



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 2011

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

<http://www.magisacque.it>



MAGISTRATO ALLE ACQUE  
O=C1C=C(Cl)C(=O)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**

**Giorgio Ferrari**

**Responsabile scientifico**

**Andrea Berton**

**Coordinamento e Servizio Qualità**

**Caterina Toffoletto, Michela Carlon**

**Collaboratori**

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

---

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

<http://www.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 2011 .....	8
Analisi dati meteorologici .....	9
Deposizioni di inquinanti inorganici nella laguna di Venezia .....	11
Andamenti temporali delle deposizioni di microinquinanti inorganici .....	19
Deposizioni di microinquinanti organici nella laguna di Venezia .....	29
Diossine e Furani (PCDD – PCDF) .....	29
Policlorobifenili (PCB) .....	31
Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) .....	36
Esaclorobenzene (HCB) .....	38
Poli Cloro Difenil Etere (PBDE) .....	40
Andamenti temporali delle deposizioni di microinquinanti organici .....	42
Considerazioni conclusive .....	45
Bibliografia .....	47



**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 ad alta contaminazione, le deposizioni atmosferiche costituiscono le fonti di contaminazione più rilevanti (MAV, 2010). Per molti anni il ruolo di quest'ultime, sul deterioramento ambientale, è stato posto in secondo piano nonostante molti autori riportassero come l'atmosfera sia un importante veicolo per la diffusione di sostanze naturali ed inquinanti aerodisperse con possibili impatti ambientali nei luoghi di ricaduta (Mosello et al., 1988).

Recentemente sono stati condotti numerosi studi focalizzati sui potenziali rischi per la salute umana e per gli ecosistemi legati alla presenza di microinquinanti persistenti sia organici che inorganici. 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<sup>(a,b)</sup>; 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, inizialmente solamente con tre stazioni e dal 2007 con dieci stazioni di misura (fig.1). Queste si trovano all'interno della laguna di Venezia in aree di bassofondo e sono distribuite in modo da rappresentare diverse tipologie presenti in laguna, quali aree fortemente influenzate dalle attività industriali ad aree urbane con diversi livelli di antropizzazione.

I sistemi di raccolta utilizzati sono dei campionatori passivi di tipo "Bulk". Questi sono in grado di campionare sia le deposizioni secche dovute alla caduta gravitazionale delle particelle, sia quelle



**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**

umide veicolate dalle precipitazioni (Fig. 2) e sono posti ad un'altezza di 5 metri rispetto al livello medio mare.

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

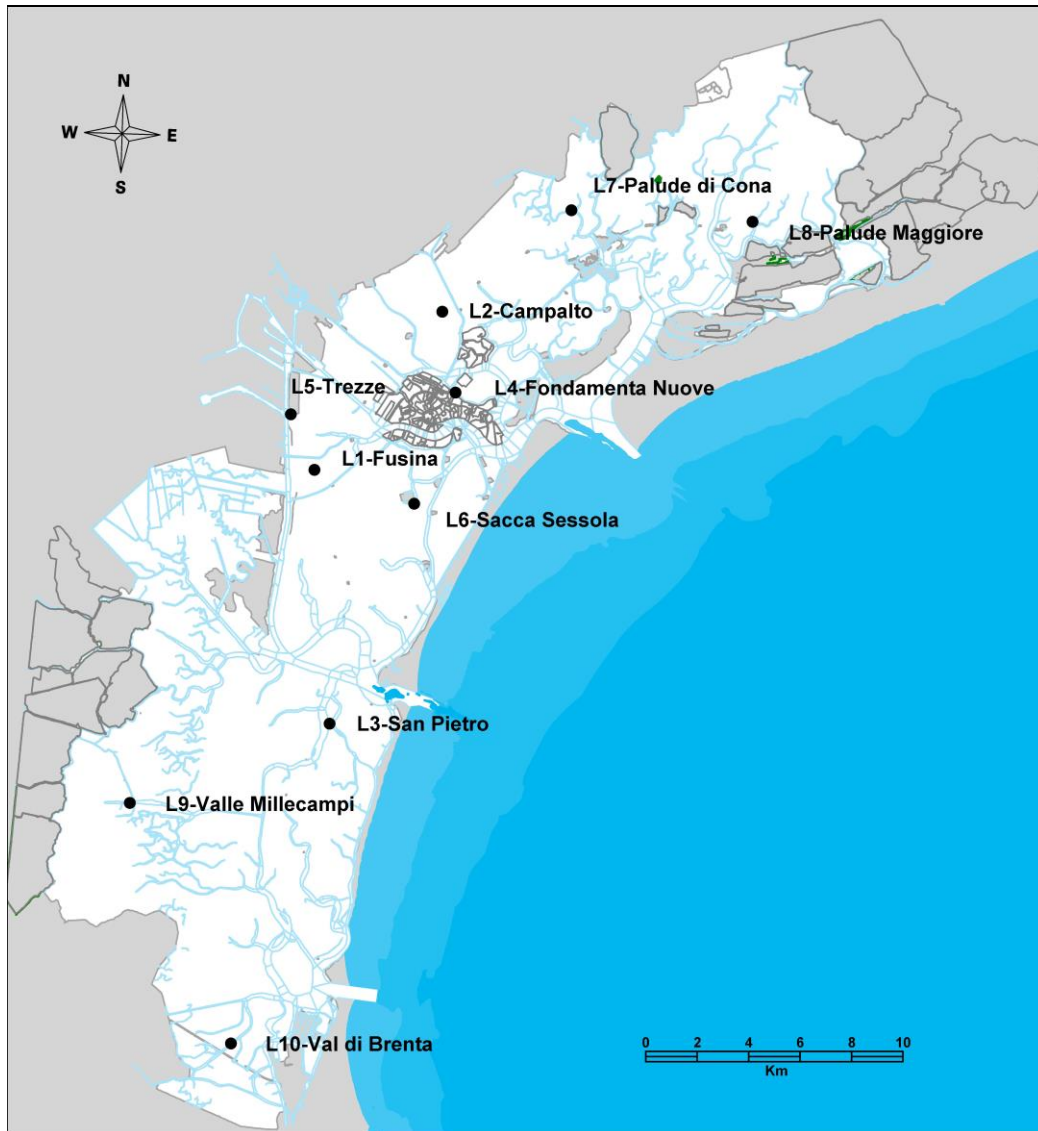
La validità dei campionatori "bulk" è stata ampiamente documentata in letteratura (Horstmann e Mclachlan, 1997) e, recentemente recepita anche a livello legislativo nel decreto n. 152 del 3 agosto 2007 "Attuazione della direttiva 2004/107/CE concernente l'Arsenico, il Cadmio, il Mercurio, il Nichel e gli idrocarburi policiclici aromatici nell'aria ambiente".

Il programma di campionamento in linea generale prevede cicli di raccolta delle deposizioni di circa sessanta giorni. Tale periodo di esposizione può esser modificato in base ad esigenze contingenti.



**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 ANTINQUAMENTO**



**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**

I parametri oggetto di indagine per la frazione inorganica sono:

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

Il programma di monitoraggio dell'UTA del Magistrato alle Acque per la frazione organica, generalmente identificata con l'acronimo POP's (Persistent Organic Pollution) prevede la ricerca di:

- 7 congeneri di diossine (PCDD),
- 10 congeneri di furani (PCDF),
- 35 congeneri di policlorobifenili (PCB),
- 18 idrocarburi policiclici aromatici (IPA)
- l'esaclorobenzene (HCB).

## **Attività di campionamento e misura 2011**

Nel corso del 2011 sono state effettuate sei campagne di monitoraggio ordinarie nelle dieci stazioni della rete. In tabella 1 è riportata la data di inizio delle attività, che generalmente si concludono in due giorni di campo.





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

**Tabella 1- Campagne di misura nel 2011**

	<b>INIZIO</b>	<b>FINE</b>	<b>GIORNI DI RACCOLTA</b>
<b>1</b>	27 gennaio	30 marzo	63
<b>2</b>	30 marzo	31 maggio	62
<b>3</b>	31 maggio	27 luglio	57
<b>4</b>	27 luglio	28 settembre	63
<b>5</b>	28 settembre	30 novembre	63
<b>6</b>	30 novembre	9 febbraio 2012	71

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.

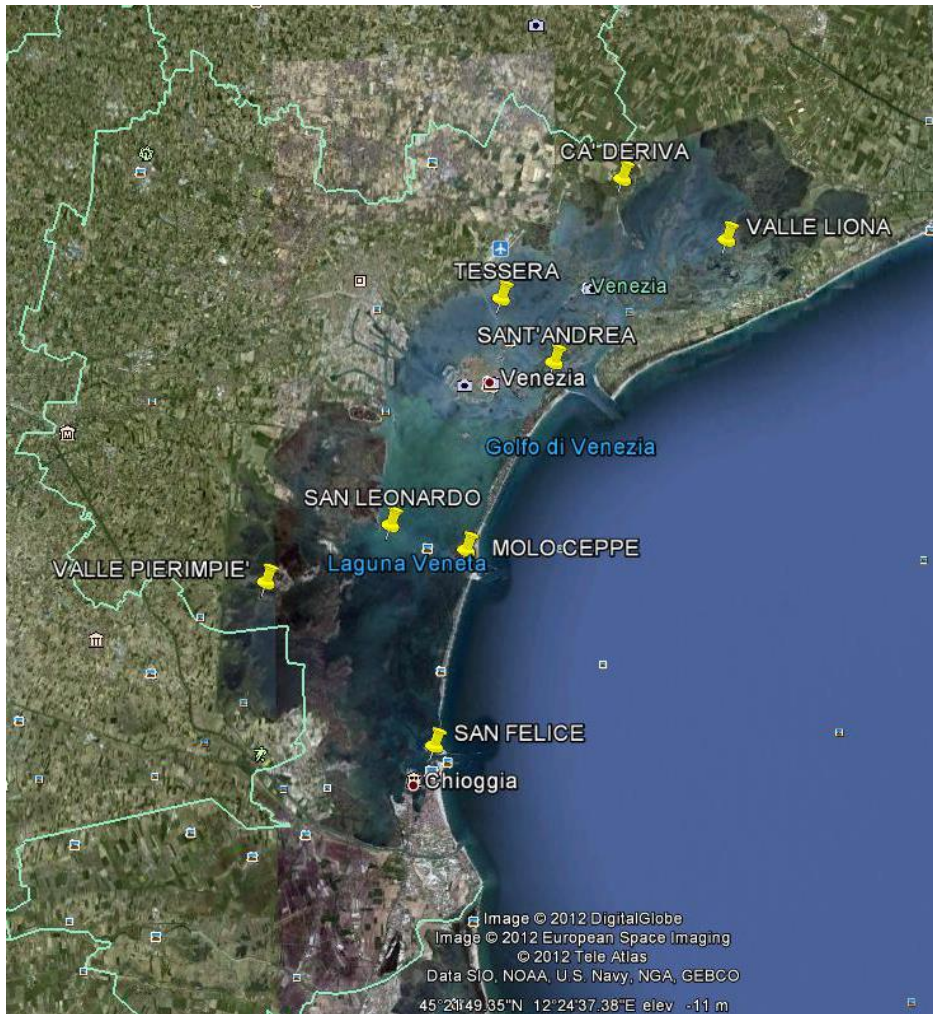
Non tutti i campioni raccolti vengono sottoposti al processo analitico, in quanto risultano contaminati principalmente dalle deiezioni degli uccelli marini. Nel corso del 2011 un campione per la frazione dei microinquinanti inorganici e quattro per quella degli organici sono stati ritenuti non idonei all'analisi da parte del laboratorio su un totale di 120 campioni raccolti.

## **Analisi dati meteorologici**

Per l'analisi dei principali parametri meteorologici sono stati utilizzati i dati raccolti dalla rete di monitoraggio MAV-CVN. La rete consta di otto stazioni in laguna di Venezia (fig. 3) che misurano con frequenza oraria la temperatura dell'aria, la direzione e la velocità del vento, la precipitazione atmosferica e l'umidità relativa.



**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**

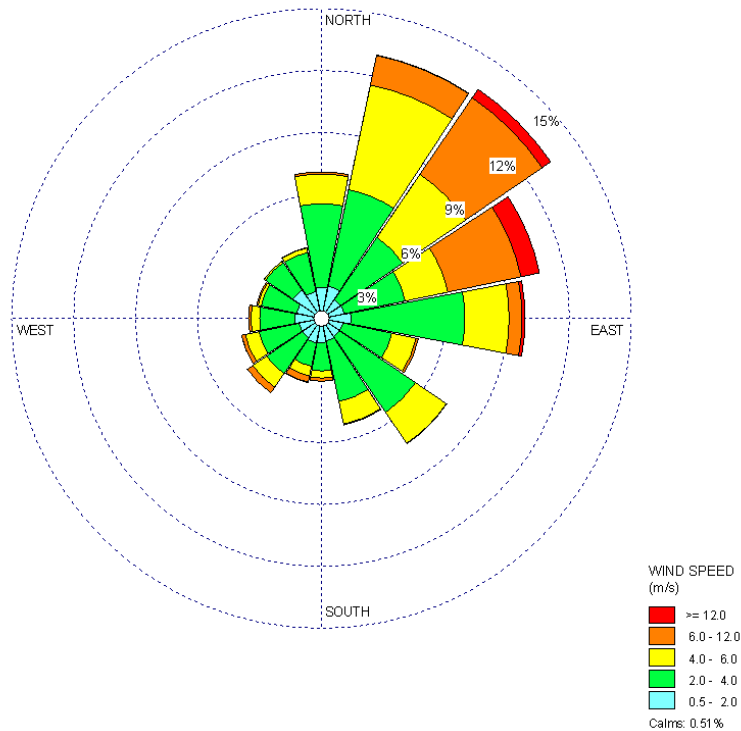


**Figura 3. Dislocazione delle stazioni della rete meteo MAV-CVN.**

Durante il periodo di studio, la provenienza prevalente del vento era dai quadranti nord-orientali e secondariamente da quelli sud-orientali. La maggior parte delle misurazioni rientravano nelle classi di calma di vento (0-3 m/s) o velocità moderata (3-6 m/s), in accordo con le condizioni anemometriche tipiche dell'area (Carrera *et al*, 1995). In figura 4 è riportata a titolo esplicativo la rosa dei venti registrata nel corso dell'anno dalla stazione di Faro Ceppe.



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



**Figura 4. Rosa dei venti dominanti in laguna di Venezia nel 2011, stazione di Faro ceppe (dati MAV-CVN).**

## Deposizioni di inquinanti inorganici nella laguna di Venezia

Il flusso di deposizione giornaliero medio ( $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{giorno}$ ) è stato calcolato tramite i flussi stimati dalle singole campagne di misura. La stima del flusso medio giornaliero viene determinata dividendo la quantità di ogni singolo microinquinante raccolto per il numero di giorni di esposizione di per la sezione di raccolta dei deposimetri. Il flusso infine viene normalizzato al metro quadrato in modo da rendere le stime confrontabili con i dati presenti in letteratura.



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

Per 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 risultato nullo.

I grafici seguenti rappresentano la distribuzione spaziale dei flussi medi giornalieri rilevati nel corso del 2011 posti a confronto con il flusso medio giornaliero stimato nel corso del periodo 2007-10.

I dati del monitoraggio del 2011 confermano quanto già più volte evidenziato nelle relazioni precedenti. Ovvero, sulla base della distribuzione dei flussi di deposizione dei contaminanti inorganici è possibile distinguere due principali tipologie: una caratterizzata da arsenico, antimonio, piombo e cadmio che definiremo "Centro Storico", l'altra definita "Industriale", caratterizzata da alti flussi di zinco, ferro, vanadio, manganese, nichel e cromo.

La prima tipologia rappresentata dalla stazione di Venezia L4 e secondariamente da quella di Campalto L2 individua nell'industria del vetro artistico di Murano una delle fonti di emissione;

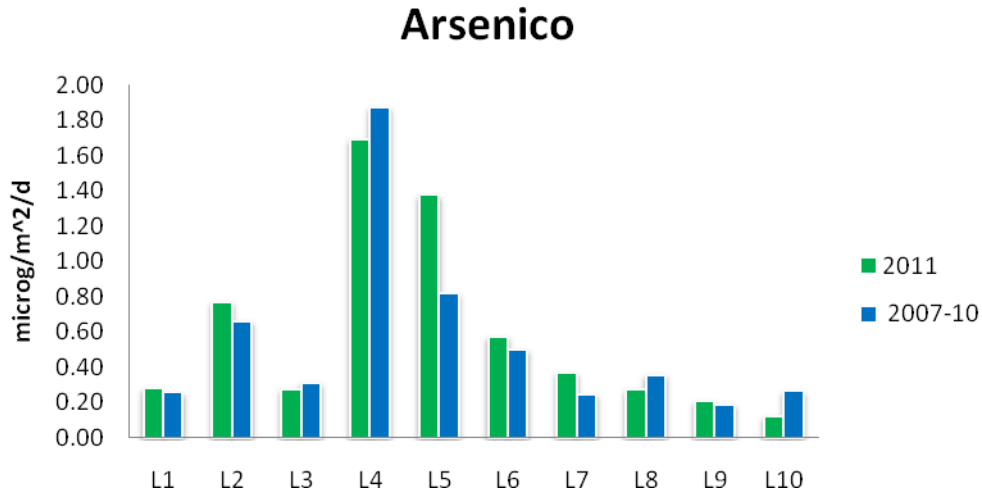
La seconda si identifica nei tassi di ricaduta delle stazioni L5 e L1 poste nell'area industriale di porto Marghera.

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

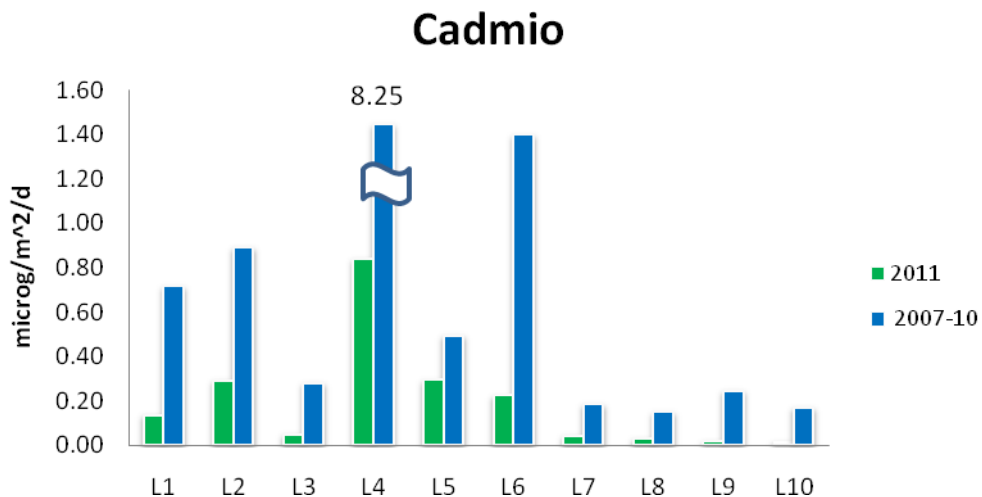
Il ferro è l'elemento più abbondante e in media costituisce il 78% del tasso di ricaduta. Tale elemento è tipico della crosta terrestre e si trova abbondante nelle argille e nei sedimenti che costituiscono la laguna di Venezia. Solo per la stazione L5 oltre al contributo terrigeno si può ipotizzare un contributo dalle attività industriali, dato che tutte le altre stazioni mostrano flussi di deposizione confrontabili.



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



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



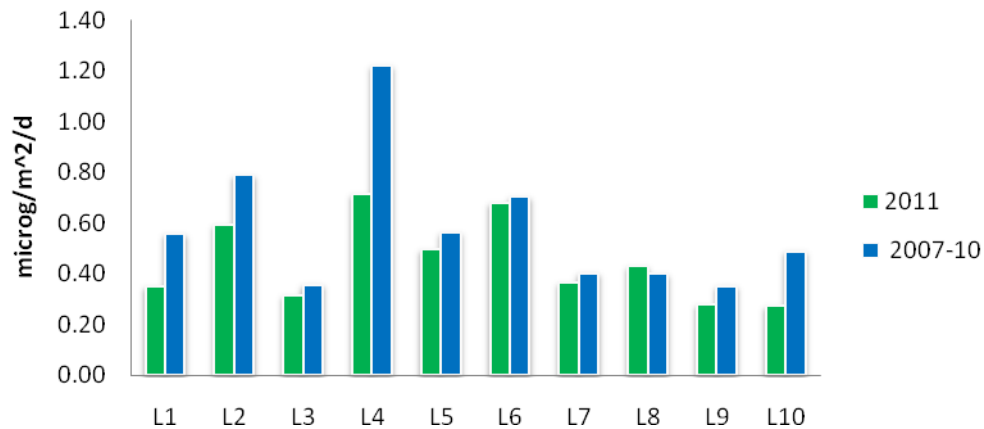
**Figura 7.** Tassi medi giornalieri di deposizione di Cadmio nelle stazioni della rete SAMANET. Al fine di rendere le serie più confrontabili il valore medio di L4 è di 8.25  $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{d}$



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

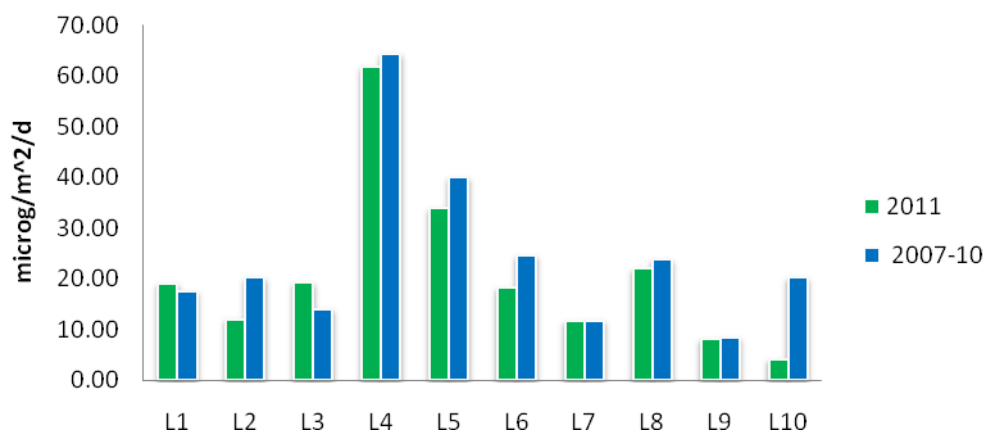
*Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado  
e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia*  
**UFFICIO TECNICO ANTINQUAMENTO**

### Antimonio



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

### Piombo

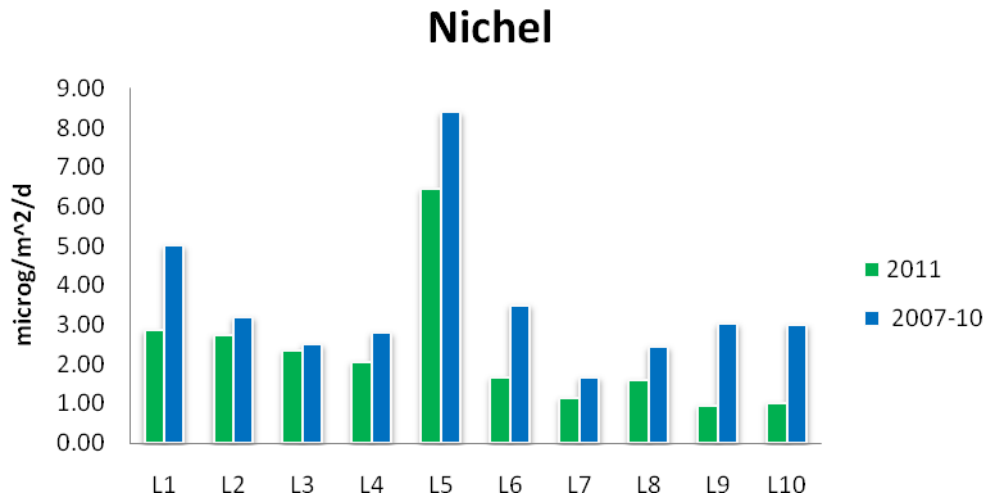


**Figura 9. Tassi medi giornalieri di deposizione di Piombo nelle stazioni della rete SAMANET**

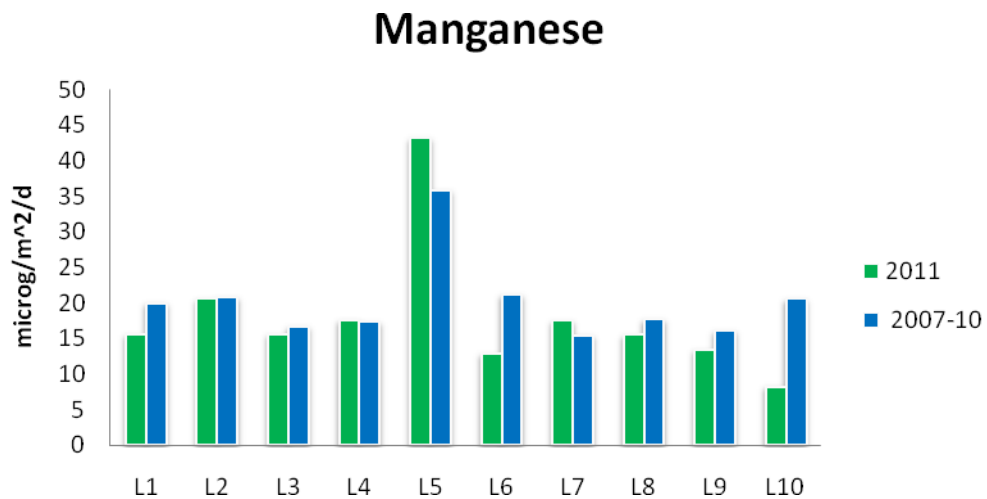




**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI**  
**MAGISTRATO ALLE ACQUE**  
*Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado*  
*e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia*  
**UFFICIO TECNICO ANTINQUINAMENTO**



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

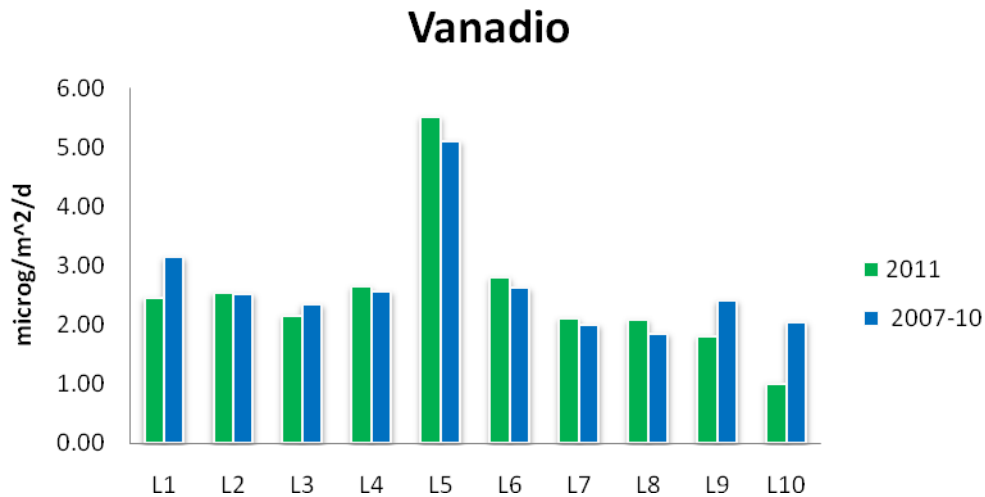


**Figura 11. Tassi medi giornalieri di deposizione di Manganese nelle stazioni della rete SAMANET**

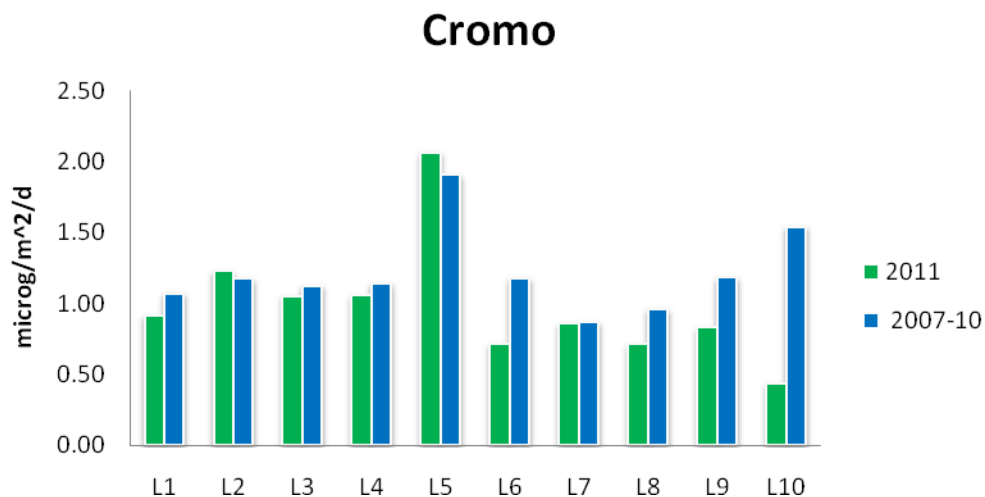


**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI  
MAGISTRATO ALLE ACQUE**

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



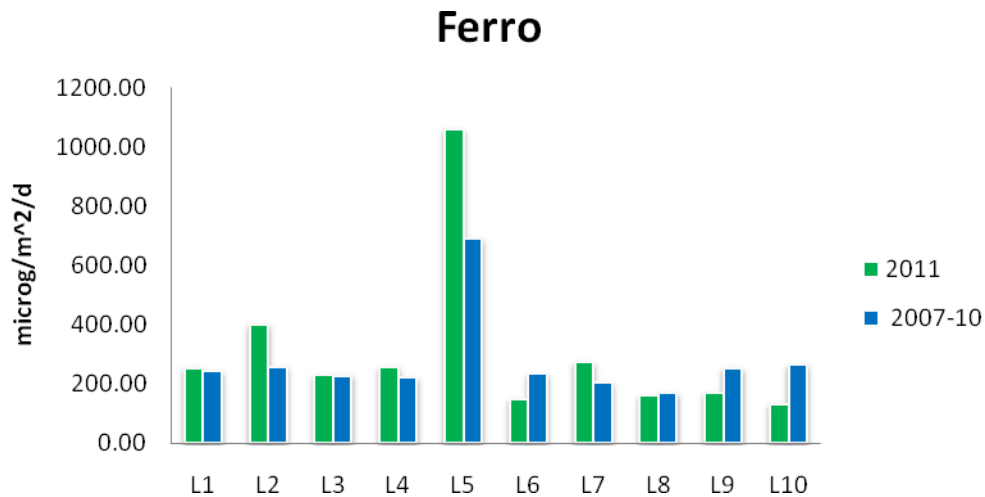
**Figura 12. Tassi medi giornalieri di deposizione di Vanadio nelle stazioni della rete SAMANET**



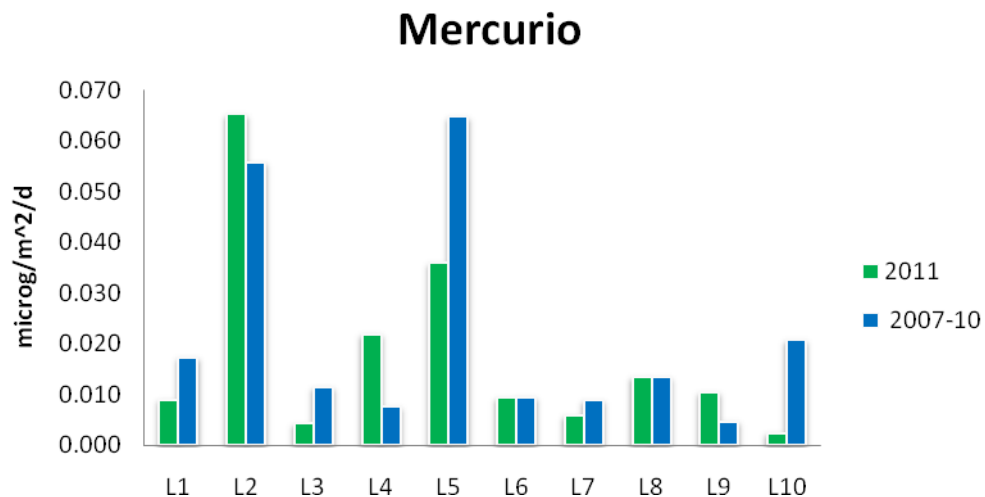
**Figura 13. Tassi medi giornalieri di deposizione di Cromo nelle stazioni della rete SAMANET**



**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**



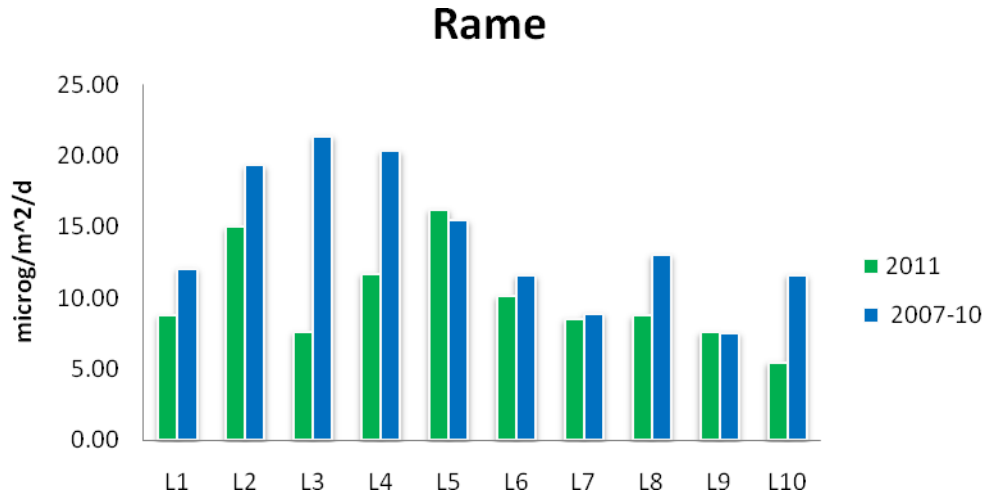
**Figura 14. Tassi medi giornalieri di deposizione di Ferro nelle stazioni della rete SAMANET**



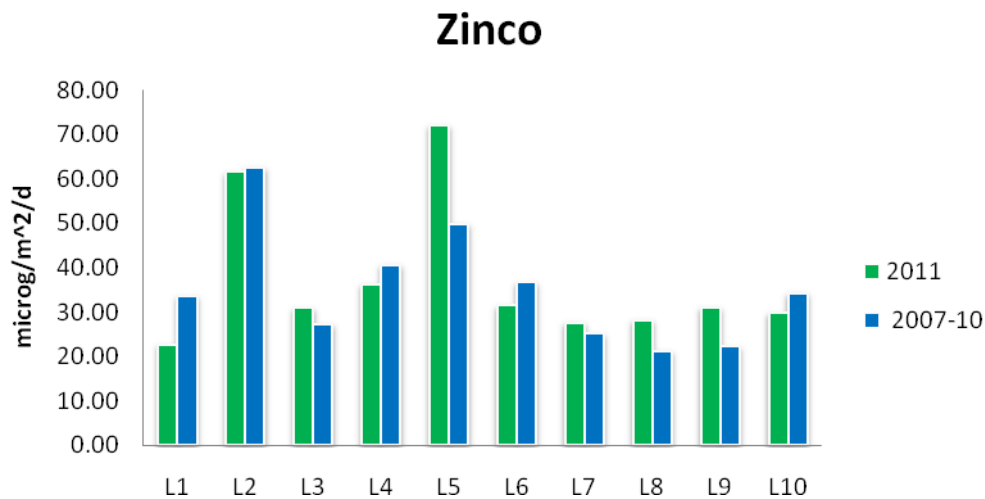
**Figura 15. Tassi medi giornalieri di deposizione di Mercurio nelle stazioni della rete SAMANET**



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



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



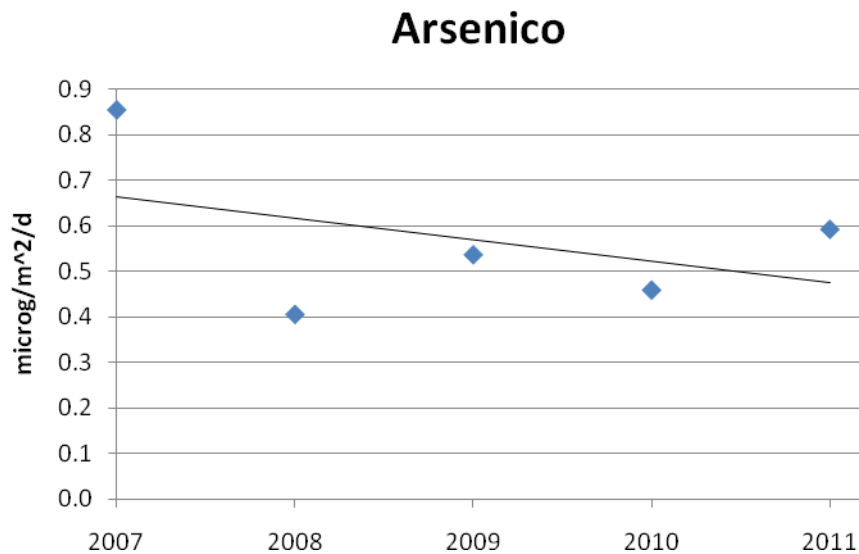
**Figura 17. Tassi medi giornalieri di deposizione di Zinco nelle stazioni della rete SAMANET**



**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 ANTINQUINAMENTO**

## Andamenti temporali delle deposizioni di microinquinanti inorganici

- L'analisi degli andamenti temporali delle deposizioni di microinquinanti inorganici in laguna di Venezia sembra indicare una tendenza alla diminuzione dei flussi in modo più o meno marcato. Fanno eccezione il mercurio che rimane costante e lo zinco che invece tende ad aumentare (figg. 18-29). In figura 26 il flusso medio di ferro pari a zero registrato nel quinto ciclo di misura del 2010 è dovuto alla convenzione applicata per la redazione di questo rapporto in quanto le concentrazioni di ferro determinate nei campioni erano sempre inferiori al limite di rilevabilità pari a 30 µg/l.



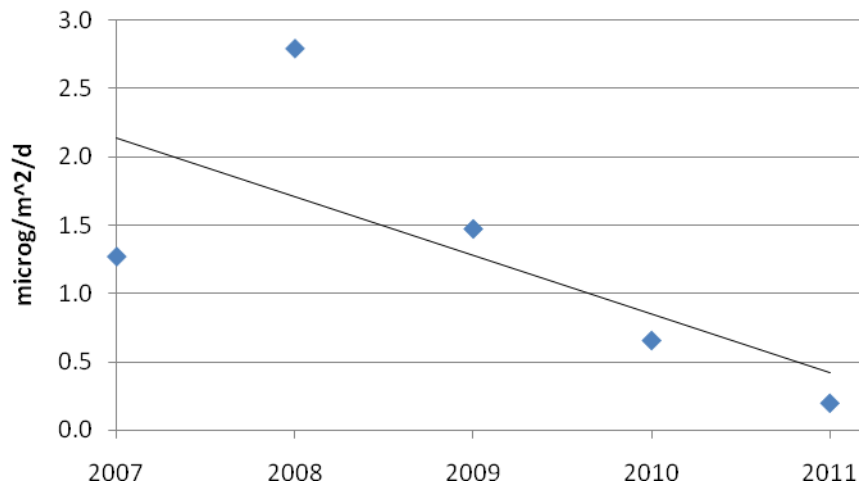
**Figura 18. Flusso medio annuale di deposizione e linea di tendenza per Arsenico in laguna di Venezia stimato nelle campagne di misura nel periodo 2007-2011**



**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**

### Cadmio



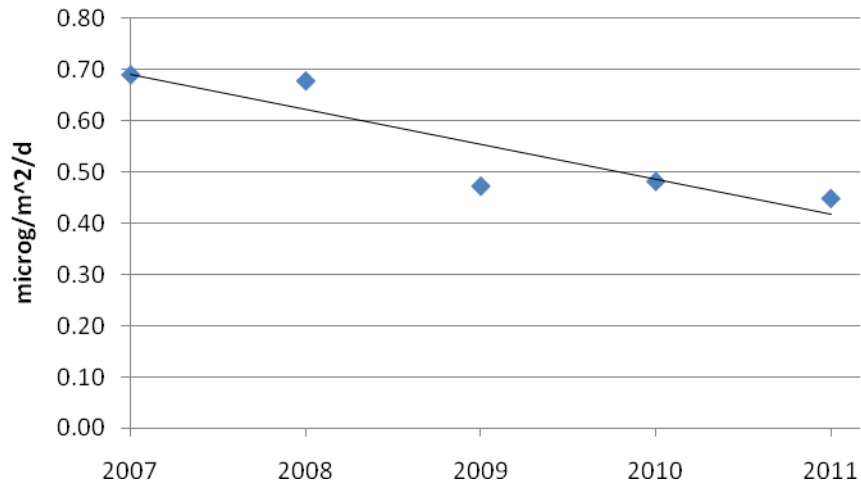
**Figura 19. Flusso medio annuale di deposizione e linea di tendenza per Cadmio in laguna di Venezia stimato nelle campagne di misura nel periodo 2007-2011**





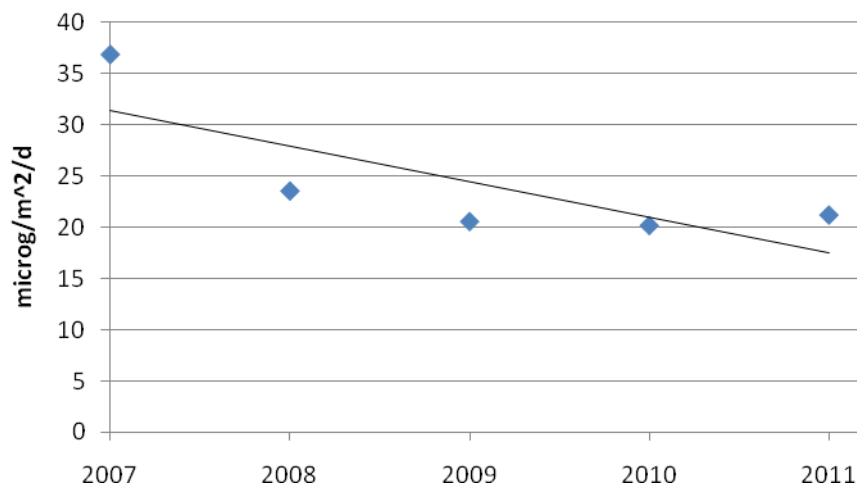
**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI**  
**MAGISTRATO ALLE ACQUE**  
*Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado*  
*e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia*  
**UFFICIO TECNICO ANTINQUINAMENTO**

### Antimonio



**Figura 20. Flusso medio annuale di deposizione e linea di tendenza per Antimonio in laguna di Venezia stimato nelle campagne di misura nel periodo 2007-2011**

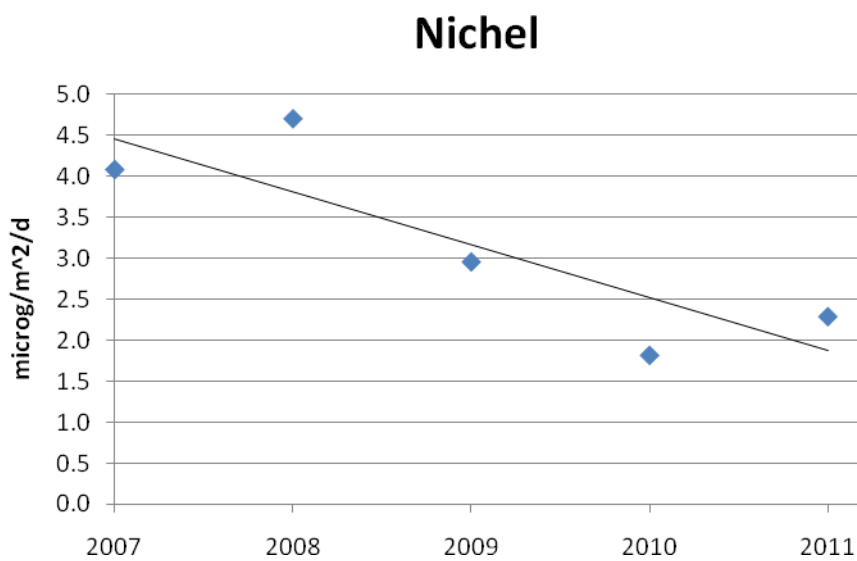
### Piombo





**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. Flusso medio annuale di deposizione e linea di tendenza per Piombo in laguna di Venezia stimato nelle campagne di misura nel periodo 2007-2011**



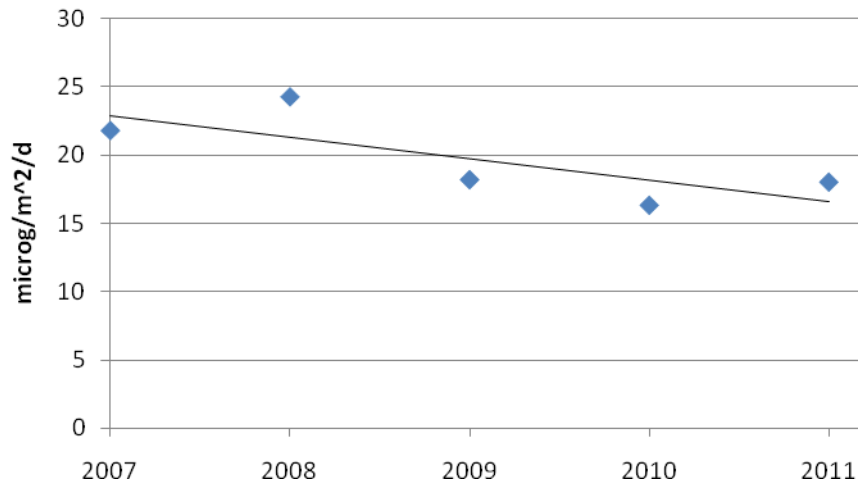
**Figura 22. Flusso medio annuale di deposizione e linea di tendenza per Nichel in laguna di Venezia stimato nelle campagne di misura nel periodo 2007-2011**



**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**

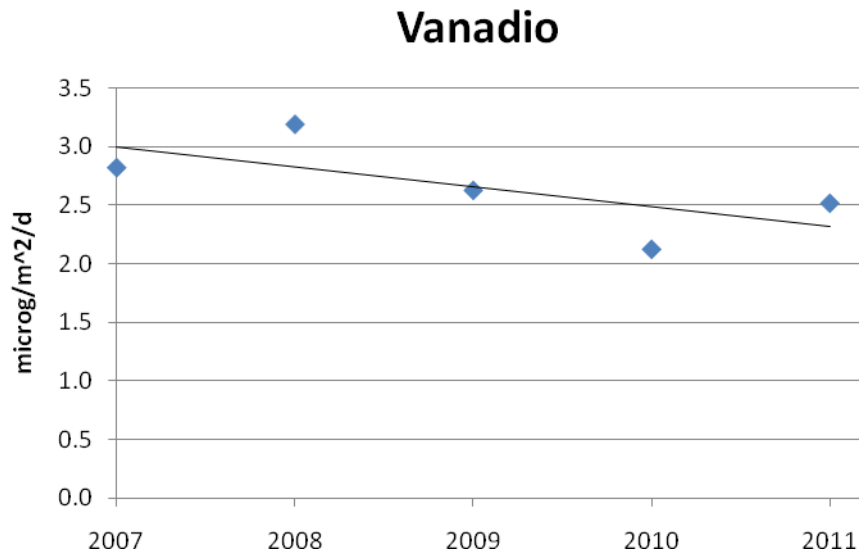
### Manganese



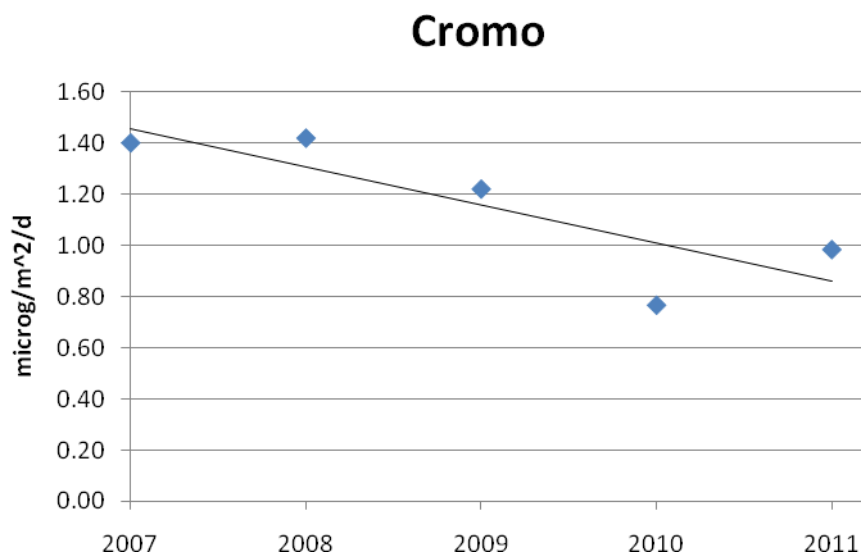
**Figura 23. Flusso medio annuo di deposizione e linea di tendenza per Manganese in laguna di Venezia stimato nelle campagne di misura nel periodo 2007-2011**



**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**



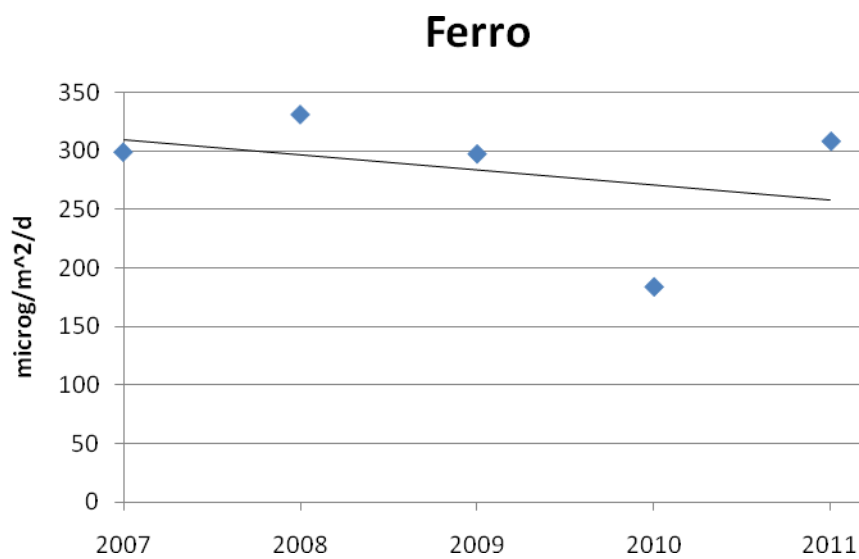
**Figura 24. Flusso medio annuale di deposizione e linea di tendenza per Vanadio in laguna di Venezia stimato nelle campagne di misura nel periodo 2007-2011**





**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 25. Flusso medio annuale di deposizione e linea di tendenza per Cromo in laguna di Venezia stimato nelle campagne di misura nel periodo 2007-2011**

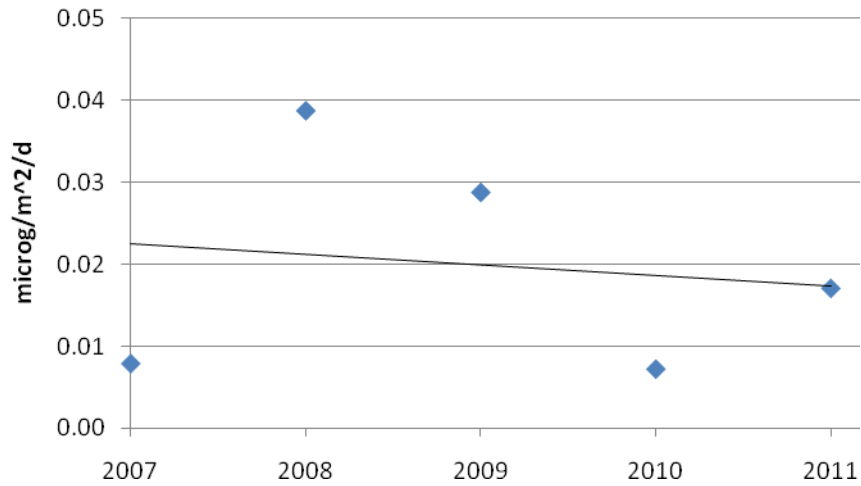


**Figura 26. Flusso medio annuale di deposizione e linea di tendenza per Ferro in laguna di Venezia stimato nelle campagne di misura nel periodo 2007-2011**



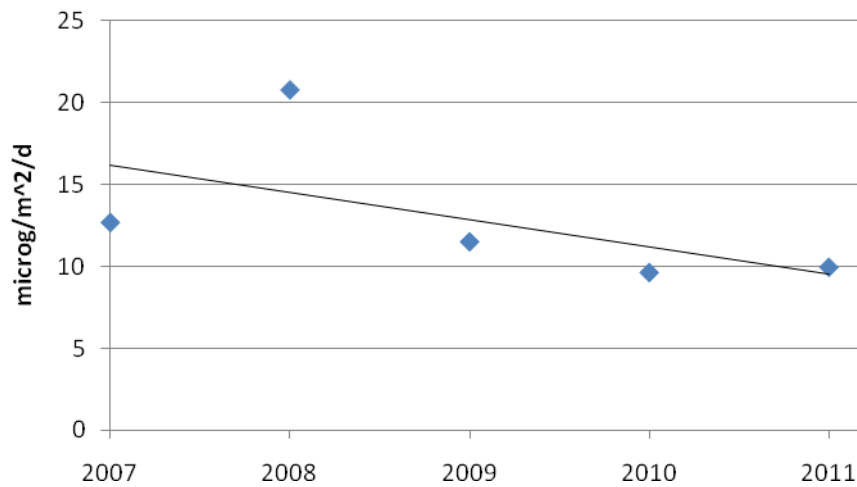
**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI**  
**MAGISTRATO ALLE ACQUE**  
*Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado*  
*e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia*  
**UFFICIO TECNICO ANTINQUAMENTO**

### Mercurio



**Figura 27. Flusso medio annuale di deposizione e linea di tendenza per Mercurio in laguna di Venezia stimato nelle campagne di misura nel periodo 2007-2011**

### Rame

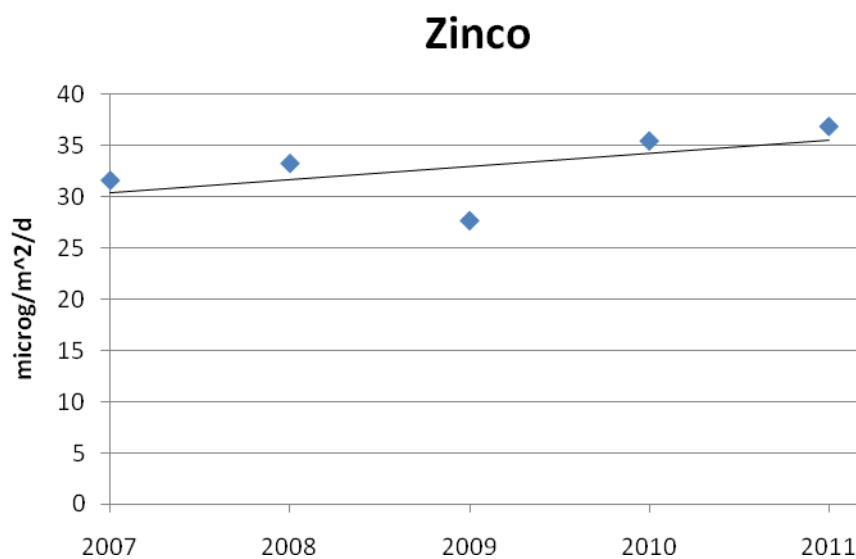






**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI**  
**MAGISTRATO ALLE ACQUE**  
*Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado*  
*e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia*  
**UFFICIO TECNICO ANTINQUAMENTO**

**Figura 28. Flusso medio annuale di deposizione e linea di tendenza per Rame in laguna di Venezia stimato nelle campagne di misura nel periodo 2007-2011**



**Figura 29. Flusso medio annuale di deposizione e linea di tendenza per Zinco in laguna di Venezia stimato nelle campagne di misura nel periodo 2007-2011**

In seguito alla rappresentazione grafica è stata effettuata un'analisi per adattare la serie storica dei dati ad alcune delle più comuni leggi di regressione che fossero in grado di offrire una descrizione del fenomeno in termini statistici, per poter quindi trarre qualche deduzione utile a delineare le tendenze evolutive (Ferla M., Cordella M., Michielli L., 2006). La significatività della relazione di regressione è stata verificata mediante un t-test di ipotesi. Il risultato del rapporto tra il valore del coefficiente angolare della retta di regressione e l'errore standard del coefficiente angolare è  $t$  che va confrontato con  $t_{\alpha}$  per rigettare o accettare l'ipotesi nulla. Se il valore di  $t$  è compreso tra più o meno il valore di  $t_{\alpha}$  per  $n-2$  gradi di libertà e probabilità del 95% si accetta l'ipotesi zero, ovvero non c'è tendenza altrimenti vale l'ipotesi alternativa per la quale c'è una



**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**

tendenza significativa. Prima di effettuare l'analisi della regressione lineare i dati sono stati verificati utilizzando grafici box plot. Quest'ultimi sono rappresentazioni sintetiche in grado di fornire semplicemente indicazioni sulla distribuzione dei dati e di individuare i valori outlier che sono stati esclusi dal calcolo dei valori medi. Quindi sono stati calcolati i flussi medi annuali di deposizione in laguna. A questi è stato applicato un modello di regressione lineare, calcolato il valore di  $t$  e confrontato con  $t_{\alpha}$  per  $n-2$  gradi di libertà e probabilità del 95%. Nel nostro caso i gradi di libertà sono tre, dato che sono cinque gli anni di osservazione disponibili.

In tabella 2 sono riportati i risultati dell'analisi dalla quale risulta che nessuna tendenza è statisticamente significativa.

**Tabella 2- Coefficienti della retta di regressione lineare  $y = ax+b$  ,  $t$  e  $t_{\alpha}$**

	a	b	t	$t_{\alpha} (0.05, n-2)$
As	-0.069	1441	-1.59	3.18
Hg	-0.004	8	-0.91	3.18
Cd	-0.120	0	-1.73	3.18
Sb	-0.050	118	-2.86	3.18
Pb	-2.563	5169	-3.15	3.18
Ni	-0.632	1272	-2.57	3.18
Mn	-1.617	3266	-2.58	3.18
V	-0.149	302	-1.26	3.18
Cr	-0.119	240	-1.98	3.18
Cu	-0.381	775	-1.05	3.18
Fe	-12.653	25639	0.88	3.18



**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 microinquinanti organici nella laguna di Venezia**

Il programma di monitoraggio delle deposizioni dei microinquinanti organici, come precedentemente descritto, 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.

Come per i contaminanti inorganici, i flussi medi giornalieri di deposizione dei diversi microinquinanti organici sono stati calcolati come media dei flussi stimati durante le diverse campagne sperimentali e sono espressi come quantità media depositata per metro quadrato di superficie al giorno ( $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{giorno}$ ). Nel caso il dato 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 vengono prodotte intenzionalmente. Le diossine e i furani si formano come sottoprodotti quando le sostanze organiche vengono a contatto con atomi di cloro a temperature elevate, ad esempio nei processi di combustione (sia naturali che industriali) o in certi processi chimici che utilizzano il cloro. Con il termine diossina si intende in realtà una famiglia di composti chimici, costituita da un gruppo di molecole planari tricycliche in cui gli atomi di idrogeno degli anelli aromatici sono variamente sostituiti con atomi di cloro. Il rischio per l'ambiente e per la salute umana non è quindi

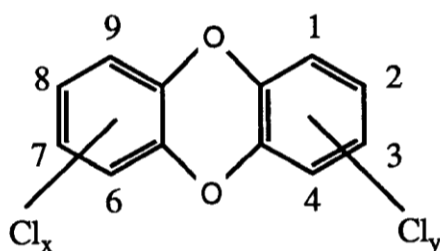


**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI  
MAGISTRATO ALLE ACQUE**

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

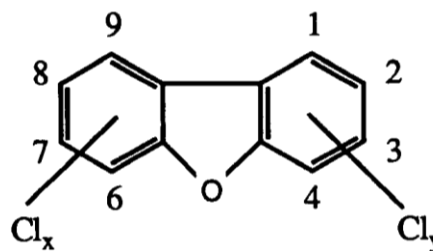
**UFFICIO TECNICO ANTINQUINAMENTO**

rappresentato da un solo composto, ma dall'insieme di tutte queste molecole. La famiglia delle diossine è composta da 210 congeneri<sup>1</sup> diversi, tra tutti questi composti solo 17 (7 diossine e 10 furani) hanno caratteristiche tossicologiche significative che possono essere messe a confronto attraverso i TEF (Toxicity Equivalent Factors) in modo da esprimere con un solo numero (unità WHO-TE) il loro potenziale tossicologico complessivo (Van Den Berg e al., 1998). Il congenero più tossico è il 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-para-diossina (2,3,7,8-TCDD) ed è ritenuto cancerogeno per l'essere umano. A parte le esposizioni professionali o accidentali, la contaminazione da diossine per l'uomo avviene prevalentemente attraverso la dieta, in relazione al fatto che queste molecole sono molto stabili e persistenti nell'ambiente dando fenomeni di bioaccumulo.



**Policlorodibenzo-*p*-diossine**

**PCDD**



**Policlorodibenzofurani**

**PCDF**

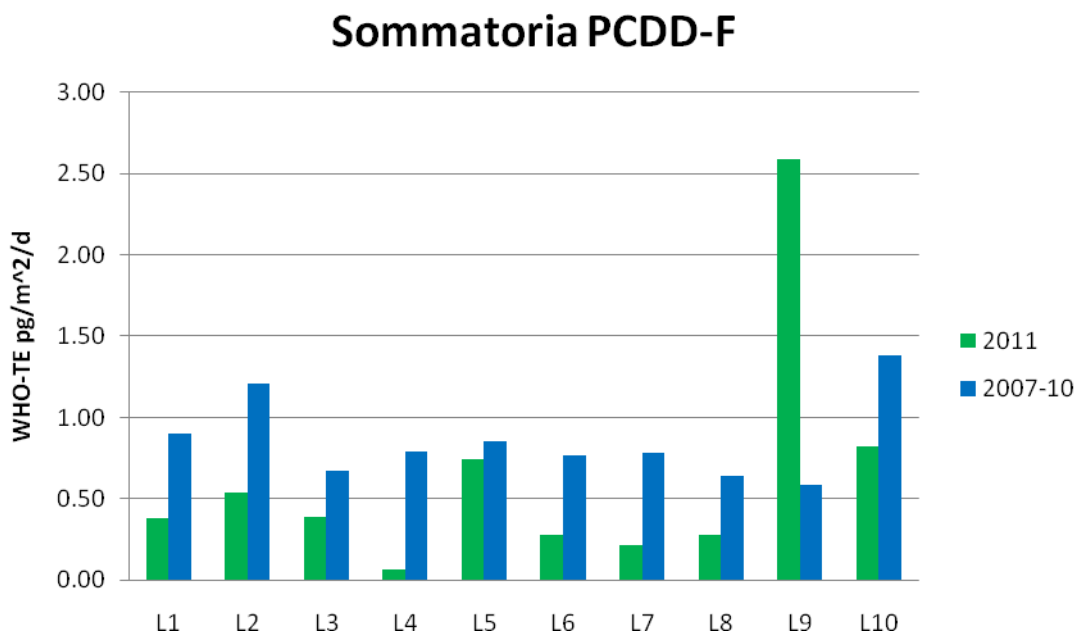
I flussi medi di ricaduta, espressi in WHO-TEF, di diossine stimati nel 2011 risultano inferiori alle medie degli anni precedenti ad eccezione della stazione L9 di Valle Millecampi (fig.30). Tale picco è dovuto ai risultati del quarto ciclo di monitoraggio (luglio-settembre), nel quale sono stati stimati flussi molto alti di diossina. In particolare, per la prima volta, è stata rilevata la presenza di 2,3,7,8 TCDD e 1,2,3,7,8 PeCDD i due congeneri con i fattori di tossicità equivalente più alti. Fortunatamente questo non si è ripetuto nei cicli di monitoraggio successivi. Data la posizione

<sup>1</sup> Per **congenere** si intende una delle molte varianti o configurazioni in cui può presentarsi un composto chimico appartenente ad una certa famiglia.



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

della stazione ed alle possibili fonti di emissione si può ipotizzare che l'origine sia riconducibile alle attività di cantiere che insistono nell'area.



**Figura 30. Flussi medi giornalieri di deposizione di PCDD-PCDF nelle diverse stazioni della rete SAMANET**

### Policlorobifenili (PCB)

Si stima che nel periodo tra il 1930 ed il 1970 circa un milione di tonnellate di miscele commerciali (Aroclors, Kanechlors, Clophens) di policlorobifenili (PCB) siano state prodotte (WHO, 1993) e utilizzate in tutto il mondo come:

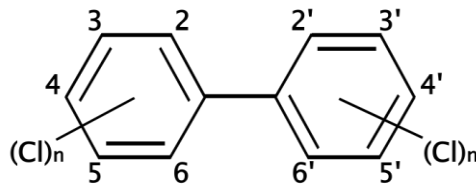
- fluidi dielettrici in condensatori o in trasformatori elettrici;
- fluidi idraulici;



**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**

- negli scambiatori di calore o come additivi in pesticidi, vernici, adesivi o materie plastiche.

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



La persistenza nell'ambiente e la tossicità dei PCB dipendono non solo dal numero, ma anche dalla posizione degli atomi di cloro. Alcuni PCB, infatti, presentano strutture molecolari e proprietà tossicologiche simili a quelle delle diossine. Per questi 12 composti, che vengono identificati come PCB-DL (PCB "Dioxin-Like"), sono stati fissati fattori di tossicità equivalente analoghi a quelli delle diossine e dei furani in modo da poterne valutare l'effetto tossico complessivo ( Van Den Berg e al., 1998). 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 tossicologico 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 (ISS) da ricercare nelle diverse matrici alimentari (28, 52, 95, 101, 99, 110, 151, 149, 118, 146, 153, 105, 138, 187, 183, 177, 180, 170), in quanto sulla base di dati conoscitivi e sperimentali, si è visto che questi rappresentano oltre il 70% dei PCB totali contenuti in un alimento (PCB marcatori). Tali PCB sono anche inclusi nel Piano Nazionale Residui.

Nella popolazione più del 90% dell'esposizione dei NDL-PCB, come i DL-PCB, avviene attraverso gli alimenti. Altre vie di esposizione come l'aria, l'ambiente esterno o interno, la polvere ed il suolo,



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

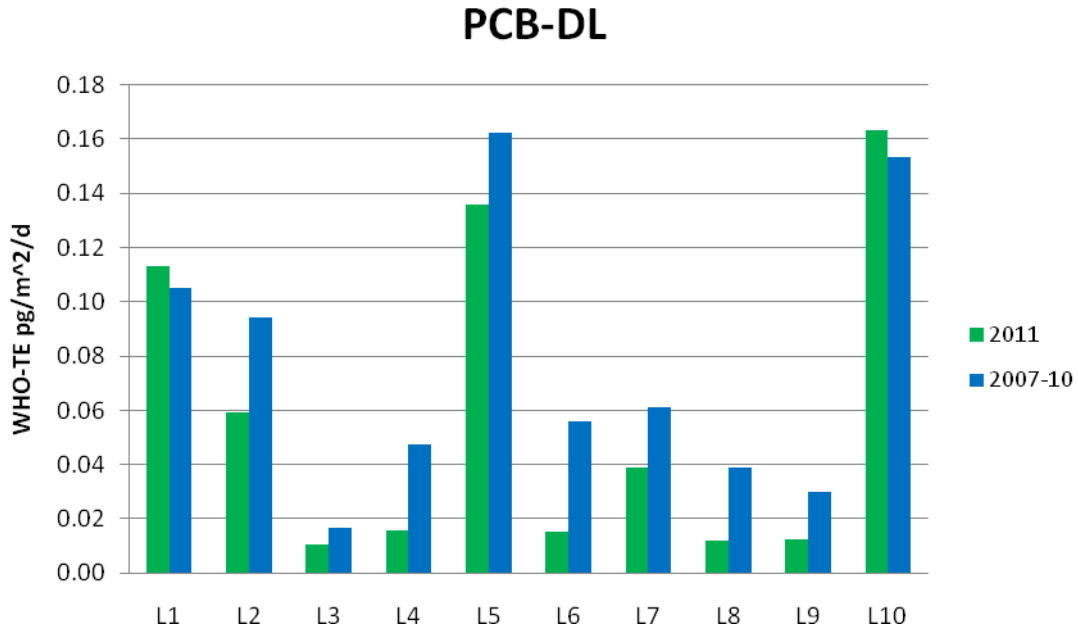
*Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado  
e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia*  
**UFFICIO TECNICO ANTINQUAMENTO**

non contribuiscono in modo significativo al carico corporeo della popolazione generale. Considerando che le due liste hanno in comune due soli PCB (105 118), con la determinazione di soli 28 congeneri si ottiene una sommatoria in grado di rappresentare ben oltre il 70% della miscela di PCB, comprendendo anche quelli più importanti dal punto di vista tossicologico. Anche se l'ambiente non è una via di esposizione importante per il carico corporeo, lo studio di questi contaminanti è importante in quanto danno fenomeni di bioaccumulo lungo la catena alimentare (Hansen, 1999). Tuttavia bisogna tener presente che la tossicità della miscela di PCB non può essere determinata semplicemente stimando la concentrazione dei diversi congeneri, in quanto tassi di assorbimento, metabolismo e secrezione nei diversi tessuti bersaglio influenzano il profilo finale (Hansen, 1999; Robertson and Hansen, 2001).

Nel nostro caso la stazione di Chioggia L10 è quella che presenta i flussi di ricaduta più alti, superiori anche a quelli delle stazioni L5 e L1 posizionate in prossimità dell'area industriale 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 ANTINQUAMENTO**



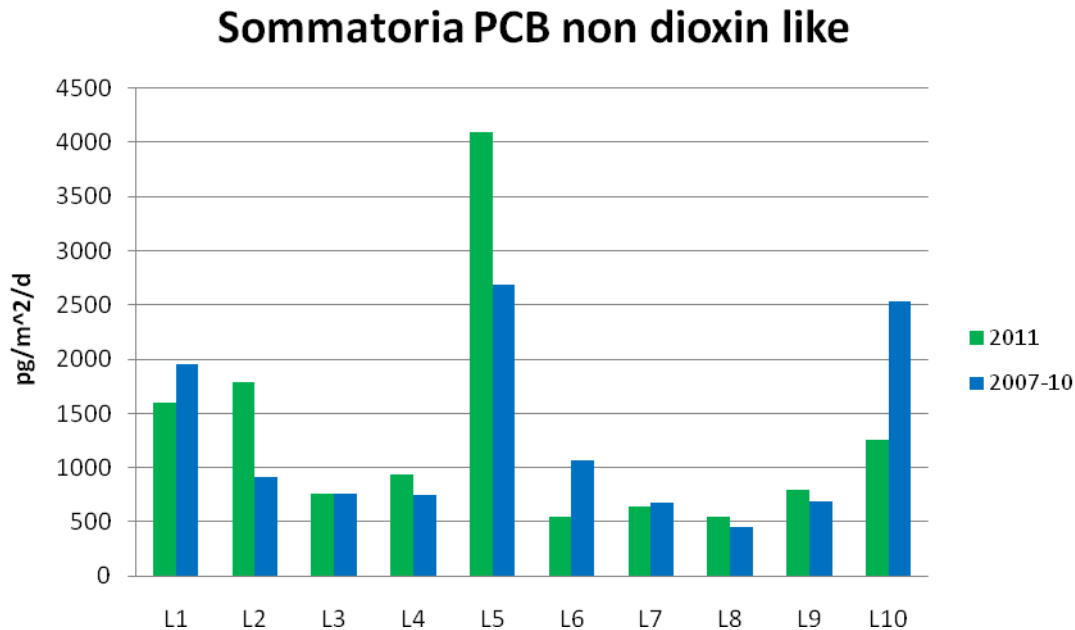
**Figura 31. Flussi medi giornalieri di deposizione di PCB-DL nelle diverse stazioni della rete SAMANET**

Per quanto riguarda la sommatoria dei PCB non dioxin-like, le stazioni L2 ed in particolare L5 sono quelle che hanno presentato i maggiori incrementi rispetto alla media degli anni precedenti (fig.32). I tassi di deposizione registrati a L5 negli ultimi due cicli di misura risultano ben superiori (V° ciclo 8375 pg/m<sup>2</sup>/d; VI° ciclo 9534 pg/m<sup>2</sup>/d) a quelli determinati nelle prime quattro campagne di monitoraggio del 2011 (I° ciclo 1870 pg/m<sup>2</sup>/d ; II° ciclo 759 pg/m<sup>2</sup>/d ; III° ciclo 2947 pg/m<sup>2</sup>/d ; IV° ciclo 1364 pg/m<sup>2</sup>/d).





**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 32. Tasso medio giornaliero di deposizione di PCB non Dioxin-like nelle diverse stazioni della rete SAMANET**

Storicamente l'approccio allo studio dei PCB non 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 essere significativamente diversi da quelli rilevati nell'ambiente o dalla 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).

Recentemente la EFSA (European Food Safety Authority) ha proposto la sommatoria di sei congeneri di PCB ndl (28, 52, 101, 138, 153 e 180) come indicatore della contaminazione da PCB ndl (EFSA, 2010). La scelta non è stata eseguita seguendo un criterio di tipo tossicologico ma in base:

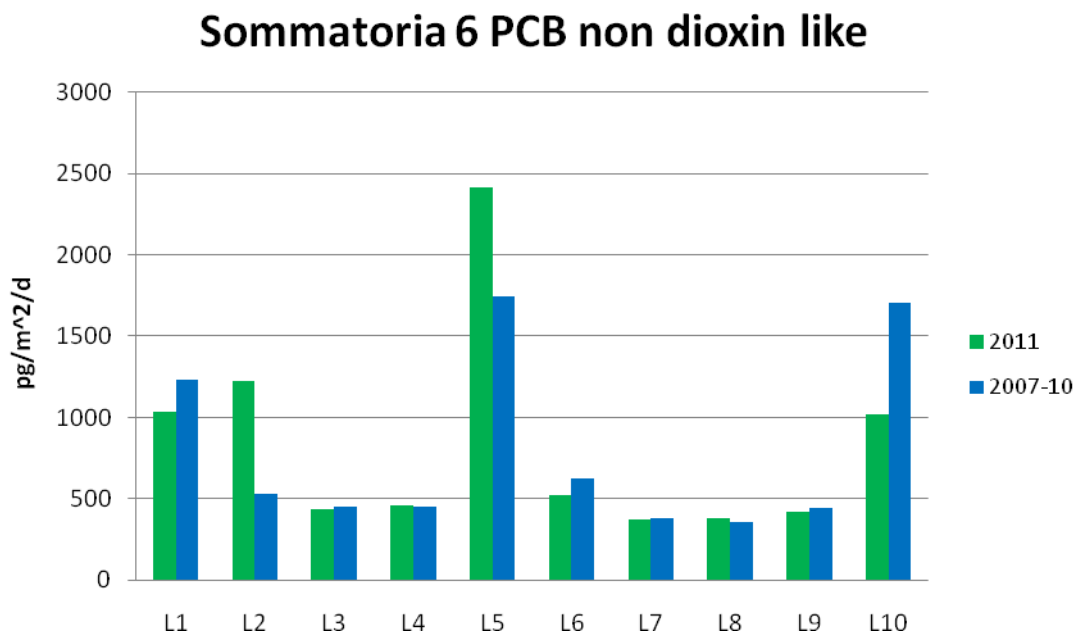
- alla facilità della determinazione analitica;



**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**

- alle abbondanze relative, infatti la sommatoria di questi congeneri in media rappresentano circa il 50% della miscela di PCB ndl;
- siano alla rappresentatività rispetto ai diversi gradi di clorazione.

In figura 33 sono riportati i flussi medi giornalieri nelle diverse stazioni ottenuti dalla sommatoria dei sei PCB indicatori. Il grafico ottenuto è confrontabile con quello precedente indicando che probabilmente è sufficiente monitorare questi sei PCB indicatori, non tanto sulle quantità ma per avere indicazioni utili sulla distribuzione delle deposizioni di PCB.



**Figura 33. Tasso medio giornaliero di deposizione di PCB non Dioxin-like (PCB 28, 52, 101, 138, 153 e 180) nelle diverse stazioni della rete SAMANET**

### **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). Esistono



**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**

oltre cento diversi composti, costituiti da anelli aromatici condensati, caratterizzati da tossicità e proprietà molto diverse. Gli IPA con maggior numero di anelli condensati sono tossici e cancerogeni per l'uomo, tra questi di particolare interesse è il benzo[a]pirene spesso utilizzato come tracciante nello studio della contaminazione da IPA. L'utilizzo degli IPA è limitato principalmente a scopi di ricerca; le eccezioni sono costituite dal naftalene, utilizzato come antitarmico e da alcuni IPA (acenaftene, fluorene, antracene, fenantrene, fluorantene e pirene) come intermedi nella preparazione industriale di plastificanti, pigmenti, pesticidi e coloranti. In questo studio sono stati analizzati i composti sottoelencati, la cui sommatoria è stata utilizzata per esprimere il dato relativo alla deposizione complessiva.

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

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

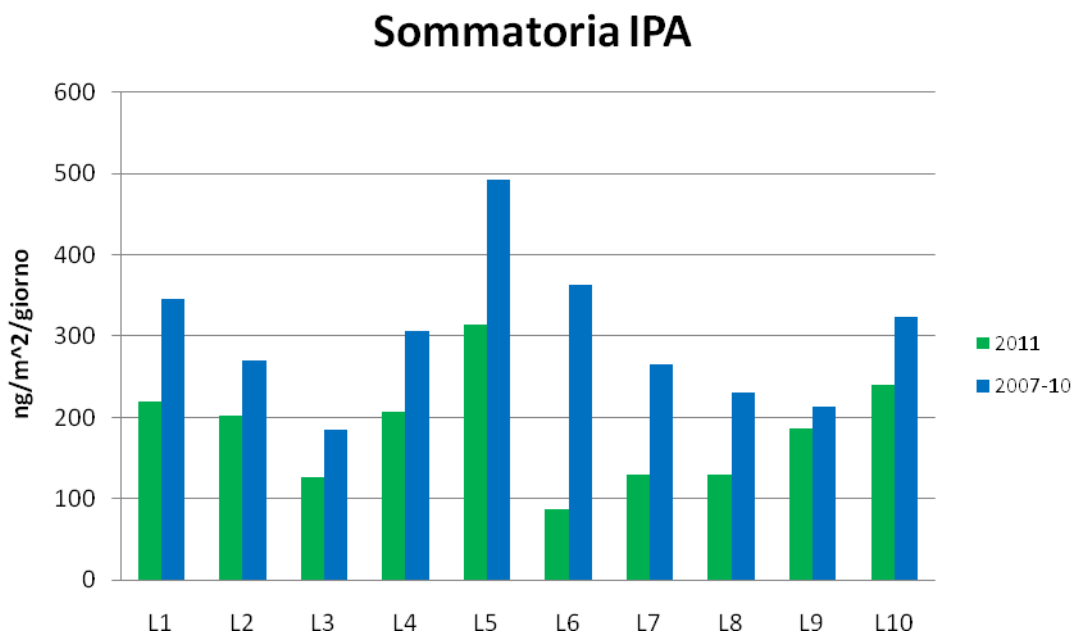
- processi industriali vari (produzione di alluminio, ferro e acciaio e fonderie);
- lavorazioni del carbone e del petrolio;
- impianti di produzione di energia elettrica;
- inceneritori;
- riscaldamento domestico a legna e/o carbone;
- emissioni di veicoli a motore;



**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**

- incendi di foreste;
- combustioni in agricoltura.

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



**Figura 34. Tassi medi giornalieri di deposizione degli idrocarburi policiclici aromatici nelle diverse stazioni della rete SAMANET**

I flussi di ricaduta degli IPA misurati nel corso del 2011 risultano, in tutte le stazioni, inferiori al valore medio degli anni precedenti (fig 34).

### **Esaclorobenzene (HCB)**

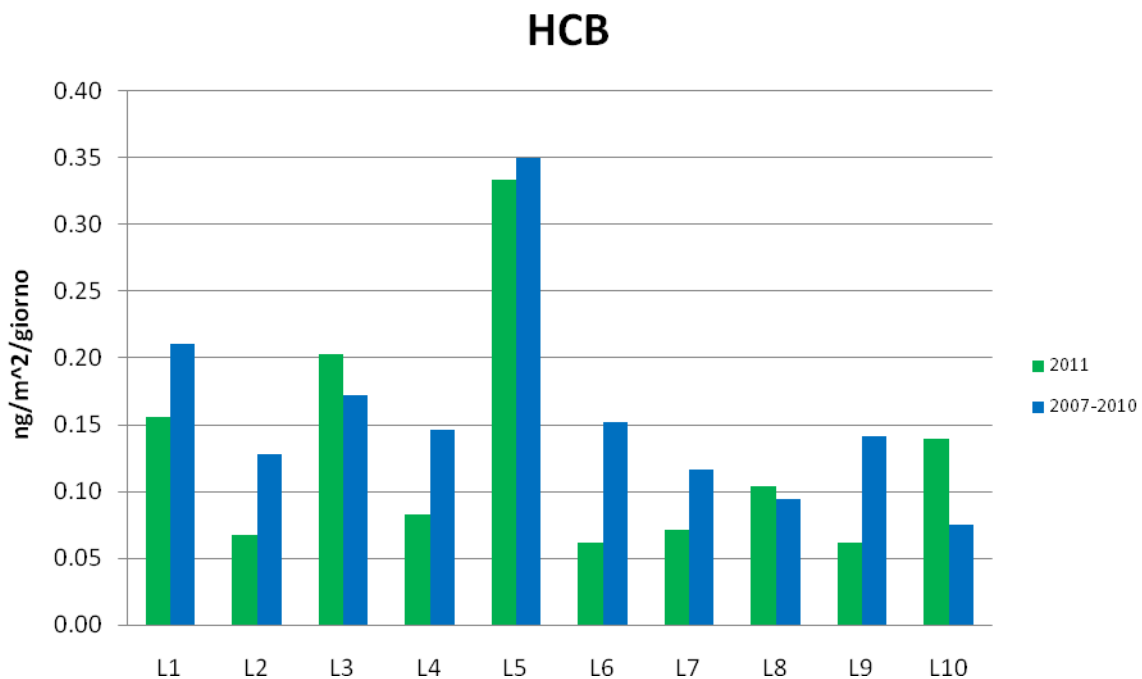
Il monitoraggio dell'esaclorobenzene (HCB) nella laguna di Venezia è importante perché questo composto, utilizzato nel passato come pesticida clorurato, è uno dei principali sottoprodotti nei



**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**

processi di produzione degli idrocarburi clorurati ancora presenti a Porto Marghera; l'esaclorobenzene, inoltre, sembra essere uno dei principali responsabili di comportamenti "Dioxin-Like" nelle miscele chimiche (Van Birgelen, 1998, 1999). Si conferma che le stazioni in area industriale presentano i flussi di HCB maggiori. Da evidenziare che anche la stazione L3 ha un tasso di ricaduta superiore alla media degli anni scorsi e confrontabile con quelli di Porto Marghera. Ciò è dovuto ad un hotspot registrato nel terzo ciclo di misura (giugno-luglio) di  $0.69 \text{ ng/m}^2/\text{giorno}$  (fig. 35), escludendo questo valore dall'analisi risulta un flusso medio pari a  $0.10 \text{ ng/m}^2/\text{giorno}$ . Anche la stazione di Chioggia L10 presenta un flusso superiore al valore medio stimato negli anni precedenti.



**Figura 35. Tassi medio giornaliero di deposizione dell'Esaclorobenzene 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**

## **Poli Cloro Difenil Etere (PBDE)**

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

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

Come struttura e caratteristiche risultano essere molto simili a diossine e PCB, con le quali hanno in comune anche la pericolosità già in concentrazioni estremamente basse e la stabilità chimica. Per effetto di questa stabilità il potere di bioaccumulo nella catena alimentare può portare a concentrazioni estremamente elevate negli alimenti ad uso umano. A partire da ottobre del 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. I tassi di ricaduta maggiori sono nelle stazioni che si trovano in prossimità delle aree urbane (L2, L4 e L10) o industriali (L1 e L5) e la maggior parte risulta superiore alla media dell'anno precedente (fig.36). La miscela di PBDE che ricade in laguna è costituita per circa il 90% da decabromo difeniletere (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). Lo IARC ha stimato il decabromodifeniletere come non classificabile rispetto alla cancerogenicità per l'uomo, mentre saggi in vivo hanno evidenziato per i penta-, otta-bromobifenili una potenziale interferenza nei processi endocrini degli organismi viventi.

Anche se considerati da molti tra i nuovi contaminanti i PBDE hanno alla spalle già una lunga storia:



**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**

Nel 1979 è stata rilevata la presenza di PBDE (deca-BDE) nel terreno e nei fanghi intorno ad uno stabilimento dove veniva prodotto il composto (deCarlo, 1979).

Due anni dopo la presenza di PBDE è stata rilevata in campioni lungo il fiume Visken in Svezia (Anderson and Blookwisk, 1981).

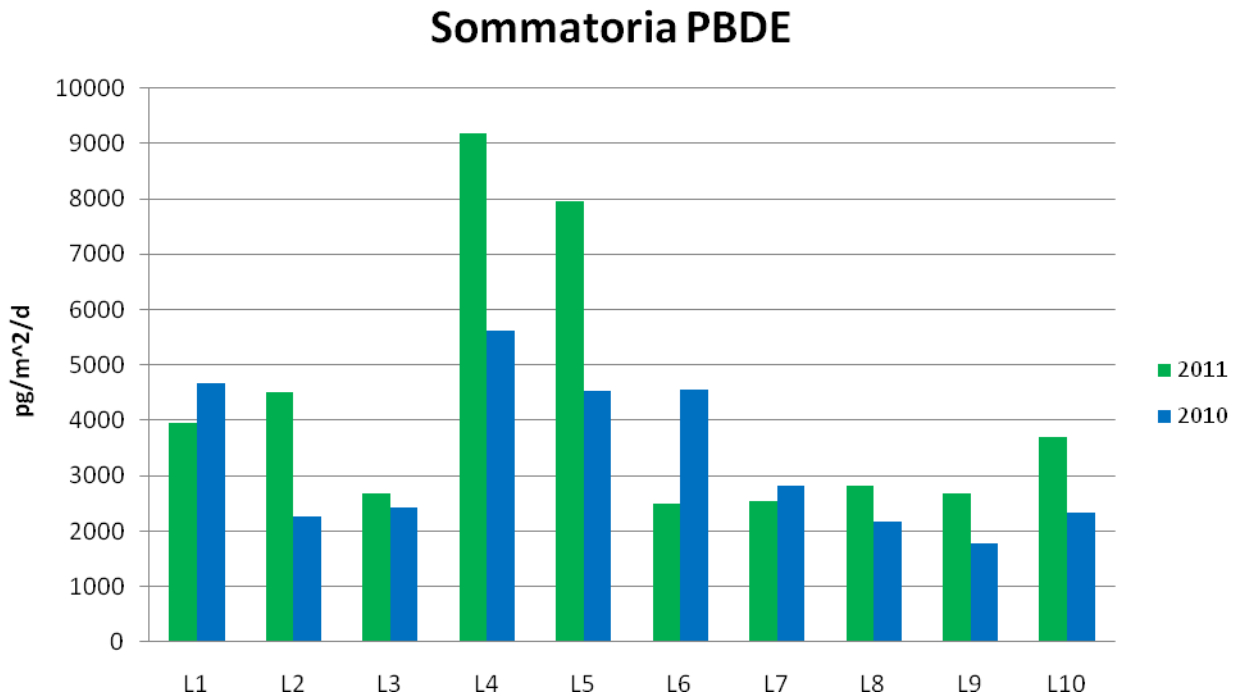
Jansson *et al.* (1987) per primi evidenziarono che i PBDE sono contaminanti globali, dimostrando la loro presenza nei pesci, negli uccelli e nei mammiferi marini (Mar Baltico, Mare del Nord e Oceano Artico).

ed anche nel particolato aereo tra Giappone e Taiwan (Watanabe *et al.*, 1992).

Nella rete samant la distribuzione spaziale dei flussi medi evidenzia che le stazioni in prossimità del centro urbano di Venezia (L2 e L4) e di Porto Marghera (L5 e L1) presentano tassi di ricaduta più alti tra i 4000 ed i 9000 pg/m<sup>2</sup>/giorno, in tutte le altre i tassi di ricaduta sono confrontabili e sono compresi tra i 2000 e 3000 pg/m<sup>2</sup>/giorno (fig. 36). Dal confronto con i dati presenti in letteratura la ricaduta di PBDE in laguna è confrontabile a quelli di background o di ambienti poco urbanizzati. Per esempio in un altro sito italiano Mariani nel lago maggiore misura un flusso di 17.6 ng/m<sup>2</sup>/giorno (Mariani 2008). In diversi siti di un'area costiera coreana i flussi variano da 26 a 240 ng/m<sup>2</sup>/giorno (Moon 2007), mentre in un sito remoto all'interno del Rocky Mountain National Park negli Stati Uniti il tasso di ricaduta è di 7.64 ng/m<sup>2</sup>/giorno (Usenko et al 2007). In ogni caso va tenuto in considerazione che sia i congeneri analizzati che le diverse convenzioni utilizzate per il calcolo della sommatoria non sono omogenee e quindi il confronto con i dati presenti in letteratura va sempre fatto con molta cautela.



**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 36. Tassi giornalieri di deposizione della sommatoria di Poli Bromo Difeniil Etere nelle diverse stazioni della rete SAMANET**

### Andamenti temporali delle deposizioni di microinquinanti organici

Come per i metalli è stato verificato mediante modelli di regressione lineare se c'è una tendenza statisticamente significativa, negli andamenti temporali dei flussi medi annui di deposizione in laguna.

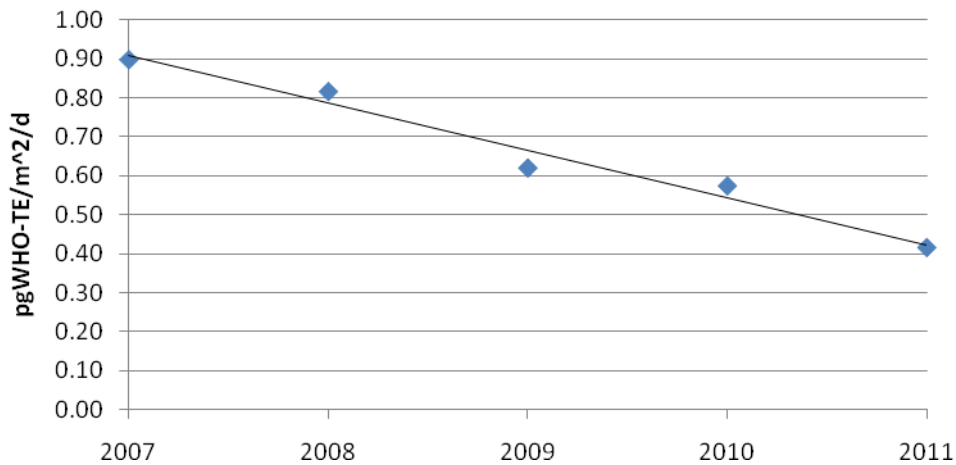
Dall'analisi delle regressioni lineari dei dati medi risulta che c'è una diminuzione significativa dei tassi di ricaduta di PCDD/F (fig.37) ed esaclorobenzene (fig.38) mentre per PCBdioxin-like (fig.39), PCB no dioxin like (fig.40) e degli IPA (fig.41) la tendenza visualizzata dalla rappresentazione grafica non è statisticamente significativa (Tab.3).





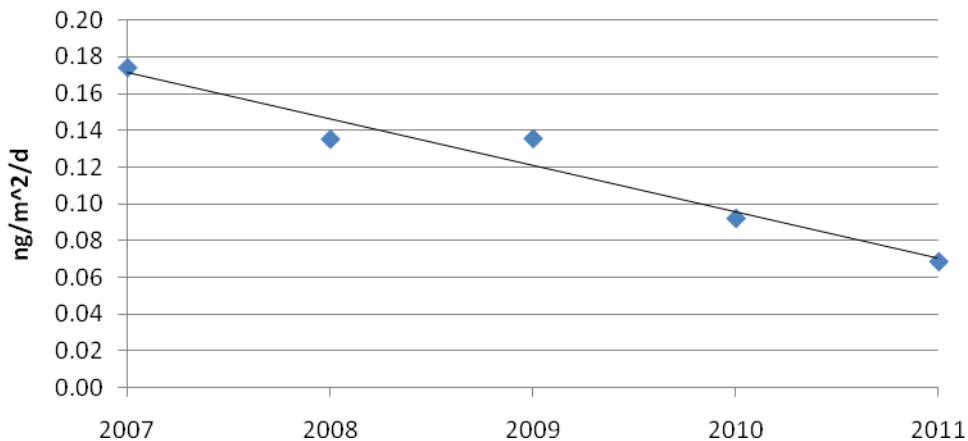
**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI**  
**MAGISTRATO ALLE ACQUE**  
*Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado*  
*e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia*  
**UFFICIO TECNICO ANTINQUINAMENTO**

### Sommatoria PCDD/F WHO-TE



**Figura 37. Media annuale e linea di tendenza dei tassi di ricaduta di diossine in laguna di Venezia**

### Esaclorobenzene

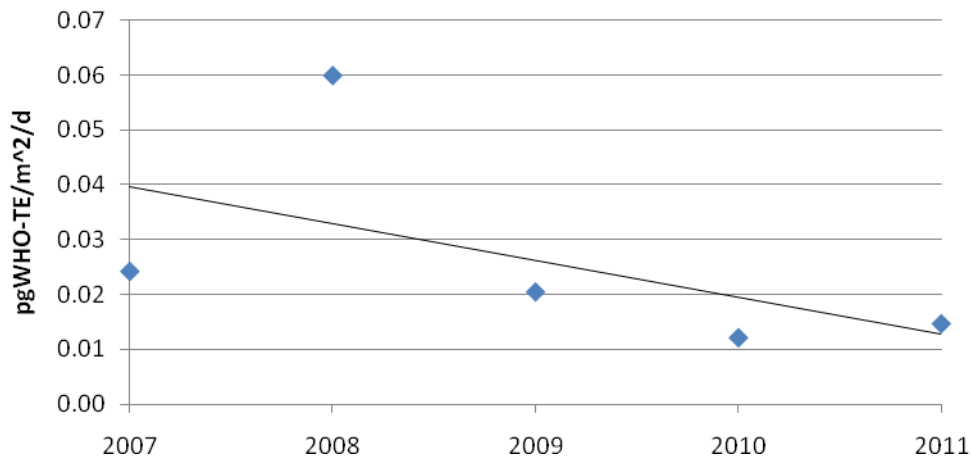


**Figura 38. Media annuale e linea di tendenza dei tassi di ricaduta di esaclorobenzene in laguna di Venezia**



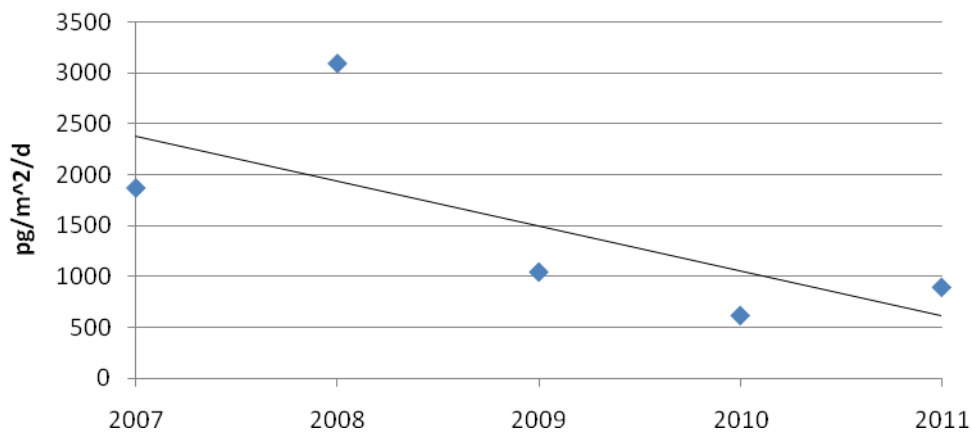
**MINISTERO DELLE INFRASTRUTTURE E DEI TRASPORTI**  
**MAGISTRATO ALLE ACQUE**  
*Ispettorato Generale per la laguna di Venezia, Marano e Grado*  
*e per l'attuazione della legge per la Salvaguardia di Venezia*  
**UFFICIO TECNICO ANTINQUINAMENTO**

### Sommatoria PCB-dl WHO-TE



**Figura 38. Media annuale e linea di tendenza dei tassi di ricaduta di PCB dioxin like in laguna di Venezia**

### Sommatoria PCB-no dl

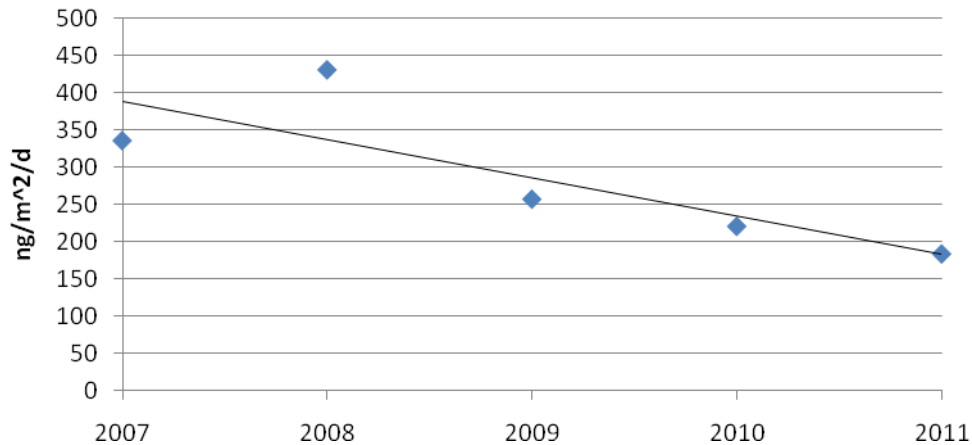


**Figura 38. Media annuale e linea di tendenza dei tassi di ricaduta di PCB non dioxin like in laguna di Venezia**



**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**

### Sommatoria IPA



**Figura 38. Media annuale e linea di tendenza dei tassi di ricaduta di IPA in laguna di Venezia**

**Tabella 3- Coefficienti della retta di regressione lineare  $y = ax+b$ ,  $t$  e  $t_{\alpha}$**

	a	b	t	$t_{\alpha}$ (0.05, n-2)
PCDD/F	-0.121	244.08	<b>-10.48</b>	3.18
HCB	-0.025	51.16	<b>-7.38</b>	3.18
PCB-dl	-0.007	0.006	-1.13	3.18
PCB no-dl	-442.72	890930	-1.69	3.18
IPA	-51.33	103421	-2.51	3.18

### Considerazioni conclusive

I risultati del monitoraggio SAMANET delle deposizioni atmosferiche in laguna di Venezia evidenziano che per i microinquinanti inorganici la distribuzione spaziale è simile a quanto già evidenziato nelle relazioni precedenti ed è possibile definire delle impronte sito specifiche:



**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**

- “*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.

Dall'analisi temporale dei valori medi dei singoli microinquinanti inorganici risulta che tutte le tendenze evidenziate graficamente non sono statisticamente significative.

Per i microinquinanti organici si conferma la distribuzione spaziale evidenziata nelle relazioni precedenti. I PCDD-PCDF confermano la natura ubiquitaria di questi inquinanti, la cui presenza nelle deposizioni in laguna sembra derivare da fonti non localizzate esclusivamente nell'area industriale di Porto Marghera. Lo stesso in linea generale vale anche per IPA, PCB-Dioxin Like e l'Esaclorobenzene non identificandosi più nell'area industriale la fonte principale di POP's.

Da evidenziare che dal 2007 al 2011 c'è una 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. Anderson O., Blookwisk G., (1981). Polybrominated aromatic pollutants in fish in Swedish. *Chemosphere*, 10:1051-1060
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. Bintein, S. & Devillers, J. (1996) Evaluating the environmental fate of atrazine in France. *Chemosphere*, 32, 2441–2456
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. Chevreuil, M., Garmouma, M., Teil, M.J. & Chesterikoff, A. (1996) Occurrence of organochlorines (PCBs, pesticides) and herbicides (triazines, phenylureas) in the atmosphere and in the fallout from urban and rural stations in the Paris area. *Sci. total Environ.*, 182, 25–37.
6. DeCarlo, Vincent J. "Studies on brominated chemicals in the environment." *Annals of the New York Academy of Sciences* 320.1 (1979): 678-681.
7. 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.
8. European Food Safety Authority (2010). Results of the monitoring of non dioxin-like PCBs in food and feed. *EFSA Journal* 2010; 8(7):1701. [35 pp.]. doi:10.2903/j.efsa.2010.1701. Available online: [www.efsa.europa.eu](http://www.efsa.europa.eu)
9. Ferla M., Cordella M., Michielli L. (2006). *Rapporto APAT 69/2006. Aggiornamento sulle osservazioni dei livelli di mare nella laguna di Venezia.*
10. Ferrari G., Tromellini E. (2007), "Un mare curabile – conoscere I veleni della laguna di Venezia per risanare e prevenire", Venezia, Marsilio Editore pp.131.



**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. Goolsby, D.A., Battaglin, W.A., Fallon, J.D., Aga, D.S. Kolpin, D.W. & Thurman, E.M. (1993) Persistence of herbicides in selected reservoirs in the midwestern United States: Some preliminary results. In: Goolsby, D.A., Boyer, L.L. & Mallard, G.E., eds, Selected Papers on Agricultural Chemicals in Water Resources of the Midcontinental United States (Open File Report 93-418), Denver, CO, United States Geological Survey, pp. 51–63
12. Guerzoni S, Rampazzo G, Molinaroli E, Rossini P (2005). Atmospheric bulk deposition to the lagoon of Venice: Part II, source apportionement analysis near industrial district of Porto Marghera, Italy. *Environmental International* 31 (2005) 975-982.
13. Hansen, L.G. 1999. The *ortho* side of PCBs: Occurrence and Disposition. Kluwer Academic Publisher, Boston.
14. Horstmann M., McLahlan (1997). "Sampling bulk deposition of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxin and Dibenzofurans", *Atmospheric Environment*, 31, (18), 2977-2982.
15. Huber, W. (1993) Ecotoxicological relevance of atrazine in aquatic systems. *Environ. Toxicol.Chem.*, 12, 1865–1881
16. Jansson, Bo, Lillemor Asplund, and Mats Olsson. "Brominated flame retardants— Ubiquitous environmental pollutants?." *Chemosphere* 16.10 (1987): 2343-2349.
17. 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.
18. Lide D.R. (2002), "*CRC handbook of chemistry and physic, 83rd edition, 2002-2003. 92Boca Raton (FL)*": CRC Press.
19. Mariani, G., et al. "Atmospheric input of POPs into Lake Maggiore (Northern Italy): PBDE concentrations and profile in air, precipitation, settling material and sediments." *Chemosphere* 73.1 (2008): S114-S121.
20. Menichini E. (1994), "*Polycyclic aromatic hydrocarbons: identity, physical and chemical properties, analytical methods*". Rapporti ISTISAN 94/5.
21. Michalowicz J., Duda W.: Phenols – Sources and Toxicity. *Polish J. Of Environ. Stud.* Vol. 16, No.3, (2007), 347-362.
22. Moon, Hyo-Bang, et al. "Atmospheric deposition of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in coastal areas in Korea." *Chemosphere* 66.4 (2007): 585-593.



**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**

23. Mosello R., Marchetto A. and Tartari G.A. (1988), "Bulk and wet atmospheric deposition chemistry at Pallanza (N. Italy)", *Water, Air and Soil Pollut.* 42: 137-151.
24. Rampazzo G, Masiol M, Visin F, Rampado E, Pavoni B (2008). Geochemical characterization of Pm10 emitted by glass factories in Murano, Venice (Italy). *Chemosphere* 71:2068-2075.
25. Robertson, L.W. and Hansen L.G., Ed 2001. PCBs: Recent Advances in Environmental Toxicology and Health Effects. The university Press of Kentucky, Lexington, KY.
26. 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.
27. 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.
28. 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.
29. Saint-Laurent I., Rhainds M., 2004. Les Phtalates: ètat des connaissances sur la toxicitè et l'exposition de la population générale. Institut National de santè publique Québec.
30. SAMA – Sezione Antinquinamento del Magistrato alle Acque, (2009), "Il monitoraggio SAMANET delle deposizioni atmosferiche nella laguna di Venezia, anno 2008", [www.magisacque.it](http://www.magisacque.it).
31. SAMA – Sezione Antinquinamento del Magistrato alle Acque, (2010), "Il monitoraggio SAMANET delle deposizioni atmosferiche nella laguna di Venezia, anno 2009", [www.magisacque.it](http://www.magisacque.it).
32. Schottler, S.P. & Eisenreich, S.J. (1997) Mass balance model to quantify atrazine sources, transformation rates, and trends in the Great Lakes. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2616–2625
33. Segev O, Kushmaro A, Brenner A. Environmental impact of flame retardants (persistence and biodegradability). *Int J Environ Res Public Health* 2009;6:478–91.



**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**

34. Stapleton HM, Alae 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.
35. Thurman, E.M., Goolsby, D.A., Meyer, M.T. & Kolpin, D.W. (1991) Herbicides in surface waters of the midwestern United States: The effect of spring flush. *Environ. Sci. Technol.*, 25,1794–1796
36. Thurman, E.M., Goolsby, D.A., Meyer, M.T., Mills, M.S., Pomes, M.L. & Kolpin, D.W. (1992) A reconnaissance study of herbicides and their metabolites in surface water of the Midwestern United States using immunoassay and gas chromatography/mass spectrometry. *Environ. Sci.Technol.*, 26, 2440–2447
37. Thurman, E.M., Kolpin, D.W., Goolsby, D.A. & Meyer, M.T. (1998) Source and transport of desethylatrazine and deisopropylatrazine to ground water of the midwestern United States. In:Ballantine, L.G., McFarland, J.E. & Hackett, D.S., eds, *Triazine Herbicides: RiskAssessment* (ACS Symposium Series No. 683), Washington DC, American Chemical Society,pp. 189–207
38. Usenko, Sascha, et al. "Current and historical deposition of PBDEs, pesticides, PCBs, and PAHs to rocky mountain national park." *Environmental science & technology* 41.21 (2007): 7235-7241.
39. Tsuruta Y., Watanabe S., Inoue H.(1996) Fluorometric determination of phenol and p-cresol in urine by precolumn high-performance liquid chromatography using 4-(N-phthalimidinyl) benzenesulfonyl chloride. *Analyt. Biochem.* 243-86
40. USEPA (1980) Ambient water quality criteria doc: Phenol, USEPA-440/5-80-066 (Pb 81-117772), pp.1100-1156
41. Van Birgelen APJM, "Hexachlorobenzene as a possible major contributor to the dioxin activity of human milk", *Environ Health Perspect* 1998; 106-683-8.
42. Van Birgelen APJM, "Hexachlorobenzene is also a dioxin-like compound: possible impact on the TEQ", *Organohalog Compd* 1999; 44:509-12.





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

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

**UFFICIO TECNICO ANTINQUINAMENTO**

43. 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.
44. 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.
45. Watanabe I., Kawano M, Wang Y., Tatsukawa R., 1992. Polybrominated dibenzo-p-dioxins (PBDD) and dibenzofurans (PBDFs) in atmospheric air in Taiwan and Japan. *Organohalogen Compd.* 9, 309-312.
46. Wenning R, Dodge D, Peck B, Shearer K, Luksemburg W, Della Sala S (2000). Screening-level ecological risk assessment of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dienzofurans in sediments and aquatic biota from the Venice Lagoon, Italy. *Chemosphere* 40:1179-1187.
47. WHO (World Health Organization). 2001. WHO Consultation on Risk Assessment of Non-dioxin-like PCB's. Geneva, Switzerland.