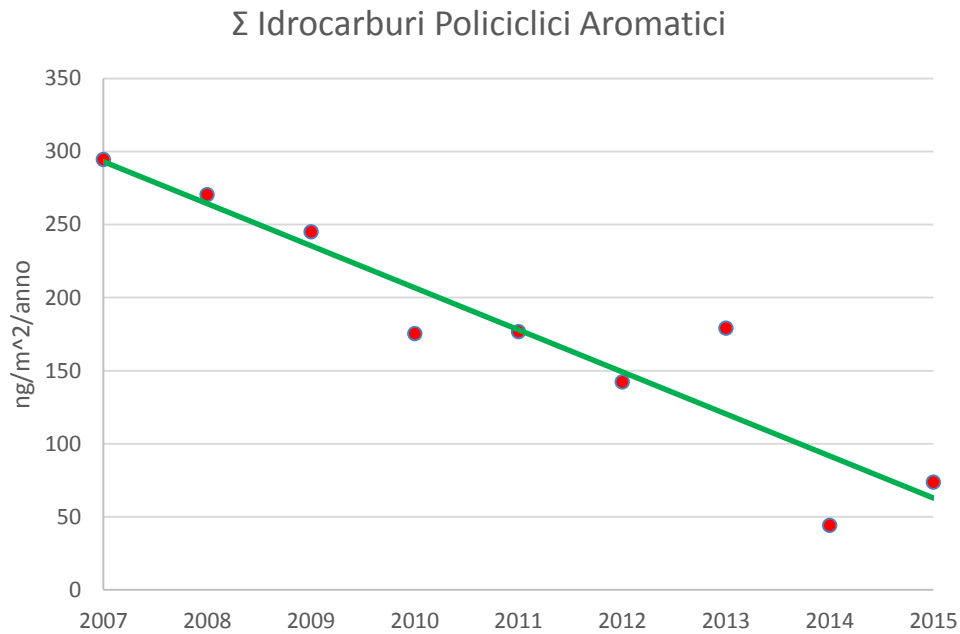
**Figura 32.**  $\Sigma$  PCDD/F: flussi mediani e linea di tendenza in laguna di Venezia



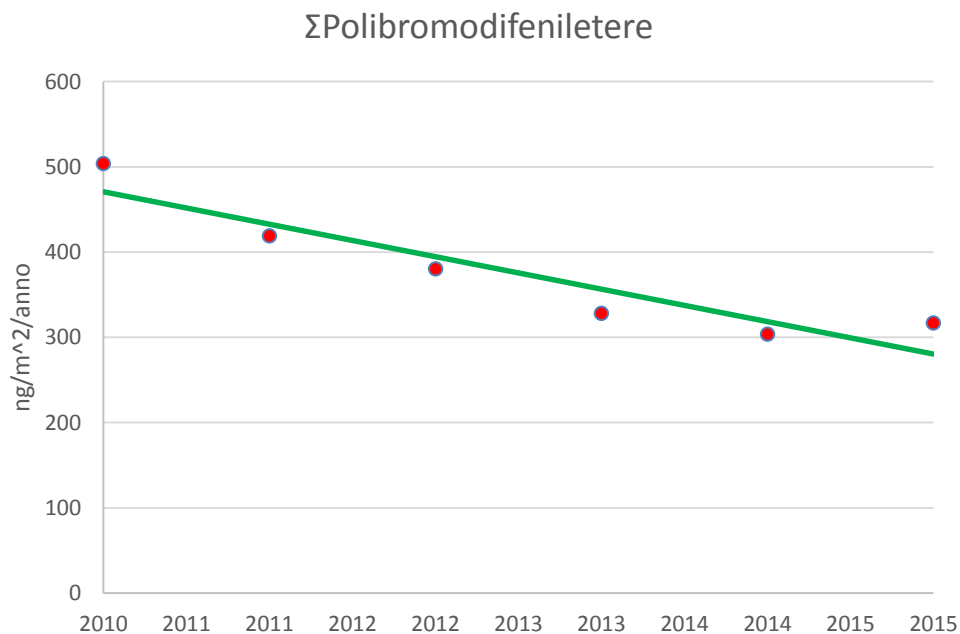
**Figura 33.** Esaclorobenzene: flussi mediani e linea di tendenza in laguna di Venezia



**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI**  
*Provveditorato Interregionale alle Opere Pubbliche*  
*Veneto-Trentino Alto Adige-Friuli Venezia Giulia*  
**Ufficio Tecnico per l'Antinquinamento della laguna di Venezia**



**Figura 34.**  $\Sigma$  IPA: flussi mediani e linea di tendenza in laguna di Venezia



**Figura 35.**  $\Sigma$  PBDE: flussi mediani e linea di tendenza in laguna di Venezia



**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI**  
*Provveditorato Interregionale alle Opere Pubbliche*  
*Veneto-Trentino Alto Adige-Friuli Venezia Giulia*  
**Ufficio Tecnico per l'Antinquinamento della laguna di Venezia**

## Considerazioni conclusive

Come più volte riportato i flussi di deposizione in laguna di Venezia sono caratterizzati da un'ampia variabilità e questo può essere 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).

Il risultato del programma di monitoraggio delle deposizioni atmosferiche attraverso la rete samanet del Provveditorato:

- Nel 2015 per quasi tutti i microinquinanti inorganici analizzati le stazioni di Campalto (L2) e Dese (L7) hanno mostrati i tassi di deposizione maggiori. Vedremo se tale scenario si conferma in futuro o è dovuto a situazioni temporanee. Si confermano gli alti tassi di deposizione per piombo e antimonio nella stazione di Venezia L4.
- Riguardo i microinquinanti organici la distribuzione dei flussi per le diossine, PCB dioxin like e PBDE risulta sostanzialmente omogenea indicando una contaminazione diffusa. Per l'esaclorobenzene la fonte principale resta l'attività industriale di porto Marghera. Per gli IPA la distribuzione dei flussi è eterogenea. Le stazioni con i flussi più alti sono L4 e L7 che hanno caratteristiche diverse la prima è una stazione urbana, mentre la seconda si trova in laguna aperta relativamente lontana dai centri urbani. Anche questa situazione è da confermare nel tempo.

Dal punto di vista temporale si conferma la diminuzione dei tassi di ricaduta di alcuni metalli: cadmio, antimonio, piombo, nichel, vanadio e delle diossine, indicando un miglioramento generale. Per PDDE, IPA e HCB, la costante diminuzione dei flussi nel tempo, benché statisticamente significativa, va confermata in futuro.



**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI**  
*Provveditorato Interregionale alle Opere Pubbliche*  
*Veneto-Trentino Alto Adige-Friuli Venezia Giulia*  
**Ufficio Tecnico per l'Antinquinamento della laguna di Venezia**

## Bibliografia

1. ARPAV (2014). Analisi dei livelli di fondo naturale per alcune sostanze presenti nelle acque sotterranee della falda superficiale dell'acquifero differenziato del bacino scolante in laguna di Venezia (bacino deposizionale del Brenta).
2. 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
3. Behymer T.D., Hites R.A., 1988. Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on fly ash. *Environ. Sci. Technol.* 22, 1311-1319
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. 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.
7. 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
8. 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
9. 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.
10. La Rocca C., Mantovani A. (2006). From environment to food: the case of PCB. *Ann. Ist. Super. Sanità.* 42 (4): 410-416



**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI**  
*Provveditorato Interregionale alle Opere Pubbliche*  
*Veneto-Trentino Alto Adige-Friuli Venezia Giulia*  
**Ufficio Tecnico per l'Antinquinamento della laguna di Venezia**

11. 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.
12. Masplet P., Cachier H., Liousse C., Wortham H., 1995. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons by savanna fires. J. Atmos. Chem. 22, 41-54.
13. 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
14. 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.
15. 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.
16. 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.
17. Van Den Berg M, Birnbaum 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.
18. Van der Gon H.D., Van het Bolscher M., Visschedijk A., Zandveld P., (2007). Emission of persistent organic pollutants and eight candidate POPs from UNECE-Europe in 2000, 2010 and 2020 and the emission reduction resulting from the implementation of the UNECE POP protocol. Atmospheric Environment, 41(40), 9245-9261.
19. European Commission-ELICC (2002). Danish Dioxin Program (2006), AIRPARIF (2003)
20. 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.