

L'arsenico nella Laguna di Venezia

Sandro Degetto, Chiara Cantaluppi, Aldo Cianchi e Fabrizio Valdarnini.

Consiglio Nazionale delle Ricerche - ICTIMA Gruppo Ambiente.

C.so Stati Uniti 4, 35127 - Padova

degetto@ictr.pd.cnr.it

INDICE

<i>Riassunto e Abstract</i>	<i>1</i>
<i>1. INTRODUZIONE</i>	<i>3</i>
<i>2. DESCRIZIONE DELL'AREA DI STUDIO</i>	<i>5</i>
<i>3. MISURE E METODI</i>	<i>6</i>
<i>3.1. Campionamento di sedimenti e terreni</i>	<i>6</i>
<i>3.2. Preparazione dei campioni per le analisi ed altre attività di laboratorio</i>	<i>6</i>
<i>4. RISULTATI E DISCUSSIONE</i>	<i>9</i>
<i>4.1. L'arsenico nei sedimenti</i>	<i>9</i>
<i>4.2. L'arsenico nei terreni circumlagunari</i>	<i>26</i>
<i>4.3. Lo scambio di materiale particolato con il mare, le ricadute atmosferiche, i rilasci industriali e gli apporti del bacino scolante.</i>	<i>31</i>
<i>4.4. Il contenuto di arsenico nelle piante acquatiche e le concentrazioni rilevate nell'acqua.</i>	<i>34</i>
<i>4.5 Il bio-monitoraggio della fase acquosa negli ultimi 20 anni.</i>	<i>36</i>
<i>4.6. L'arsenico nel bacino scolante</i>	<i>42</i>
<i>5. VALUTAZIONI CONCLUSIVE</i>	<i>43</i>
<i>Bibliografia</i>	<i>45</i>

L'ARSENICO NELLA LAGUNA DI VENEZIA

Sandro Degetto, Chiara Cantaluppi, Aldo Cianchi e Fabrizio Valdarnini.

Consiglio Nazionale delle Ricerche – ICTIMA Gruppo Ambiente.

C.so Stati Uniti 4, 35127 – Padova (Italia)

degetto@ictr.pd.cnr.it

Riassunto

La laguna di Venezia è stata interessata nell'ultimo secolo da un'importante crescita industriale dell'area di Porto Marghera che ha certamente contribuito allo sviluppo sociale ed economico di tutta la regione ma ha anche creato numerosi problemi di carattere ambientale. Questi hanno richiesto l'attenzione degli organi di controllo ed hanno suscitato l'interesse e l'impegno di gran parte della comunità scientifica.

Uno dato inquietante che si è posto recentemente all'attenzione riguarda la presenza di quantità non trascurabili di arsenico nei prodotti ittici locali.

Nel presente articolo, dedicato all'arsenico, si evidenzia la necessità di identificare e comprendere i meccanismi che regolano gli scambi tra i vari comparti dell'ecosistema onde evitare una correlazione (non sempre corretta ed a volte solo apparente) tra situazioni ristrette nello spazio e nel tempo rispetto alla effettiva complessità del sistema. In altri termini la semplice determinazione della concentrazione di un elemento in un segmento ambientale potrebbe risultare fuorviante rispetto alla complessità del sistema reale, come ad esempio l'identificazione della sorgente.

Sulla base dei dati sperimentali ottenuti, analizzando il contenuto di arsenico nei principali comparti dell'ecosistema e la loro evoluzione temporale, si conseguono indicazioni che portano ad escludere un contributo significativo delle attività antropiche locali all'inquinamento da arsenico recentemente rilevato in organismi eduli raccolti nell'area lagunare e suggeriscono lo svolgimento di sollecite indagini conoscitive di approfondimento.

Abstract

The lagoon of Venice has been affected, over the last century, by the industrial growth of the area of Porto Marghera, which has undoubtedly contributed to the social and economic development of the whole region, but which has also created numerous environmental problems. These have aroused circumstances the attention of government's institutions and the interest and the commitment of the scientific community.

Disturbing data have recently emerged regarding the presence of far from negligible amount of arsenic in local seafood.

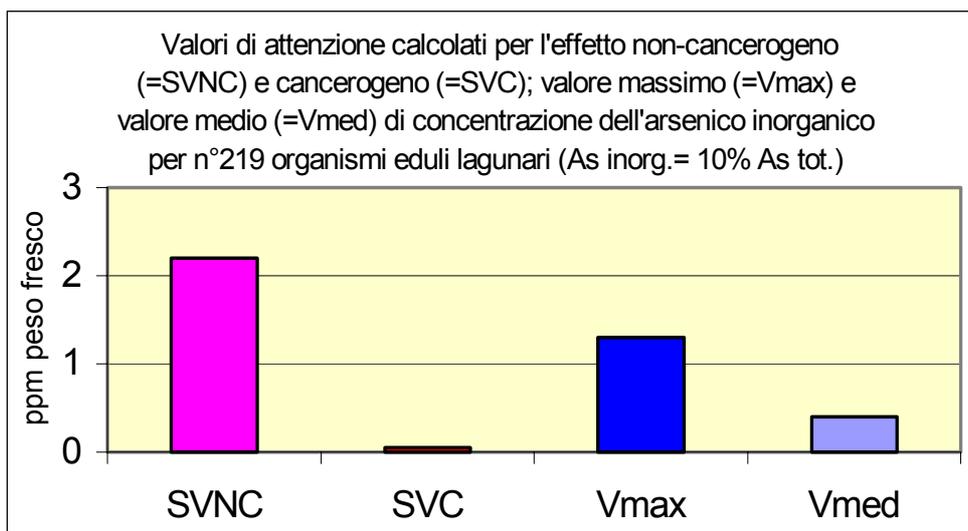
This article, devoted to arsenic, points out the need to identify and understand the mechanisms that regulate the exchanges between the various environmental compartments, with the aim to avoiding a correlation (not always correct and sometimes only apparent) between situation restricted in space and time with respect to the actual complexity of the system. In other words, the mere determination of the concentration of an element in an environmental segment or even its spatial distribution could turn out to be misleading as regards the complexity of the real system: for example, the identification of source of pollution.

On the basis of experimental data obtained, analysing the arsenic content in the main environmental compartments and its temporal evolution, indication are found that lead one to exclude a significant contribution of local industrial activities to the arsenic pollution recently found in seafood from the lagoon area and suggest that cognitive survey should be promptly carried out to discover the origin of this pollution.

1. INTRODUZIONE

Recenti indagini sul contenuto di metalli pesanti e di arsenico, in pesci e bivalvi lagunari, evidenziano l'influenza di quest'ultimo nel determinare la qualità dei prodotti ittici lagunari. Alla presenza di arsenico nei prodotti ittici verrebbe associata, secondo uno studio(1) del Magistrato alle Acque di Venezia (=MAV) - Consorzio Venezia Nuova (=CVN), circa il 70% del rischio potenziale totale cui sarebbe soggetta la popolazione che insiste nell'area lagunare.

L'opportunità di svolgere un'analisi del rischio potenziale era stata messa in evidenza già nel corso del XX Congresso Nazionale della Società Chimica Italiana (2); nel seguito si riportano in forma grafica i valori di attenzione SV ("screening values"), calcolati secondo U.S. EPA 1993 ed i valori delle concentrazioni media e massima dell'arsenico inorganico (assunto pari al 10% del totale) recentemente trovati in organismi lagunari.



Come si può osservare in figura, il valore di attenzione per l'effetto cancerogeno è molto basso e viene abbondantemente superato anche dalla concentrazione media, sottolineando l'opportunità di una analisi più approfondita del rischio potenziale (anche in considerazione della particolare tendenza al consumo di prodotti ittici di gran parte della popolazione veneziana).

Sulla base di queste premesse, senza entrare nei dettagli delle valutazioni citate, è sembrato di particolare interesse compiere un'indagine ambientale per identificare le sorgenti di inquinamento e determinare il possibile rischio ambientale ad esse associato.

Numerose sono le fonti che possono contribuire alla presenza di arsenico nell'ecosistema lagunare (industriali, agricole, urbane e

naturali). L'arsenico non è un metallo, in chimica viene definito come metalloide in quanto reagendo con l'ossigeno dà luogo alla formazione di ossidi acidi; esso è presente nell'ambiente in numerosi stati di ossidazione. Questa circostanza è di assoluto rilievo dal punto di vista sanitario, in quanto la pericolosità per l'uomo delle varie specie chimiche in cui l'arsenico è presente varia enormemente; vi sono specie organiche innocue e specie inorganiche che costituiscono ben noti veleni. Anche l'interazione con piante ed animali presenta forme estremamente diversificate. Per quanto concerne l'uomo si può rilevare che la frazione di arsenico che presenta rilevanza sanitaria è generalmente compresa entro il 2÷10 % del totale. A titolo cautelativo viene normalmente utilizzato, almeno in prima approssimazione, il limite superiore. Questi aspetti, di grande complessità e rilevanza ecotossicologica, non sono tuttavia essenziali ai fini della presente indagine e pertanto non verranno presi qui in considerazione. Nel seguito verrà considerata la presenza di arsenico nei vari comparti dell'ecosistema senza distinzione alcuna tra le varie specie chimiche presenti.

2. DESCRIZIONE DELL'AREA DI STUDIO

Gli ambienti lagunari sono per loro natura instabili e soggetti a continua evoluzione. L'intervento antropico può influenzare significativamente i processi evolutivi contribuendo a portare il sistema ad una rapida degradazione oppure al raggiungimento e mantenimento di uno stato compatibile con le esigenze di sviluppo socio-economico e di qualità ambientale.

La laguna di Venezia giace tra i fiumi Adige e Piave nella costa adriatica occidentale. La profondità media è di circa 1.2 m e la superficie totale copre un'area di circa 550 km². Il bacino scolante ha una superficie di circa 1900 km²; l'apporto di acqua dolce è globalmente di circa 30 m³ s⁻¹. Le maree nell'alto Adriatico hanno un'ampiezza media di 0.6 m e generano uno scambio mareale attraverso le tre bocche di porto per un totale giornaliero in entrata di circa 400 milioni di m³.

La bocca di porto di Lido ha una profondità di circa 15 m ed è larga circa 900 m, mentre la bocca di porto di Malamocco è la più profonda, 20-25 m per una larghezza di circa 470 m, entrambe presentano fosse di notevole profondità, create da fenomeni erosivi; la bocca di porto di Chioggia ha un'ampiezza di 550 m ma è la più limitata in profondità.

La conformazione dei "canali" interni, la loro scarsa profondità e la presenza di "barene" riduce fortemente la propagazione e l'ampiezza delle escursioni mareali nelle aree più interne.

Il numero di abitanti che insistono nell'area lagunare è di circa 170000 unità di cui 70000 vivono nel centro storico.

L'attuale configurazione della laguna è il risultato di una complessa interazione di fenomeni naturali iniziati nel Neolitico, seguiti, nell'ultimo millennio, da una serie di importanti interventi umani.

I principali interventi umani riguardano la diversione del F.Brenta (1300 d.C.), la creazione di canali sub-tidali, la costruzione dei moli di ingresso alle tre entrate portuali allo scopo di impedirne l'insabbiamento ed il dragaggio di alcuni canali industriali per consentire il transito di grandi navi.

Tutti questi interventi hanno aumentato l'influenza dei fenomeni meteo-marini sul sistema lagunare che attualmente sembra essere interessato, almeno in termini globali, da un approfondimento batimetrico con la tendenza a diventare per certi aspetti, un vero e proprio braccio di mare.

3. MISURE E METODI

Una descrizione dettagliata dei metodi di analisi e di campionamento esula dagli scopi del presente lavoro. Nel seguito verrà quindi riportata una descrizione sommaria dei metodi analitici utilizzati rimandando per i dettagli alle pubblicazioni e ai rapporti citati.

3.1. Campionamento di sedimenti

Modalità di Campionamento

Per ognuna delle 160 stazioni di campionamento di sedimenti di bassifondali sono state prelevate tre carote per una profondità di circa 60÷80 cm, disposte a 120° una dall'altra e ad una distanza di circa 50-100 m dal punto di stazione.

La georeferenziazione delle stazioni è stata effettuata mediante sistema GPS Garmin 38 (errore tipico 30÷50 m), con coordinate acquisite in UTM ED50.

Per i campionamenti sono stati utilizzati carotatori cilindrici in plexiglas del diametro di 10 cm che permettono il controllo di eventuali fenomeni di compattazione. Le carote, trasferite in laboratorio con un mezzo attrezzato per consentirne il trasporto in verticale, sono state sezionate a distanza di poche ore dal momento di prelievo.

Il campionamento dei sedimenti è stato fatto sulla base di una griglia regolare di 1 km di lato.

Il campionamento dei terreni è stato fatto dividendo la fascia circumlagunare di terreno (per la profondità di qualche chilometro) in 10 sottoaree e procedendo poi ad un campionamento di tipo casuale all'interno di ciascuna sotto-area.

3.2. Preparazione dei campioni per le analisi ed altre attività di laboratorio

Dalle carote estruse sono state prelevate le porzioni corrispondenti alla profondità di 0-15 cm, 15-30 cm, 30-45 cm e 45-60 cm. I sottocampioni di ciascun gruppo di tre carote corrispondenti a sezioni della stessa profondità sono stati omogeneizzati e sono stati utilizzati per la preparazione dei campioni da sottoporre a Spettrometria γ e per le altre determinazioni analitiche.

Preparazione campioni per le Spettrometrie γ e per l'analisi di fluorescenza ai raggi X

Dai campioni di sedimento tal quale, ottenuti come descritto sopra, è stata separata la frazione avente granulometria superiore a 2 mm. Per le analisi ad alta energia è stata adottata una geometria di misura del tipo "Marinelli" (volume 1 litro). Per le analisi a bassa energia i campioni sono stati posti in contenitori cilindrici di diametro pari a quello del rivelatore (circa 6 cm) ed altezza variabile ma nota. I campioni da sottoporre alle analisi mediante fluorescenza ai raggi X sono stati seccati a temperatura ambiente.

Determinazione di Radioisotopi γ emettitori.

La metodologia analitica prevede l'utilizzo della spettrometria γ ad alta risoluzione. Per l'analisi di γ emettitori ad alta energia (^7Be , ^{137}Cs , ^{134}Cs e ^{226}Ra) sono stati utilizzati rivelatori coassiali al Germanio intrinseco del tipo γ -X ad alta efficienza. Per determinare l'attività di γ emettitori a bassa energia (in particolare ^{210}Pb) sono stati utilizzati invece rivelatori al Germanio aventi geometria planare. Campioni e rivelatore sono entrambi contenuti all'interno di un pozzetto di Pb, con pareti dello spessore di ca. 10 cm, che svolge la funzione di schermo per la radiazione dovuta al fondo naturale, la cui frazione residua verrà comunque opportunamente sottratta in fase di elaborazione dei dati. Su ogni sezione sono state effettuate le analisi dei seguenti Radionuclidi: ^7Be , ^{137}Cs , ^{134}Cs , ^{226}Ra , ^{210}Pb e ^{234}Th ; le loro attività sono state determinate attraverso la misura dei fotoni alle seguenti energie:

Radioisotopo	Energia dei fotoni (keV)
^7Be	478
^{210}Pb	46.5
^{234}Th	63.3
^{214}Pb	352
^{214}Bi	609
^{40}K	1461
^{137}Cs	662
^{134}Cs	605
^{226}Ra	186 (con correzioni)

Per tutte le misure sono state apportate correzioni per il fondo naturale, strumentale e per l'autoassorbimento.

L'attività del ^{210}Pb non supportato è stata ottenuta per differenza tra il ^{210}Pb totale presente nel campione e il ^{226}Ra in equilibrio con i figli (la cui attività rappresenta il cosiddetto ^{210}Pb supportato). L'analisi del ^{210}Pb è stata effettuata mediante spettrometria γ a

bassa energia e ad alta risoluzione, tramite la misura dei fotoni a 46,5 keV (dopo opportune correzioni per l'autoassorbimento). Per la determinazione del ^{226}Ra viene usato il metodo diretto di misura (emissione a 186 keV con correzioni) come pure la misura dell'attività γ dei discendenti in equilibrio secolare, direttamente sul sedimento sigillato.

Le misure di ^7Be , ^{137}Cs , ^{134}Cs e ^{226}Ra sono state fatte secondo le normali procedure ICTIMA-CNR. Per le misure dell'attività sono state utilizzate di volta in volta le più opportune configurazioni geometriche apportando correzioni per il fondo naturale e strumentale e, ove necessario, per gli effetti di autoassorbimento della matrice.

L'analisi dei profili di attività ottenuti per i vari radionuclidi ed in particolare la verifica della correlazione lineare tra il logaritmo dell'attività del $^{210}\text{Pb}_{\text{ns}}$ e la profondità, hanno consentito di selezionare, dai campioni raccolti, il gruppo di carote non rimescolate ovvero quelle che non abbiano subito eventi accidentali di rimescolamento e di interpretare quindi gli strati sedimentari che si susseguono in profondità in termini temporali.

Determinazione dell'arsenico e dei metalli pesanti.

Le determinazioni sono state condotte mediante EDPXRF (fluorescenza ai raggi X polarizzati a dispersione di energia) utilizzando in taluni casi la tecnica delle aggiunte per una migliore valutazione, ove necessario, dell'effetto matrice. La metodologia adottata non prevede alcuna indagine di speciazione ma solamente la quantificazione del contenuto totale dei singoli metalli. Misure di confronto sono state eseguite utilizzando anche la Voltametria di Stripping Anodico (dopo dissoluzione totale del campione).

L'Assicurazione di Qualità e il Controllo Qualità.

L'accuratezza dei risultati analitici chimici e radiochimici è stata garantita mediante analisi di confronto con campioni standard certificati, campioni naturali e campioni naturali con aggiunte note di standard.

Il controllo interlaboratorio dei dati radiochimici è stato condotto tramite confronto con il Centro Metrologico Nazionale dell'ENEA (Roma); per i dati relativi ai metalli, i controlli sono stati realizzati con un laboratorio certificato, l'APS-Padova (settore Ambientale) e con un laboratorio del CNRS (Centre de Recherches Geochimiques Vandoeuvres-France).

4. RISULTATI E DISCUSSIONE

4.1. L'arsenico nei sedimenti

In figura 1 viene riportata una mappa¹ di distribuzione dell'Arsenico in sedimenti superficiali dei bassifondali lagunari. Si tratta, per quanto a nostra conoscenza, dei primi dati sistematici relativi alla laguna di Venezia.

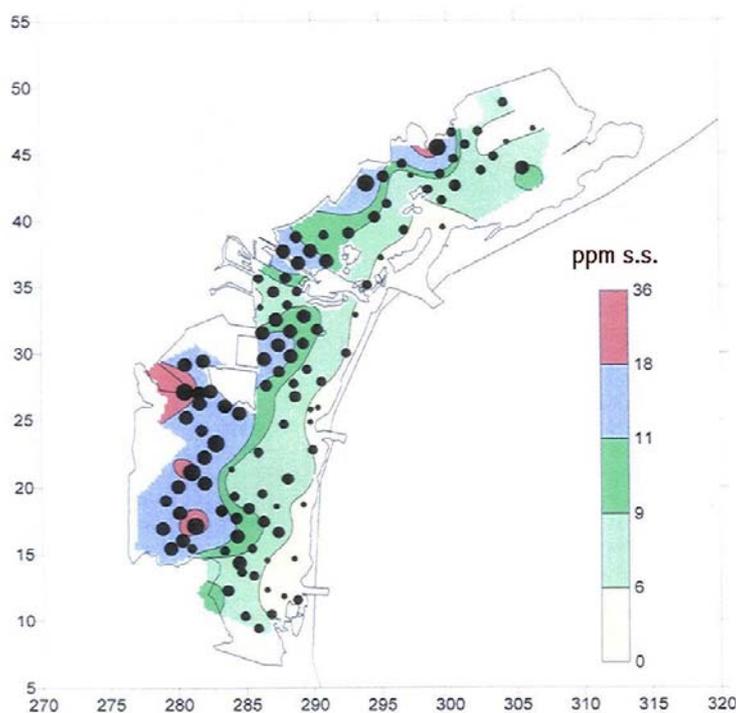


Fig. 1 - Arsenico in sedimenti (0-20 cm)
MAV-CVN Studio A 3.16 (1989)

I dati in oggetto sono stati prodotti nell'ambito di uno studio MAV-CVN (3). Si osserva una distribuzione generalmente decrescente di concentrazioni andando dalle parti più interne della laguna verso le bocche di porto. Il valore della mediana è 9 ppm mentre 18 ppm è il

¹ In questa mappa e in tutte le mappe che seguono, salvo diversamente specificato, gli intervalli si riferiscono ai seguenti gruppi percentili: 0÷25; 25÷50; 50÷75; 75÷95 e 95÷100.

valore corrispondente al 95° percentile. Tutti i dati si riferiscono a sedimento seccato a 105°C e riguardano i 20 cm più superficiali.

In figura 2 viene riportata una mappa di distribuzione dell'Arsenico simile alla precedente. I dati utilizzati sono stati prodotti dal MAV (CVN) nel 1998 (4) nell'ambito dello studio noto con il nome di "Mappatura dei fondali lagunari". Corre necessità di segnalare alcune differenze essenziali esistenti tra le due mappe:

1. la circostanza che lo strato esaminato è in questo caso 0-15 cm (e non 0-20 cm)
2. a differenza della precedente campagna del 1989 vengono qui analizzati anche alcuni sedimenti dei canali industriali.

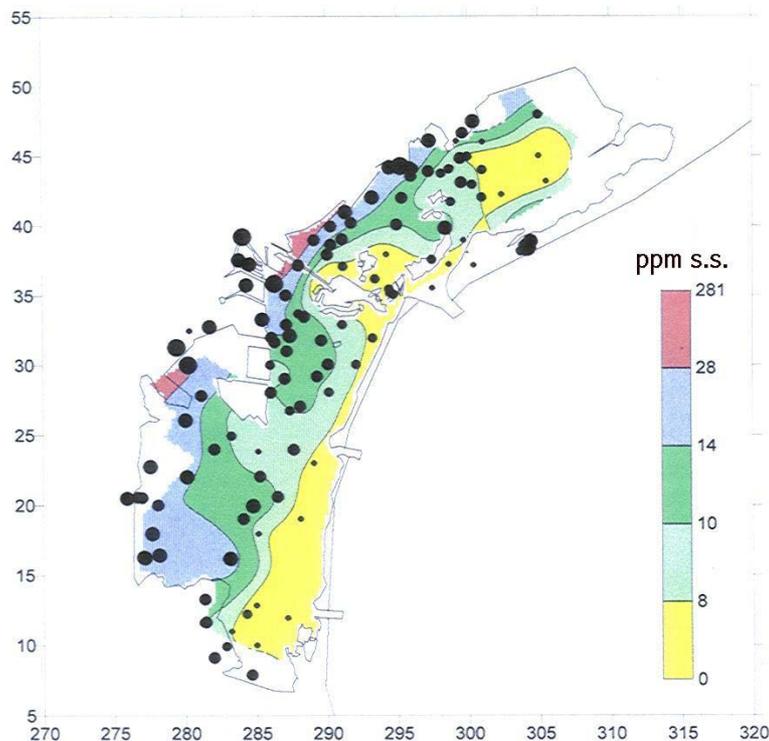


Fig. 2 - Arsenico in sedimenti (0-15 cm)
MAV-CVN Studio "Mappatura dei fondali" (1998)

Queste differenze di strategia di campionamento rimangono congruenti con la piccola differenza rilevata nei valori della mediana (10 ppm), giustificano il valore poco più elevato del 95°

percentile ma soprattutto, consentono di capire, la differenza tra i valori massimi (nel primo caso 36 ppm, ora 281 ppm)².

Pertanto, tenuto conto delle differenze segnalate, si può affermare che non si riscontrano variazioni significative durante l'arco temporale analizzato, tra i campionamenti 1989 ed i campionamenti 1998.

Nel 1999 S. Degetto et al. (CNR in collaborazione con altri enti) presentava una relazione (5) in cui veniva illustrata la rilevanza di una metodologia di studio radiochimico per le possibili applicazioni ambientali.

Pur trattandosi di uno studio metodologico venivano riportate a titolo di esempio alcune mappe di distribuzione di metalli e per confronto anche alcune mappe relative all'arsenico. Nel seguito vengono riportate le mappe relative all'arsenico che comprendono gli strati sedimentari 0-15cm, 15-30cm, 30-45cm e 45-60cm, corrispondenti rispettivamente alle figure 3, 4, 5 e 6.

Le mappe rappresentano la distribuzione di arsenico nei sedimenti lagunari (in ppm sul secco). I punti di campionamento sono ben distribuiti in tutta la superficie lagunare (ad eccezione dei canali industriali che non sono stati presi in considerazione) e sono relativi a circa 180 carote (riunite a gruppi di 3). La caratteristica più importante di questa metodologia radiochimica CNR è la rimozione delle "carote" perturbate dal gruppo totale di carote sedimentarie campionate (le carote perturbate sono quelle in cui i sedimenti sono stati sconvolti a seguito di eventi di vario genere, ad esempio per azioni dei "vongolari").

Di conseguenza le mappe delle figure 3÷6, ottenute con carote non rimescolate, rappresentano anche una sequenza temporale tale per cui lo strato 45-60 cm può essere considerato "vecchio" di almeno 90-100 anni³. Per questi motivi lo strato 45-60 cm può essere considerato come un livello di "background" ovvero, per quanto riguarda questo lavoro, il livello delle concentrazioni di arsenico presente in laguna come fondo naturale pre-industriale.

Il primo confronto che possiamo fare utilizzando queste mappe CNR (di carote non rimescolate), è quello con la corrispondente mappa prodotta da MAV-CVN nell'indagine (4); i campioni sono stati raccolti per lo stesso spessore di sedimento e quasi nello stesso

² Il valore 281 ppm è stato trovato nel canale industriale Ovest (cella CRUPP 1311) nello strato 0-15 cm. Si tratta dell'unico punto in cui i dati relativi all'arsenico, prodotti dall'indagine (4), superano il limite "C" del Protocollo sperimentale 8/4/93 relativo a "Criteri di sicurezza ambientale per gli interventi di escavo, trasporto e riutilizzo dei fanghi dei canali di Venezia".

³ Infatti la sedimentazione media osservata in laguna nelle aree sedimentative, vedi anche (8), non è mai risultata maggiore di 0.5 cm/a.

periodo, pertanto non sorprende la somiglianza. Si noti tuttavia la maggiore “regolarità” delle mappe CNR in cui sono stati scartati i campioni rimescolati.

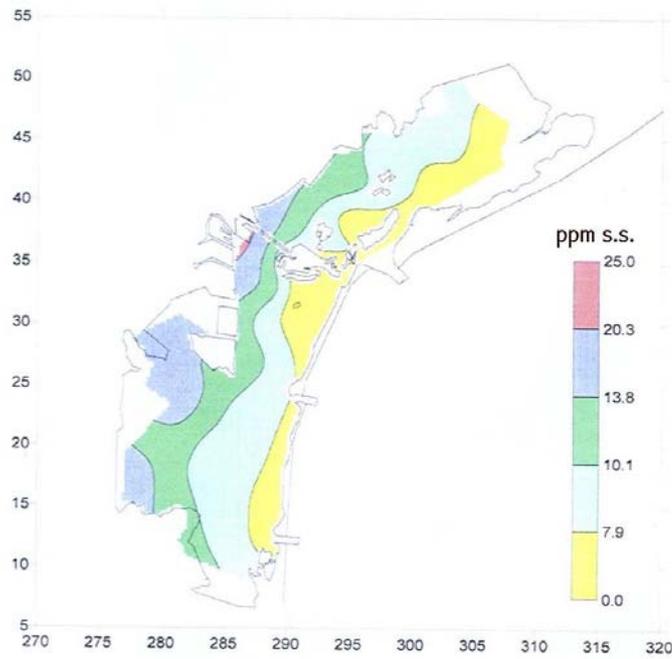


Fig. 3 - Arsenico in sedimenti (0-15 cm)
Carote non rimescolate (1998)

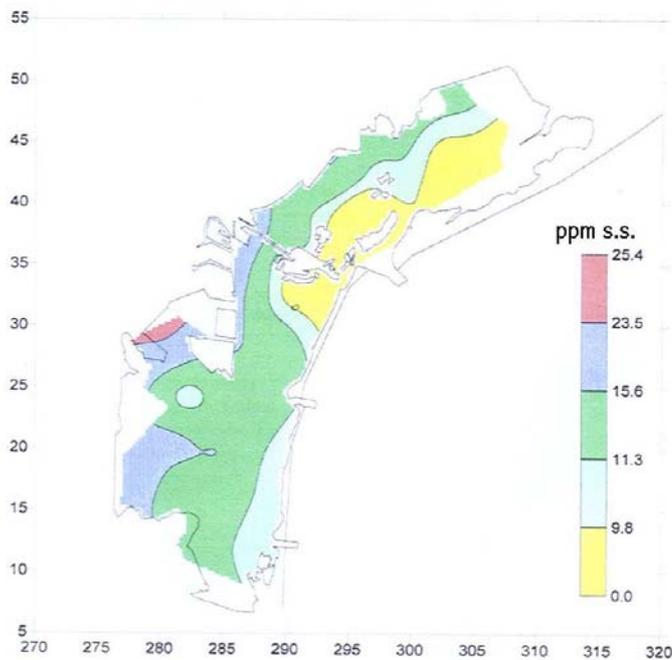


Fig. 4 - Arsenico in sedimenti (15-30 cm)
Carote non rimescolate (1998)

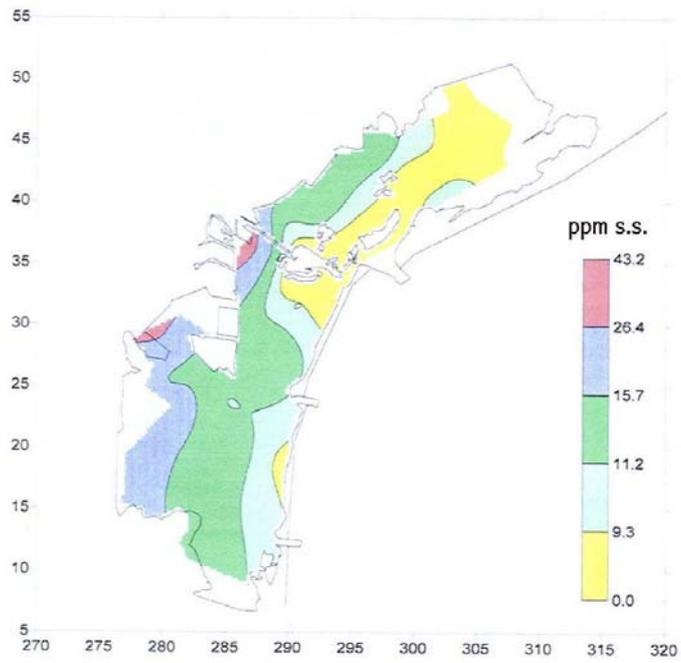


Fig. 5 - Arsenico in sedimenti (30-45 cm)
Carote non rimescolate (1998)

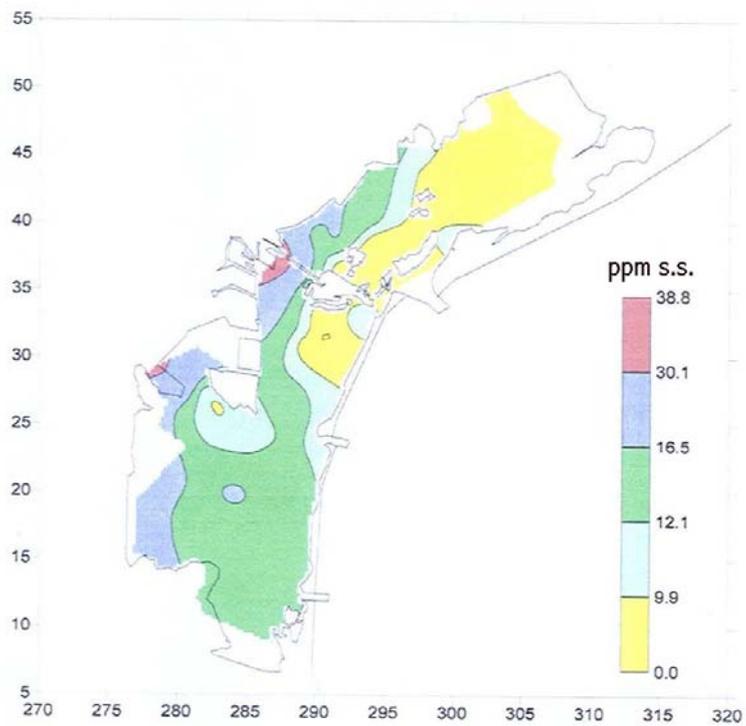


Fig. 6 - Arsenico in sedimenti (45-60 cm)
Carote non rimescolate (1998)

Le 4 mappe prodotte dal CNR mostrano un andamento straordinariamente simile anche tra di loro ovvero, sia nello spazio (non solo come distribuzione superficiale ma soprattutto in profondità) sia nel tempo (in quanto le mappe più profonde corrispondono ad anni precedenti), con una distribuzione sostanzialmente invariata e con valori delle concentrazioni medie quasi identici. Si verifica semmai, in generale, un leggero aumento, a profondità maggiori, sia dei dati medi, sia del 95° percentile.

Si noti come la situazione ora descritta per l'arsenico sia completamente diversa da quanto si possa osservare invece per un inquinamento antropico che abbia origine, (o quanto meno abbia una sorgente importante) nell'area di P.to Marghera.

Si veda ad esempio quanto riportato nel rapporto (6) di cui si allega estratto in figura 7.

Nella figura 7 sono riportate le distribuzioni osservate per il Pb nell'area prospiciente la zona industriale⁴. Come si può vedere l'area di colore verde scuro, che contiene valori superiori a 45 ppm, diminuisce con la profondità fino a scomparire nello strato più profondo, strato che appartiene verosimilmente al periodo pre-industriale.

Questo andamento, che rappresenta anche una evoluzione temporale, non si verifica per l'arsenico (vedi figure 3÷6).

Per questo motivo non bisogna lasciarsi indurre ad identificare l'area industriale quale sicura fonte di inquinamento da arsenico solo sulla base delle concentrazioni più elevate rilevate in vicinanza della zona stessa (per la precisione valori relativamente più elevati di arsenico si riscontrano anche in molta parte delle aree interne della laguna; dovremmo dire che tutta la zona lagunare interna della laguna posta a Sud dell'aeroporto di Tessera rappresenta valori più elevati, in realtà anche in questa zona si verifica una distribuzione invariata con la profondità).

Il confronto Pb-As ora presentato rende palese una diversa origine dei due elementi e quindi la coincidenza possibilmente occasionale tra più elevate concentrazioni di arsenico e vicinanza alla zona industriale. Il Piombo si colloca con i massimi di concentrazione in periodo post-industriale e mostra i livelli più bassi di concentrazione nel periodo pre-industriale, mentre l'arsenico

⁴ Al di fuori di quest'area non si osservano mai valori superiori al limite "A" della tabella del Protocollo sperimentale 8/4/93 relativo a "Criteri di sicurezza ambientale per gli interventi di escavo, trasporto e riutilizzo dei fanghi dei canali di Venezia"(9).

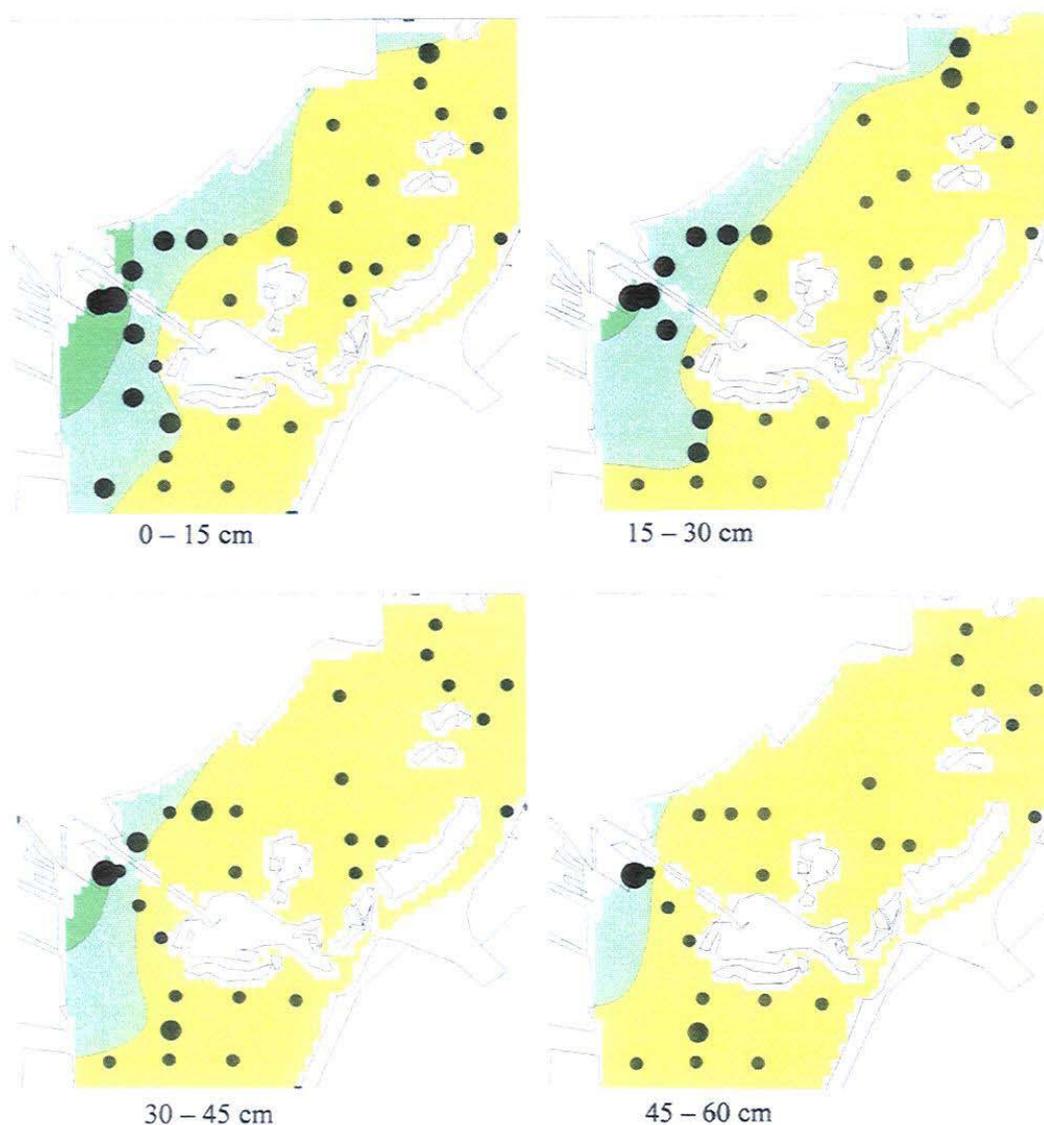


Fig. 7 - Mappe di distribuzione del Pb osservate per le profondità 0÷15 cm, 15÷30 cm, 30÷45 cm e 45÷60 cm ottenute utilizzando sedimenti provenienti da stazioni non-rimescolate.

Le mappe riportate sono relative all'area antistante la Zona Industriale di Marghera.

Giallo < 25 ppm; Verde chiaro < 45 ppm; Verde scuro < 100 ppm

presenta le stesse concentrazioni in tutto l'arco temporale considerato o, eventualmente, un leggero aumento in profondità. Si ribadisce ancora una volta che tutte queste considerazioni riguardano i bassifondali lagunari non i canali industriali ove sono ben noti inquinamenti antropici che comprendono anche l'arsenico. Altri dati disponibili sul contenuto di arsenico nei sedimenti lagunari, che comprendono anche uno studio radiocronologico dettagliato dei depositi, sono stati prodotti nell'ambito di uno studio MAV-CVN (7) nel 1999. Le aree indagate sono indicate in fig. 8

come C1, C2 e C3. Le carote analizzate in dettaglio recano le sigle *C1B*, *C1L*, *C2C* e *C3E*. Senza entrare in particolari, ricordiamo soltanto che le carote esaminate sono state scelte, con una procedura di selezione molto rigorosa ed avanzata, tra gruppi di 15 carote (un gruppo di 15 carote per ciascuna area).

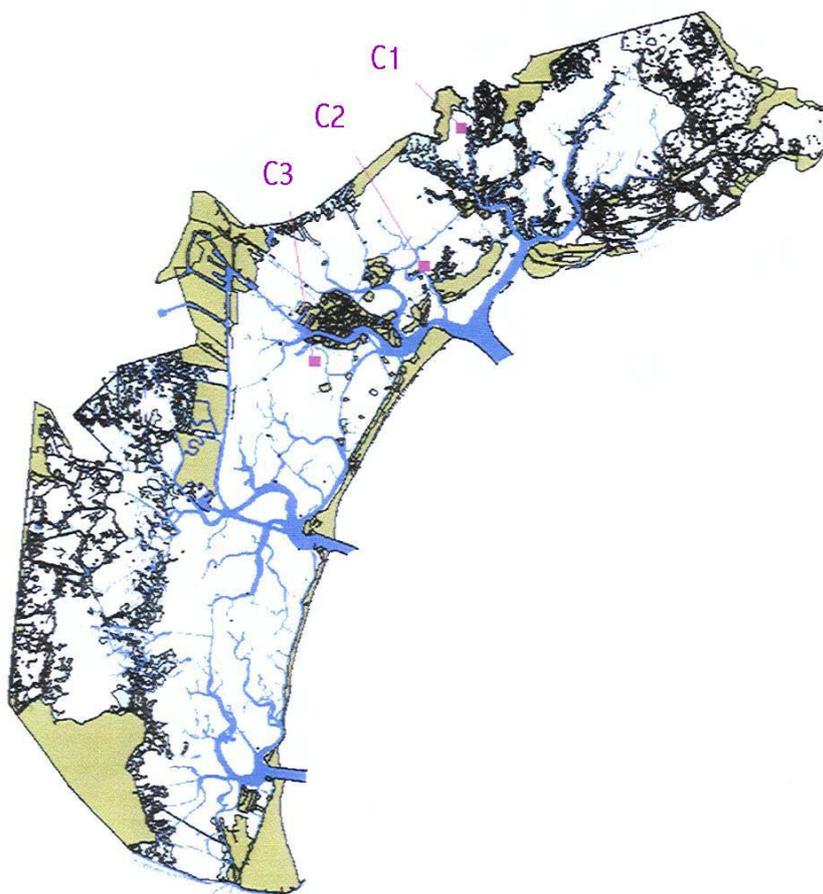


Fig. 8 - Aree di campionamento carote C1, C2 e C3 per studio radiocronologico

Lo scopo di questa procedura di selezione, descritta in dettaglio nella nota (7), è quello di ottenere la massima accuratezza possibile nella ricostruzione radiocronologica dell'area esaminata (ovvero di “certificare” la circostanza che le carote analizzate in dettaglio siano veramente rappresentative dell'area indagata e non abbiano subito eventi accidentali per cui la ricostruzione ottenuta non rappresenti in realtà solo la “storia” peculiare della carota stessa). Nelle tabelle successive si riportano i valori di concentrazione ottenuti per alcuni elementi (compreso l'arsenico) per le carote selezionate.

Analisi dei metalli in traccia ppm s.s.

Carota C1B		Mn	Cr	Ni	Cu	Zn	<i>As</i>	Cd	Hg	Pb
Carota	Prof. media	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	<i>$\mu\text{g/g}$</i>	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$
Sigla	cm									
C1B	1.1	523	22	39	18	133	10	<0.5	0.7	35
C1B	3.3	524	26	36	19	133	9	<0.5	0.7	36
C1B	5.5	516	26	35	19	132	9	<0.5	0.8	37
C1B	8.0	513	24	34	22	134	10	<0.5	0.7	36
C1B	10.6	508	20	37	23	138	12	<0.5	0.8	36
C1B	13.2	504	20	38	23	142	13	<0.5	0.8	37
C1B	15.8	504	24	37	22	145	12	<0.5	0.7	38
C1B	18.4	507	26	35	21	144	12	<0.5	0.8	39
C1B	21.1	521	26	35	20	141	12	<0.5	1.1	37
C1B	23.8	611	32	37	16	137	14	<0.5	0.9	35
C1B	26.3	616	30	37	14	132	15	<0.5	1.0	34
C1B	28.9	629	44	38	14	128	16	<0.5	1.1	38
C1B	31.5	551	34	35	16	122	17	<0.5	1.2	38
C1B	34.0	547	40	37	15	116	18	<0.5	1.2	37
C1B	36.6	542	25	36	13	107	18	<0.5	1.2	32
C1B	40.5	540	30	38	11	97	18	<0.5	1.4	30
C1B	45.5	544	32	35	11	89	18	<0.5	1.8	29
C1B	50.5	556	62	36	12	85	18	<0.5	1.6	27
C1B	55.6	558	62	35	11	82	16	<0.5	1.7	26
C1B	60.7	565	60	35	13	82	14	<0.5	1.4	25

Analisi dei metalli in traccia ppm s.s.

Carota C1L		Mn	Cr	Ni	Cu	Zn	<i>As</i>	Cd	Hg	Pb
Carota Prof. media		$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	<i>$\mu\text{g/g}$</i>	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$
Sigla	cm									
C1L	0.8	484	38	34	17	101	8	<0.5	0.9	26
C1L	2.6	447	32	33	16	102	9	<0.5	1.0	26
C1L	4.6	410	27	32	13	103	9	<0.5	1.0	27
C1L	6.9	406	28	32	13	103	9	<0.5	0.8	27
C1L	9.4	399	35	34	13	106	9	<0.5	1.0	28
C1L	11.9	398	39	36	16	111	10	<0.5	0.8	29
C1L	14.3	412	34	34	16	113	9	<0.5	1.0	30
C1L	16.8	432	32	32	16	113	9	<0.5	1.0	30
C1L	19.5	451	37	30	15	113	11	<0.5	1.2	30
C1L	22.2	456	41	30	16	114	12	<0.5	0.9	29
C1L	24.8	455	41	29	16	115	15	<0.5	1.1	28
C1L	27.5	459	32	28	15	110	16	<0.5	1.3	28
C1L	30.3	471	28	29	13	103	16	<0.5	1.0	28
C1L	32.9	493	21	31	10	98	15	<0.5	1.0	28
C1L	35.5	501	23	31	9	96	15	<0.5	1.0	27
C1L	39.3	495	23	32	8	92	15	<0.5	1.2	26
C1L	44.4	493	31	33	10	86	16	<0.5	1.1	25
C1L	49.7	497	28	35	9	80	15	<0.5	0.7	23
C1L	54.9	486	29	34	9	76	14	<0.5	0.5	21
C1L	60.1	469	22	31	7	73	13	<0.5	0.5	19

Analisi dei metalli in traccia ppm s.s.

Carota C2C		Mn	Cr	Ni	Cu	Zn	<i>As</i>	Cd	Hg	Pb
Carota Prof.	media	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	<i>µg/g</i>	µg/g	µg/g	µg/g
Sigla	Cm									
C2C	0.8	325	28	24	4	75	9	<0.5	1.1	13
C2C	2.5	317	28	25	4	76	9	<0.5	0.8	14
C2C	4.4	310	34	25	4	77	8	<0.5	1.4	15
C2C	6.5	306	56	24	4	74	7	<0.5	1.2	14
C2C	8.7	305	68	23	5	72	7	<0.5	1.4	13
C2C	10.9	302	109	23	5	70	8	<0.5	1.1	12
C2C	13.1	297	84	25	5	71	9	<0.5	1.3	12
C2C	15.4	299	76	26	5	72	9	<0.5	1.0	13
C2C	17.7	314	47	26	4	70	9	<0.5	1.8	14
C2C	20.1	340	51	28	3	69	10	<0.5	0.9	15
C2C	22.4	353	51	31	3	68	10	<0.5	0.9	15
C2C	24.6	367	29	31	4	68	10	<0.5	0.5	16
C2C	26.8	368	27	31	3	67	10	<0.5	0.4	16
C2C	29.0	375	26	29	2	66	10	<0.5	0.4	15
C2C	31.3	376	30	30	2	66	10	<0.5	0.4	14
C2C	34.6	381	30	31	2	65	10	<0.5	0.2	13
C2C	39.1	385	29	32	2	62	10	<0.5	0.2	13
C2C	43.7	375	26	32	3	60	10	<0.5	0.1	13
C2C	48.3	362	22	30	3	60	10	<0.5	0.2	12
C2C	52.8	352	18	28	4	60	12	<0.5	0.2	12

Come osservato con le varie mappe a diverse profondità, anche in queste carote l'arsenico presenta profili sostanzialmente uniformi, ovvero anche in queste aree, come nell'area vicina alla zona industriale, la concentrazione dell'arsenico nei sedimenti depositati nel periodo pre-industriale non è cambiata rispetto a quella osservata nei sedimenti depositati più recentemente.

Si osservi invece, per confronto, in tutte le carote, la sequenza numerica delle due colonne appaiate relative a zinco ed arsenico. Lo zinco, noto inquinante industriale, presenta sempre, a differenza dell'arsenico, valori più o meno elevati nella parte superficiale all'incirca nei primi 30÷40 cm

Analisi dei metalli in traccia ppm s.s.

Carota C3E		Mn	Cr	Ni	Cu	Zn	<i>As</i>	Cd	Hg	Pb
Carota	Prof. media	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	<i>$\mu\text{g/g}$</i>	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$
Sigla	cm									
C3E	0.8	364	44	32	27	270	<i>13</i>	1.3	1.7	40
C3E	2.7	365	43	31	27	288	<i>13</i>	1.5	1.7	40
C3E	4.6	367	37	29	26	310	<i>13</i>	1.8	1.8	39
C3E	6.8	358	41	29	28	321	<i>13</i>	2.3	1.9	37
C3E	9.5	366	33	28	27	338	<i>13</i>	2.5	1.5	36
C3E	12.2	367	31	27	25	338	<i>12</i>	2.6	1.4	35
C3E	14.7	379	26	28	23	317	<i>12</i>	2.7	1.4	35
C3E	17.4	385	29	29	19	269	<i>12</i>	1.9	1.4	34
C3E	20.2	400	28	32	17	228	<i>14</i>	1.3	1.3	31
C3E	22.9	415	25	30	16	188	<i>13</i>	0.7	1.1	29
C3E	25.5	421	27	30	14	155	<i>13</i>	0.8	1.0	29
C3E	28.2	425	34	30	12	129	<i>12</i>	0.7	1.1	29
C3E	30.9	424	37	31	9	105	<i>11</i>	0.7	1.0	27
C3E	33.5	427	37	32	11	95	<i>11</i>	0.7	0.9	25
C3E	36.5	420	29	34	11	83	<i>11</i>	0.7	0.8	24
C3E	40.4	426	43	34	12	81	<i>11</i>	0.7	0.8	26
C3E	45.1	421	42	34	10	74	<i>11</i>	0.7	0.7	25
C3E	50.2	427	46	32	9	72	<i>12</i>	0.7	0.6	23
C3E	55.2	414	26	32	10	70	<i>12</i>	0.7	0.6	22
C3E	60.1	411	23	32	10	69	<i>12</i>	0.7	0.5	23

Nella figura 9 si riportano a confronto i profili ottenuti per zinco ed arsenico che evidenziano graficamente la mancanza di correlazione tra l'inquinamento industriale da zinco rispetto a quanto si osserva per l'arsenico. Queste carote, come si è detto, sono state oggetto di indagini radiocronologiche dettagliate che confermano anche la circostanza, precedentemente ammessa, che lo strato lagunare più profondo di 45 cm (ove non rimescolato) rappresenti, in laguna di Venezia, uno strato di sedimenti corrispondente ad epoca pre-industriale.

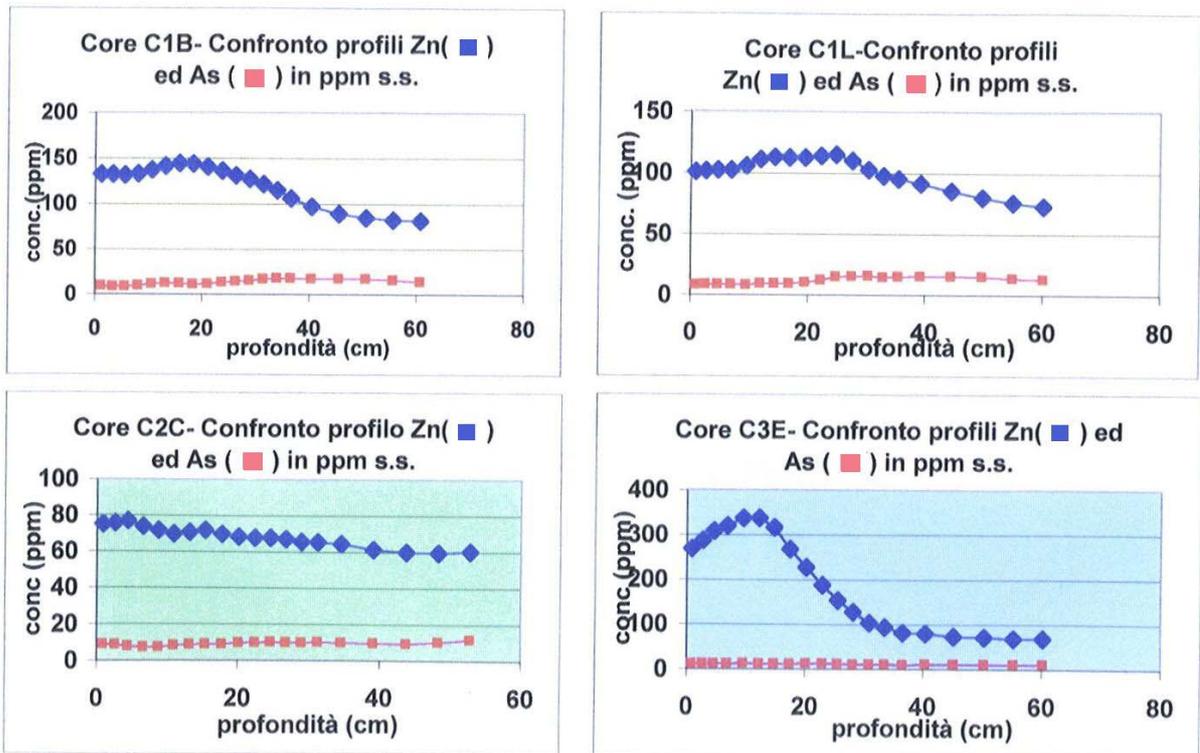


Fig. 9 - Profili di Zn ed As (ppm s.s.) in carote datate provenienti dalle aree C1, C2 e C3.

Nello stesso studio (7), precedentemente menzionato, vengono anche attribuiti, per l'area C3, alcuni flussi di inquinanti: Zn, Cu, Cd, Hg e Pb. Si tratta di flussi modesti ma tuttavia ben misurabili; anche per l'arsenico si riporta, a "titolo indicativo", un diagramma di flusso, sottolineando tuttavia un andamento diverso rispetto ai metalli ora citati e rimandando comunque ad un'analisi più dettagliata la possibilità di riconoscere con sicurezza l'entità di un eventuale contributo antropico⁵.

Conclusioni in accordo con quanto finora richiamato, sono state ottenute anche in uno studio compiuto da ENEA per conto MAV-CVN (8). In quell'occasione erano state studiate n°10 carote distribuite principalmente in laguna centrale. Nella figura 10, unitamente alle aree precedentemente menzionate C1, C2 e C3, sono riportati dei dati numerici in corrispondenza dei campionamenti ENEA. I dati numerici corrispondono alla concentrazione media dell'arsenico nello strato 0÷50 cm.

⁵ Nella nota (7), per le aree C1 e C2, non vennero effettuate analisi dettagliate di flusso perché si osservarono livelli di concentrazione così bassi da rendere difficile una sicura discriminazione rispetto ai valori del fondo naturale; per quanto concerne l'arsenico, i valori in profondità risultavano addirittura più elevati.

I dati corrispondono sostanzialmente a quanto previsto dalle mappe delle figg. 3÷6.

Nello studio in oggetto i profili di concentrazione dell'arsenico sono stati determinati anche in dettaglio per un certo numero di sezioni, tali profili non vengono qui riportati perché non appaiono comunque sintomatici o, come dice ENEA (8), “non si osservano andamenti significativi con la profondità”. Per quanto riguarda lo zinco (analogamente a rame, piombo e cadmio) si osserva invece una diminuzione a partire da circa 30 cm di profondità.

Questo studio ENEA non comprende indagini radiocronologiche dettagliate delle varie carote campionate, vengono comunque fornite alcune indicazioni temporali che confermano velocità di accumulo dell'ordine di $0.3\div 0.4$ cm a⁻¹ nelle aree sedimentative (e quindi anche la “distanza temporale” dei sedimenti più profondi). Vengono inoltre rilevati, in molte carote, effetti di rimescolamento del sedimento che renderebbero comunque problematica un'analisi radiocronologica dettagliata.

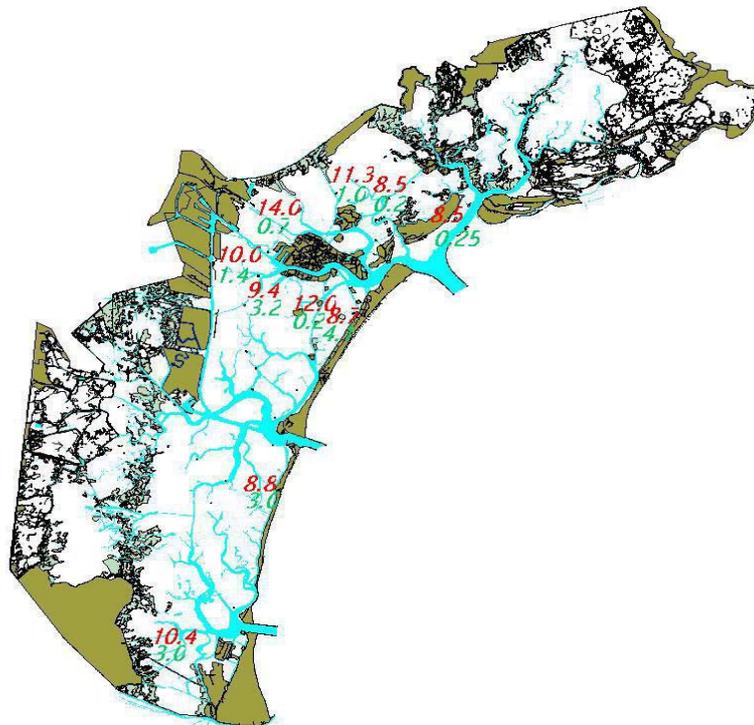


Fig.10 - Convenzione MAV-CVN / ENEA 7025 (1989):
Arsenico in sedim. ppm s.s.(0-50 cm)
Arsenico in acque interstiziali ppb

Nello studio (8) è stata analizzata anche la composizione delle acque interstiziali, senza tuttavia poter evidenziare alcuna correlazione significativa tra la concentrazione di arsenico e tutti gli altri parametri chimico fisici analizzati; in particolare gli andamenti “non sembrano in relazione ai valori di Eh, Fe, DOC delle acque o allo S nei sedimenti”; i livelli di concentrazione dell’arsenico nelle acque interstiziali sono generalmente più alti rispetto ai valori delle acque sovrastanti o anche in generale rispetto alle acque lagunari.

Nella figura 10 si riportano (in verde) i dati ENEA delle concentrazioni rilevate per l’arsenico (in ppb) nelle acque interstiziali con riferimento allo strato superficiale 0÷6 cm; come si può vedere non si rileva alcuna correlazione con le concentrazioni di arsenico presenti nei sedimenti.

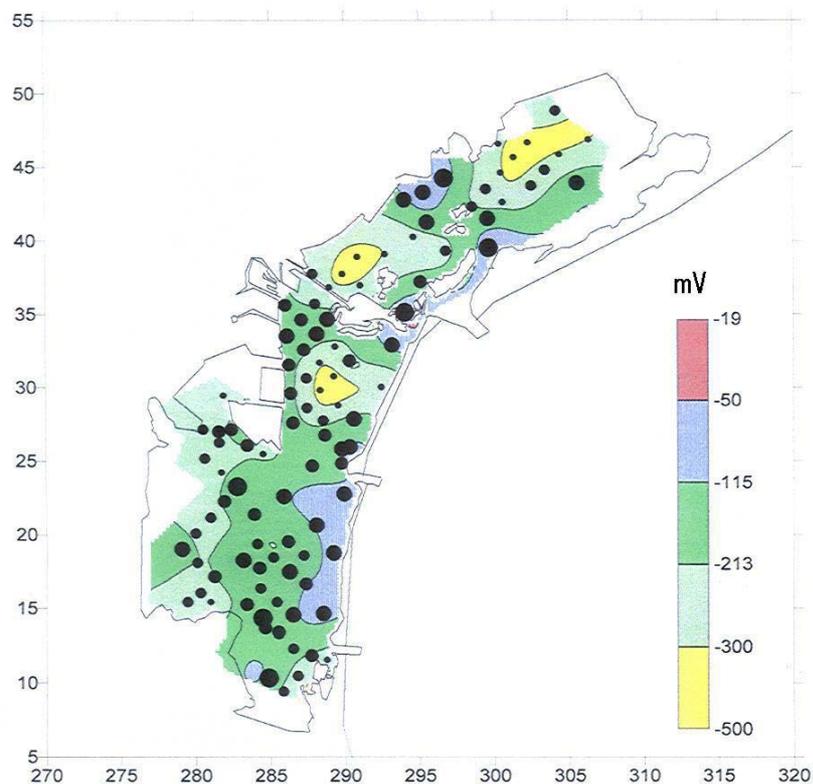


Fig.11 - RedOx estate in mV (0-1 cm)
MAV-CVN Studio A 3.16 (1989)

Nelle figure 11 e 12 si riportano anche le mappe del potenziale Eh, prodotte nello stesso periodo nell’ambito dello studio (3), a conferma di quanto osservato da ENEA per gli andamenti delle concentrazioni di arsenico nelle acque interstiziali (ovvero la mancanza di correlazione con Eh).

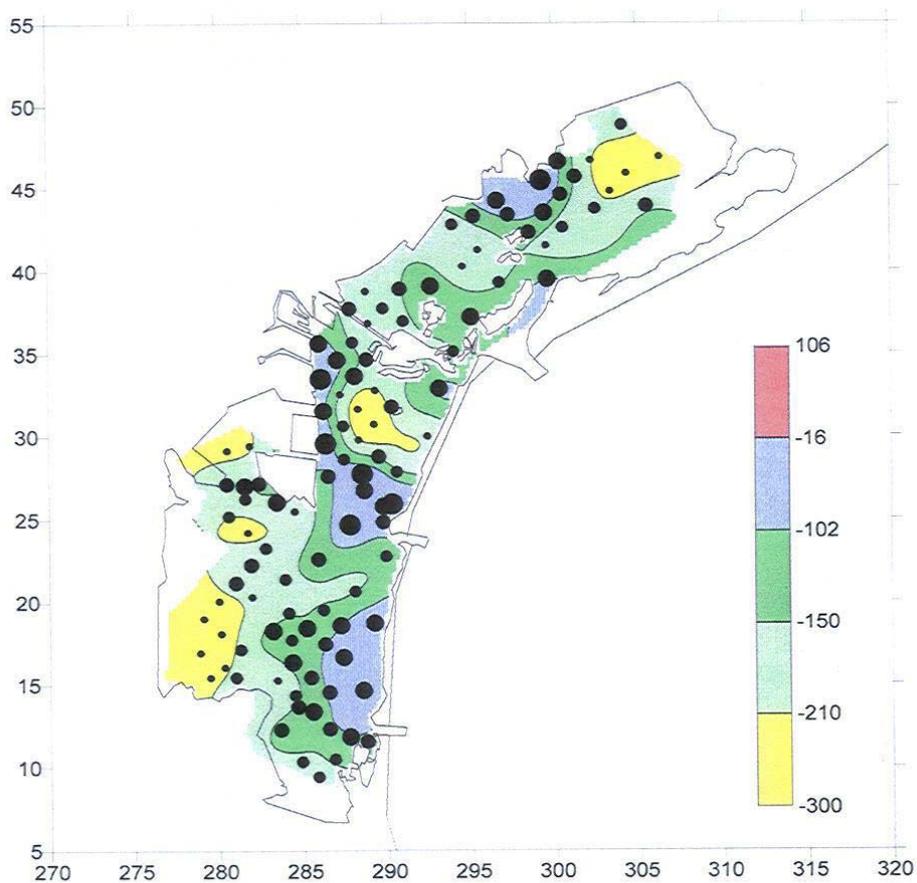


Fig.12 - RedOx inverno in mV (0-1 cm)
MAV-CVN Studio A 3.16 (1989)

Nella figura 13 viene riportata una mappa prodotta sulla base di dati MAV-CVN, si tratta degli stessi dati di cui al riferimento (4), utilizzati per ottenere la Fig.2. In questo caso tuttavia l'area lagunare (esclusi i canali industriali) viene suddivisa sulla base dei limiti previsti per l'arsenico, dal Protocollo Sperimentale 8/4/93 relativo a "Criteri di sicurezza ambientale per gli interventi di escavo, trasporto e riutilizzo dei fanghi dei canali di Venezia" (9). Detti limiti sono:

Protocollo 8.4.93 limiti per l'arsenico in ppm s.s.	
A	15
B	25
C	50

Come evidenziato dalla mappa quasi tutta la laguna risulta compresa in fascia "A" tranne una parte dei canali industriali e in generale le parti più interne della laguna (anche alcune aree lontane

dalla zona industriale). Secondo i dati di cui al riferimento (4) i sedimenti superficiali dei bassifondali sarebbero classificabili come segue: 85% "A" ; 10% "B" e 5% "C".

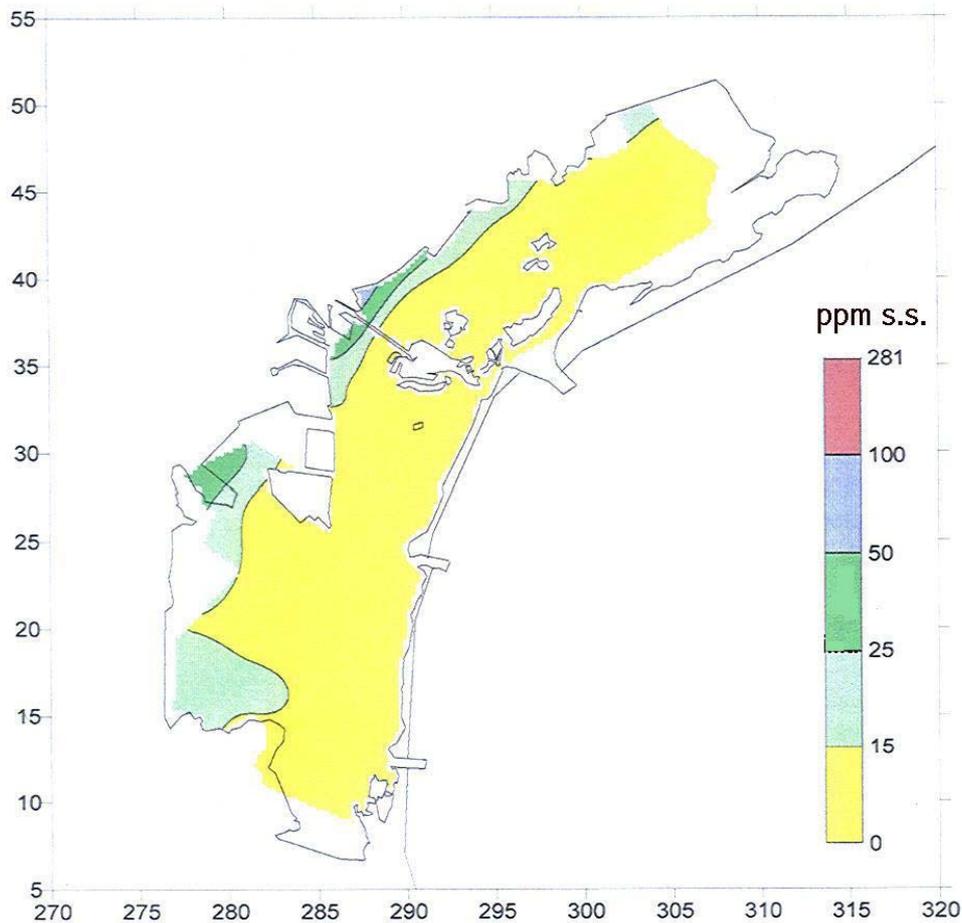


Fig.13 - Arsenico in sedimenti (0-15 cm)
 Dati CVN "Mappatura dei fondali"
 limiti delle concentrazioni areali definiti
 con Protocollo per Venezia 8/4/93

A conclusione dei dati riportati in questo paragrafo possiamo affermare che i profili uniformi di arsenico osservati nei sedimenti evidenziano una scarsa interazione acqua/sedimento (nella presunzione che nel passato si sia potuto verificare qualche fenomeno di inquinamento è evidente che questo non ha lasciato traccia nei sedimenti). In ogni caso la mappa di Fig. 13 che mostra come l'arsenico nei sedimenti dei bassifondali sia quasi completamente entro la tabella "A", per quanto poco significativo possa essere questo dato, rende evidente che sedimenti di questo genere non dovrebbero poter condizionare significativamente la qualità della colonna d'acqua; questa considerazione deriva dalla natura presumibilmente non-antropica dell'arsenico presente nei sedimenti lagunari. Un confronto rispetto a standard di qualità

internazionali fa vedere che le concentrazioni di arsenico presenti nei bassifondali risultano nettamente inferiori rispetto allo standard di qualità previsto dalla legislazione Svedese (60 ppm) (10); ma sono mediamente più elevati rispetto al limite TEL=7.24 ppm s.s. (threshold effect level in marine sediments) adottato nel Canada (11).

4.2. L'arsenico nei terreni circumlagunari

Abbiamo già avuto occasione di rilevare la coincidenza, presumibilmente occasionale, tra concentrazioni più elevate di arsenico e vicinanza della zona industriale, sulla base del confronto con un microinquinante, il piombo, che ha invece, certamente, una delle sue origini nell'area di P.to Marghera (stiamo considerando solo l'inquinamento che si rileva nelle aree dei bassifondali).

Ad ulteriore conferma di quanto osservato, ovvero che le concentrazioni di arsenico nei sedimenti dei bassifondali sono sostanzialmente dovute ad eventi non-antropici, giova considerare alcuni risultati accessori riguardanti il contenuto di metalli in tracce tra cui anche l'arsenico, contenuti nei terreni circumlagunari discussi nel corso di una tesi di Laurea in Scienze Ambientali (12).

I risultati presentati nel seguito sono di grande interesse per il fatto che mostrano come vi sia una impensata continuità tra concentrazione di arsenico nei sedimenti e concentrazione di arsenico nei terreni circumlagunari.

Nella figura 14 si riporta una mappa dell'area circumlagunare, suddivisa, nel lavoro (12), in settori (da A ad L). In ogni settore sono stati raccolti in modo casuale alcuni campioni di terreno mediante carotaggi estesi fino alla massima profondità campionabile (in pratica fino a raggiungere uno strato duro, compatto, non perforabile con i mezzi a disposizione. I dati ottenuti per le singole misure e i dati medi per ciascuna area, sono riportati nella tabella di figura 15, dove la lettera alfabetica indica l'area di provenienza, mentre a lato viene riportata la profondità di campionamento (i terreni campionati erano adibiti alla pratica agricola).

Nella figura 16 i dati medi dell'arsenico nei terreni, espressi in ppm s.s. per ciascuna area, sono sovrapposti ad una delle mappe di distribuzione dell'arsenico nei sedimenti che abbiamo già visto. Si riconosce una evidente continuità nella sequenza dei dati che, per

l'arsenico, rafforza l'ipotesi di un'origine non-industriale, ma piuttosto di tipo geochimico.
Nella figura 17 viene riportata l'elaborazione grafica relativa ai soli terreni circumlagunari riportati nella tabella di fig.15.

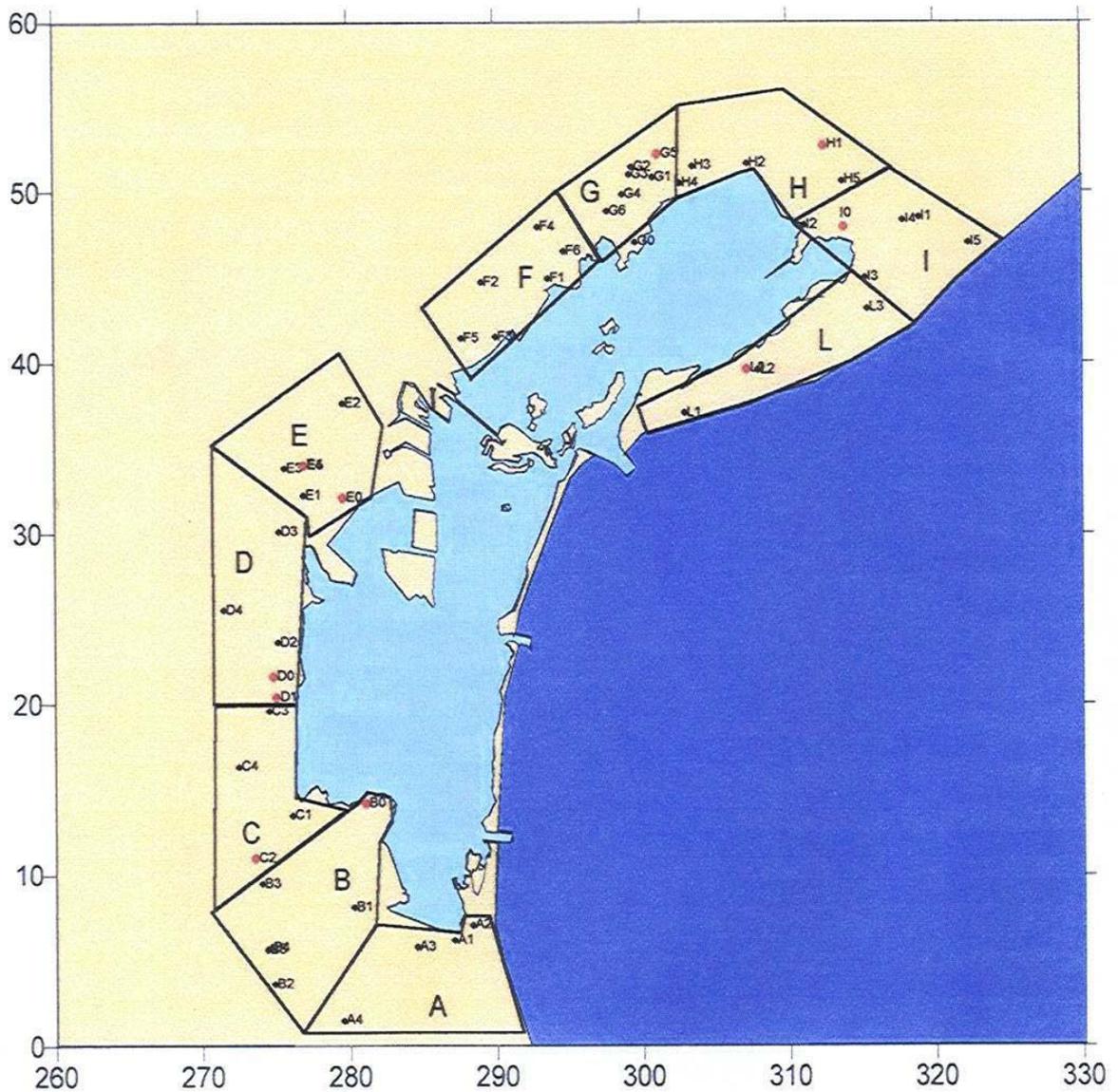


Fig.14 - Suddivisione aree circumlagunari e siti di campionamento terreni.

Fig. 15

ANALISI DI TERRENI CIRCUMLAGUNARI (12)

Sigla Campione	As µg/g	As µg/g medio area	Sigla campione	As µg/g	As µg/g medio area
A4 020	13.8	13.8	G4 020	14.3	
B2 020	34.8		G5 040	12.8	
B2 2040	31.8		G5 40 60	12.2	
B2 40 60	28.0		G5 >60	7.4	
B3 020	9.1		G6 020	12.3	
B4 020	18.1		G6 2040	10.2	
B4 2040	22.2		G6 4060	12.1	
B4 4060	27.9		G6 60 80	14.3	12.0
B4 6080	38.3		H1 020	5.8	
B4 80 100	27.5		H1 20 40	6.6	
B5 020	25.6		H1 40 60	6.0	
B5 2040	28.2		H2 020	11.6	
B5 40 60	14.8		H2 2040	12.1	
B5 6080	6.0		H2 4057	10.6	
B5 >80	28.1	24.3	H3 020	12.4	
C1 020	16.5		H3 2040	16.1	
C1 2040	17.0		H3 4060	15.2	
C1 40 60	15.6		H5 020	6.5	
C2 020	12.4		H5 2038	5.0	
C2 2040	13.4		H5 38 60	4.8	
C2 40 60	19.3		H5 60 78	4.0	
C4 020	10.3	14.9	H5 >78	4.4	8.7
D1 020	31.6		I3 020	5.0	
D1 020	23.0		I4 020	10.4	
D1 40 60	20.0		I4 2040	9.0	
D3 020	8.7		I4 4060	7.6	
D4 020	12.8		I4 >60	7.0	7.8
D4 2040	12.9				
D4 4060	15.8				
D4 60 80	17.0				
D4 8098	9.9	16.9			
E2 020	15.7				
E2 20 40	15.1				
E2 40 60	17.0				
E3 020	23.8				
E4 020	14.9				
E4 2040	14.3				
E4 40 60	17.7				
E4 60 80	19.5				
E4 80 100	25.7	18.2			
F4 2040	21.3				
F4 40 60	35.2				
F4 60 80	50.7				
F4 >80	22.3				
F5 020	35.0				
F6 020	29.5				
F6 2040	32.5				
F6 4060	28.9				
F6 60 80	19.3				
F6 >80	21.1	29.6			

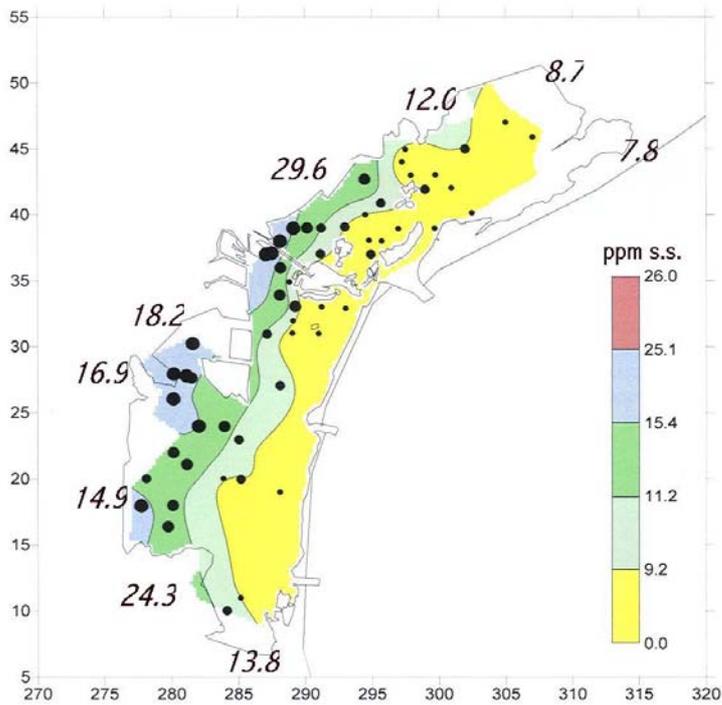


Fig.16 - Arsenico in sedimenti (0-15 cm) e valori medi nelle aree circumlagunari

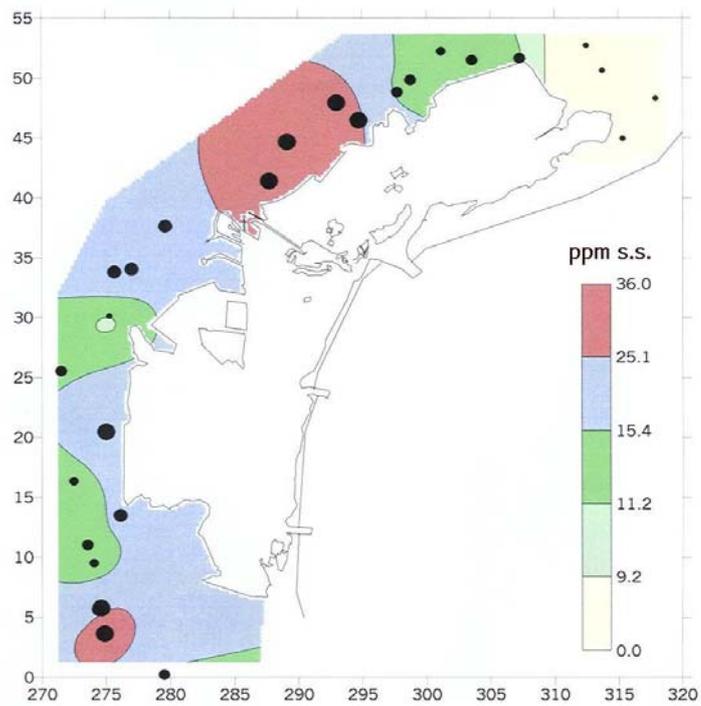


Fig.17 - Distribuzione dell'arsenico nei terreni circumlagunari.

L'analisi delle correlazioni tra l'Arsenico e tutti gli altri elementi chimici (elementi maggiori, minori e in traccia), effettuata nei terreni, non evidenzia alcuna corrispondenza reciproca di altissimo livello. Vengono qui riportati per brevità solo i dati relativi a Zn ed As per i quali la via aerea di diffusione dell'inquinamento è certamente rilevante. Lo Zn quale tipico inquinante di origine industriale può essere considerato un elemento di confronto particolarmente significativo, anche perché rappresenta, in assoluto, il microinquinante che ha il maggior peso ponderale in termini di ricadute atmosferiche nella laguna di Venezia (13,14). In tabella vengono riportate le principali correlazioni osservate per questi due elementi (con coefficiente di correlazione $R^2 > 0.4$)

	Mg	Al	K	Ti	Fe	V	Ga	Rb	Nb	Cs	Ba	La	Ce	Pb
Zn		.49	.55	.53	.59	.43	.61	.55	.53	.47	.50	.43	.47	.63
As	.45	.51			.47						.45	.49	.48	

Risulta evidente come l'arsenico sia correlato unicamente con gli elementi della matrice minerale mentre per lo Zn si osserva anche un'importante correlazione con il Pb, un noto microinquinante ambientale di origine antropica.

I valori di concentrazione osservati per i vari microinquinanti analizzati rientrano tutti nella tabella "A" del Regolamento relativo alle procedure di intervento per i siti inquinati (15), ad eccezione dell'arsenico il cui limite, nella suddetta tabella "A" è di 20 ppm. Le anomalie osservate per l'arsenico sono presenti sia a livello puntuale, sia in termini di valori mediani per area. La mancanza di correlazioni con altri noti microinquinanti atmosferici (in particolare con il Cd) e le correlazioni che invece si osservano con gli elementi propri della matrice minerale fanno ritenere che le anomalie osservate possano essere dovute alle caratteristiche geochemiche dell'area investigata piuttosto che ad effetti antropici. Anche la distribuzione delle concentrazioni medie per area sembra del tutto incongruente rispetto all'esistenza di una sorgente puntiforme.

A questo punto è fatale concludere che i sedimenti lagunari non giocano un ruolo importante di scambio attivo con la colonna d'acqua; essi non sono stati nel passato, e non sono neppure ora, una fonte importante di arsenico verso le acque sovrastanti in quanto la presenza di arsenico nei sedimenti appare essere principalmente legata alle caratteristiche geochemiche del sedimento stesso. Tali caratteristiche si sono mantenute

sostanzialmente inalterate nel corso degli anni (vedi mappe delle Figg. 3÷6).

Resta quindi da considerare quali altre possibili fonti possano giustificare i valori riscontrati negli organismi acquatici eduli riportati nello studio MAV-CVN (1), ed il confronto con altri dati disponibili in letteratura.

4.3. Lo scambio di materiale particolato con il mare, le ricadute atmosferiche, i rilasci industriali e gli apporti del bacino scolante.

Lo scambio di materiale particolato con il mare

Indagini relativamente recenti, condotte sulla base di variazioni batimetriche dei fondali, al netto di eustatismo e subsidenza (16), indicano in circa $700.000 \text{ m}^3 \text{ a}^{-1}$ la perdita complessiva di sedimenti scambiati alle Bocche di Porto.

Studi più recenti, condotti da ICTIMA-CNR per conto del MAV-CVN (17), differenziano invece nettamente un andamento sedimentativo per il bacino di Lido rispetto ad una situazione ampiamente erosiva per il bacino di Malamocco; mentre per il bacino di Chioggia si rileva una situazione intermedia. La valutazione globale per l'intera laguna, determinata mediante bilancio radiochimico sul ^7Be e calcolata nella seconda metà del 1999 rispetto ad un flusso di materiale sospeso in entrata di circa 1000 Mkg a^{-1} , ha verificato una erosione di poco superiore a 500 Mkg a^{-1} . Questa situazione differenziata (sedimentativa nel Bacino Nord ed erosiva nel Bacino Centrale) risulta essere in perfetto accordo con quanto verificato con studi di dettaglio contenuti nell'ambito dello studio di cui al riferimento (7), come pure con quanto ottenuto in una precedente valutazione radiocronologica di dettaglio riguardante l'area compresa tra Marghera e Venezia (18). Anche i dati radiochimici di omogeneità areale ottenuti nell'ambito dell'attività di cui al riferimento (19), avevano fornito, con una mappa relativa alla distribuzione di ^7Be , le stesse indicazioni.

Per ottenere un bilancio di massa per ogni singolo elemento, ed in particolare per l'arsenico, è necessario conoscere sia l'entità dello sbilancio di materia tra entrata ed uscita, sia le concentrazioni dei vari elementi nel materiale particolato sospeso in transito alle Bocche di Porto.

Senza entrare in dettaglio nelle modalità di acquisizione di questi dati, per i quali si rimanda allo studio (17), è sufficiente qui rilevare come le concentrazioni medie di arsenico nel materiale particolato sospeso in entrata ed uscita dalle bocche di porto non presentino variazioni di rilievo; i valori medi trovati per le tre Bocche di Porto

sono risultati 11.3 ppm s.s. in entrata e 12 ppm s.s. in uscita e confermano ulteriormente come il materiale presente nella colonna d'acqua (si tratta in gran parte di sedimento risospeso) non svolga un ruolo di rilievo nello scambio con la frazione disciolta.

Le ricadute atmosferiche

Le possibili emissioni in atmosfera, e quindi le ricadute, comprendono numerose fonti tra cui ricordiamo:

- Generazione di potenza tramite combustibili fossili (carbone, olio combustibile etc.)
- Industrie di materiali non-ferrosi (in misura molto minore anche materiali ferrosi)
- Industria vetraria
- Industria chimica (produzione di ac.solforico)
- Cementifici
- Incenerimento di rifiuti
- Impieghi in agricoltura
- Altre fonti

Senza entrare nei particolari per ognuna di queste fonti, alcune delle quali presenti solo nel passato, possiamo considerare i dati che provengono dall'indagine "A" del Progetto Orizzonte "2023" (14). Secondo questo studio le ricadute totali atmosferiche nella laguna di Venezia, possono essere quantificate in $0.14 \pm 0.06 \text{ t a}^{-1}$ di arsenico (di cui 0.11 t a^{-1} in forma disciolta).

Rilasci industriali ed apporti dal Bacino Scolante

Altre entrate lagunari possono provenire dagli scarichi industriali o dal bacino scolante:

- le valutazioni del MAV per l'anno 2000 (20) per i rilasci provenienti da P.to Marghera ammontano a 0.13 t a^{-1} ; una valutazione ARPAV condotta sulla base delle portate degli scarichi, riporta invece 0.95 t a^{-1} (21).
- i carichi provenienti dal bacino scolante sono stati valutati in 8 t a^{-1} dalla Regione Veneto (20), mentre ISDGM-CNR per conto del MAV (22) ha determinato un apporto del bacino scolante di 4.2 t a^{-1} (di cui 3.6 t a^{-1} in forma disciolta).

Sulla base di questi dati, anche se le valutazioni non sempre risultano perfettamente concordanti, risulta comunque evidente una netta rilevanza degli apporti provenienti dal bacino scolante, sia nei confronti degli scarichi di P.to Marghera, sia rispetto alle ricadute atmosferiche. Deve inoltre essere sottolineato come l'arsenico sia

presente quasi totalmente in forma disciolta, come dimostrato dettagliatamente nello studio di cui al riferimento (22).

Considerando la predominanza dei carichi provenienti dal bacino scolante non sembra qui il caso di discutere la consistenza dei singoli apporti precedentemente elencati. Inoltre la cessazione di molte attività industriali (ad esempio la lavorazione delle pirite o la produzione di ac. solforico) ha portato certamente ad una interruzione o ad una diminuzione dei rilasci nel corso del tempo⁶.

Dobbiamo rilevare che nei sedimenti dei bassifondali lagunari non si osserva mai un accumulo ben definito di arsenico; la maggiore concentrazione che si osserva nelle parti più interne della laguna potrebbe essere causata, in una certa misura, proprio dagli scarichi del bacino scolante e nella stessa direzione potrebbe giocare anche il maggior tempo di residenza, entro la laguna, delle acque più interne (23) (vedi figura 18).

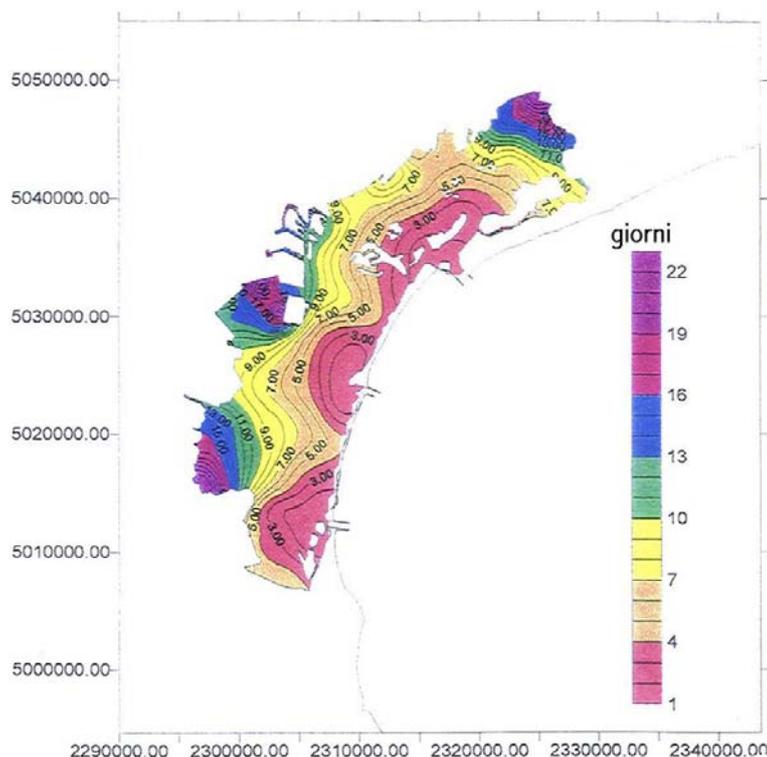


Fig.18 - Tempi di residenza in condizioni standard.
MAV-CVN "Interventi per l'arresto del degrado"
Esecutore Zirino & Associates (1998)

⁶ tra questi, ad esempio, vi è l'industria vetraria nella quale risultano utilizzate circa 25÷30 t a⁻¹ di arsenico; si può calcolare che circa l'1% dell'arsenico utilizzato venga emesso con i fumi al camino; è noto che per la difficoltà di mantenere gli scarichi di arsenico entro i limiti di legge, è invalsa la tendenza, dagli anni '90, a sostituire in parte As₂O₃ con Sb₂O₃, un prodotto sostitutivo che presenta limiti di legge meno restrittivi.

Tuttavia, come abbiamo segnalato in precedenza, la circostanza che i terreni circumlagunari presentino un andamento in continuità con quanto osservato nei sedimenti, sembra maggiormente in accordo con le caratteristiche geochemiche dell'area.

In conclusione, i sedimenti dei bassifondali lagunari non sono inquinati da arsenico e non giocano un ruolo primario nel condizionare la qualità dell'acqua sovrastante; le informazioni raccolte sembrano tutte indicare un comportamento sostanzialmente "conservativo"⁷ dell'arsenico nella fase acquosa da cui peraltro può trasferirsi alle piante acquatiche, agli invertebrati ed ai pesci.

Sulla base di quanto esposto è evidente che informazioni su quanto avviene, o è avvenuto in passato, nella fase acquosa, non possono essere dedotte dall'analisi cronologica degli strati sedimentari, tuttavia alcune informazioni sul contenuto di arsenico presente nella fase acquosa nei tempi passati si possono ottenere attraverso indagini sulle piante acquatiche o sul biota i quali, con i dovuti accorgimenti, potrebbero fungere da sistema di accumulo di quanto presente, in un dato periodo, entro la fase acquosa.

4.4. Il contenuto di arsenico nelle piante acquatiche e le concentrazioni rilevate nell'acqua.

Le piante acquatiche

Non sono stati pubblicati, a nostra conoscenza, studi sistematici sul contenuto di arsenico nelle piante acquatiche. Alcuni dati in corso di pubblicazione (24), relativi al contenuto di arsenico in campioni di *Ulva* raccolti nella laguna di Venezia nel 1990 e 1991 accreditano contenuti compresi tra 5.4÷7.7 ppm (sulla sostanza secca); nettamente più elevati rispetto ai valori osservati per la stessa specie nella Laguna di Orbetello (2.8 ppm s.s.) e dello stesso ordine di quanto trovato per campioni raccolti a Lignano (6.8 ppm).

Con tutte le limitazioni del caso, data l'esiguità numerica dei dati comparati, è possibile un confronto temporale con dati più recenti (25), rilevati nel corso della campagna 1998-'99 in cui, per la specie *Ulva* sono stati determinati i seguenti contenuti di arsenico:

Stazioni di Sacca Sessola 22 ppm s.s.

Stazione di Alberoni 38 ppm s.s.

⁷ Si definisce conservativo il comportamento di un elemento chimico che nel passaggio da acque dolci ad acque salate rimane nella fase disciolta senza dare luogo a precipitazioni.

Il netto aumento osservato potrebbe essere significativo anche in considerazione della circostanza che l'analisi dei sedimenti su cui erano state raccolte le alghe nelle due campagne '90-'91 e '98-'99 avevano fornito valori molto simili, compresi entro l'intervallo 9 ± 2 ppm s.s. di arsenico; tuttavia, come già ricordato, l'esiguità numerica dei dati deve far considerare questi risultati solo come una possibile indicazione evolutiva in aumento.

L'arsenico nella fase acquosa

Un importante lavoro sistematico di monitoraggio ambientale sulle acque lagunari è stato iniziato dal MAV-CVN nel settembre 2000 (26) e prevede oltre alla raccolta sistematica dei principali parametri chimico-fisici e trofici anche l'analisi di molti metalli in tracce tra cui l'arsenico. L'analisi dei metalli in tracce è prevista in n°13 stazioni distribuite in tutta la laguna con la distinzione tra canali e bassifondali; è stato previsto anche un campionamento a mare a circa 2 km ad Est della bocca di Lido. Benché lo studio sia solo agli inizi si sono già avute alcune indicazioni di grande interesse:

- il valore medio di concentrazione di arsenico osservato in acqua per il periodo Sett.-Nov.2000 è risultato di $0.8 \mu\text{g l}^{-1}$ (intervallo $0.4 \div 1.9 \mu\text{g l}^{-1}$).
- il bacino di Chioggia presenta concentrazioni inferiori di circa il 15÷20% rispetto ai Bacini Centrale e Nord.
- La stazione a mare presenta concentrazioni di arsenico paragonabili e spesso superiori a quelle rilevate in laguna.

Questi dati sono particolarmente interessanti anche in confronto con quanto rilevato da MAV-CVN (22) per quanto concerne le concentrazioni trovate in fase acquosa nel periodo 1998-'99 in alcuni affluenti lagunari.

Si tratta di valori che sono superiori di circa un ordine di grandezza a quanto trovato nelle acque lagunari e che vanno da circa $4 \mu\text{g l}^{-1}$ per il fiume Dese ai $5 \mu\text{g l}^{-1}$ del Naviglio Brenta e del Canale Osellino fino ad arrivare per il Canale Montalbano a valori di circa $9 \mu\text{g l}^{-1}$.

Tutti questi dati, relativi alla fase acquosa (come pure alle piante acquatiche), pur essendo indicativi di una situazione estremamente complessa, e presumibilmente in evoluzione, non consentono di avere una visione temporale sufficientemente ampia per poter definire con ragionevole certezza un andamento.

Indicazioni evolutive più significative si possono tuttavia ottenere dall'analisi del Biota monitorato nel corso degli ultimi venti anni.

4.5. Il biomonitoraggio della fase acquosa negli ultimi 20 anni.

Una delle metodiche maggiormente utilizzate, a livello mondiale, per bio-monitorare l'inquinamento marino è costituita dal cosiddetto "MUSSEL-WATCH"⁸, esso consiste nell'utilizzare la specie *Mytilus sp.* (*Mytilus edulis* o *Mytilus Galloprovincialis*) per confrontare i livelli di inquinamento di acque marine costiere in varie parti del mondo (27).

Nella tabella che segue sono riportati i valori ottenuti nel 1978, da TECNECO, in uno studio prodotto per conto del Comune di Venezia (28). L'ubicazione delle stazioni A÷L è riportata nella figura 19 e copre gran parte della laguna. Anche i valori ottenuti sono abbastanza omogenei vedi tabella; Media e mediana sono quasi coincidenti (0.5₉ e 0.6₀ rispettivamente).

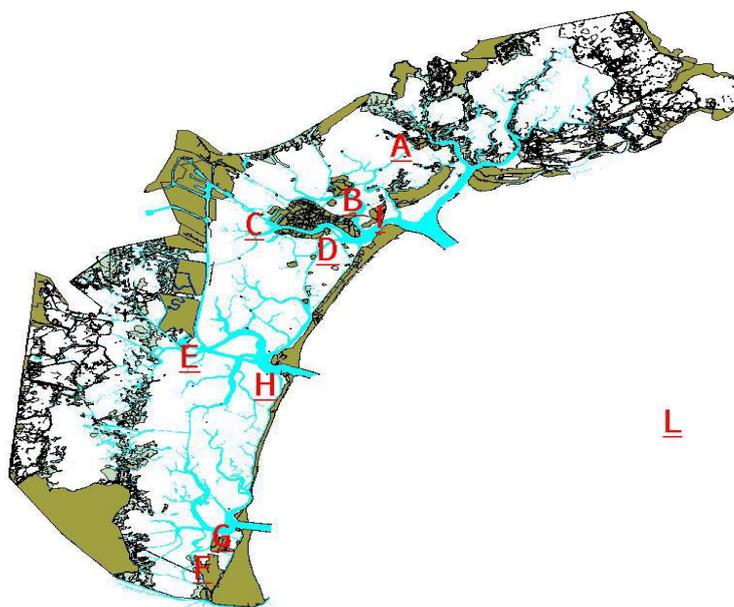


Fig.19 - Aree di campionamento A-L
Rapporto Tecneco (1978)

⁸ Tale confronto, ben noto a livello internazionale, viene fatto utilizzando un indice detto PLI = the Pollution Load Index (C.Tomlinson) ottenuto dalla combinazione dei valori di concentrazione dei vari elementi inquinanti espressi come rapporto tra il valore trovato nel sito in esame rispetto ad un valore prefissato scelto come riferimento comune. Questa modalità, segnalata a titolo informativo, non interessa nel caso presente in quanto intendiamo confrontare direttamente i dati relativi all'arsenico ottenuti in tempi diversi nella laguna di Venezia.

Zona	mg kg ⁻¹ peso fresco
A	0.4
B	0.3
C	0.6
D	0.7
E	0.6
F	0.7
G	0.6
H	0.6
I	0.6
L	0.8

Il numero di campioni non è abbastanza elevato da consentire di rilevare differenze areali sistematiche.

A distanza di 10 anni, nel 1988 viene compiuto da Zatta et al. un campionamento di mitili (*Mytilus Galloprovincialis*), esteso a tutta la laguna e comprendente circa 44 siti di campionamento. I risultati di questo bio-monitoraggio verranno poi pubblicati nel 1992 (29). Successivamente, nel 1995, verrà presentato un lavoro dal titolo “Correlations between trace metal concentrations in sediments and in the mussel *Mytilus Galloprovincialis*” (30) in cui vengono elaborati e confrontati i dati ottenuti da Zatta et al. nelle “cozze” con quanto verificato nei sedimenti campionati nello stesso periodo. La circostanza più appariscente riguarda le mappe di distribuzione che è stato possibile ottenere dato l’elevato numero di siti campionati.

In figura 20 vengono mostrate le mappe allora prodotte per l’arsenico contenuto nei mitili (ppm peso fresco), rispetto al contenuto di arsenico presente nei sedimenti espresso come g di arsenico contenuti in 1 m² di sedimento⁹ per la profondità di 20 cm

Il confronto delle mappe dell’arsenico con le mappe ottenute per lo zinco, (un inquinante “guida” dell’inquinamento industriale) vedi figura 21, mostra che la massima concentrazione di Zn si verifica

⁹ Questa modalità di esprimere la concentrazione di arsenico nei sedimenti come peso/volume anziché come peso/peso è sembrata più aderente ai fini di stabilire una eventuale correlazione per il trasferimento sedimento/mitili; in pratica si tiene conto del fatto che i sedimenti lagunari hanno densità apparenti diverse, questa modalità consente un confronto più omogeneo con la reale quantità di elemento presente per unità di superficie. Vedremo tuttavia che le differenze nelle distribuzioni areali osservate sono molto più importanti rispetto alle variazioni attese per la diversa densità apparente del sedimento.

nella laguna centrale e interessa sia i sedimenti sia i mitili, mentre per l'arsenico, ad una concentrazione abbastanza uniforme nei sedimenti lagunari, corrisponde una concentrazione nettamente più elevata, circa il doppio, nei mitili della laguna nord.

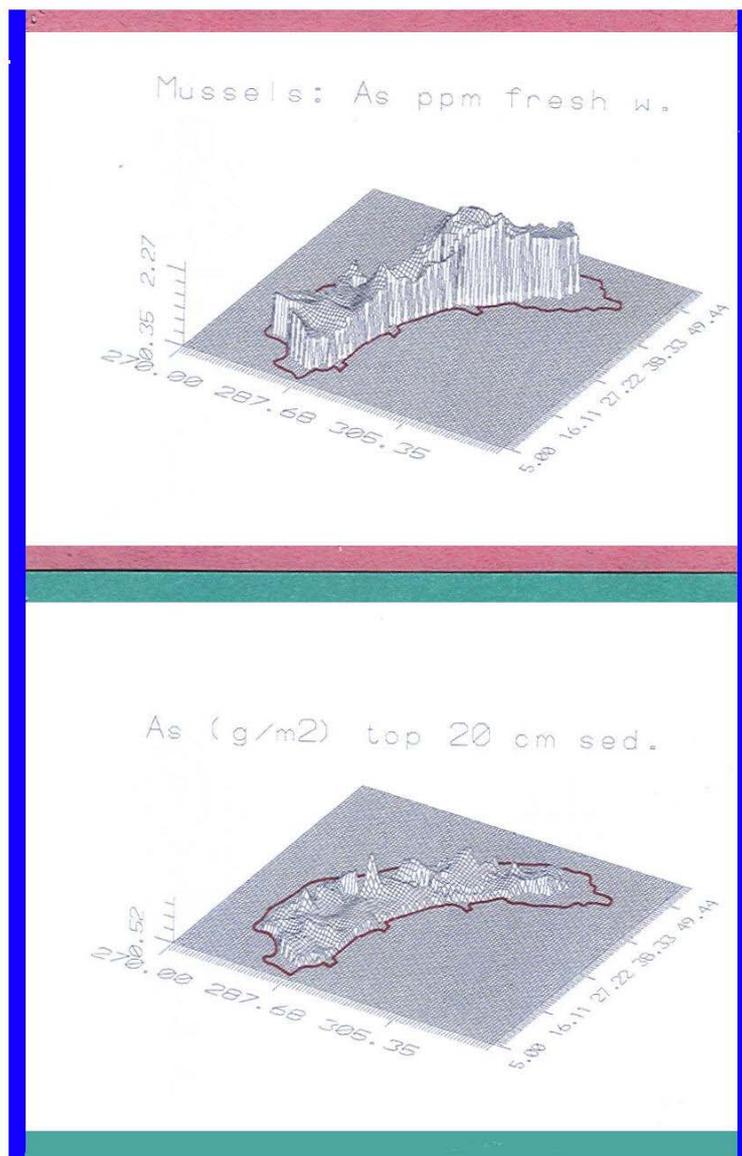


Fig.20 - Distribuzione dell'arsenico in mitili e sedimenti
Campionamento 1989

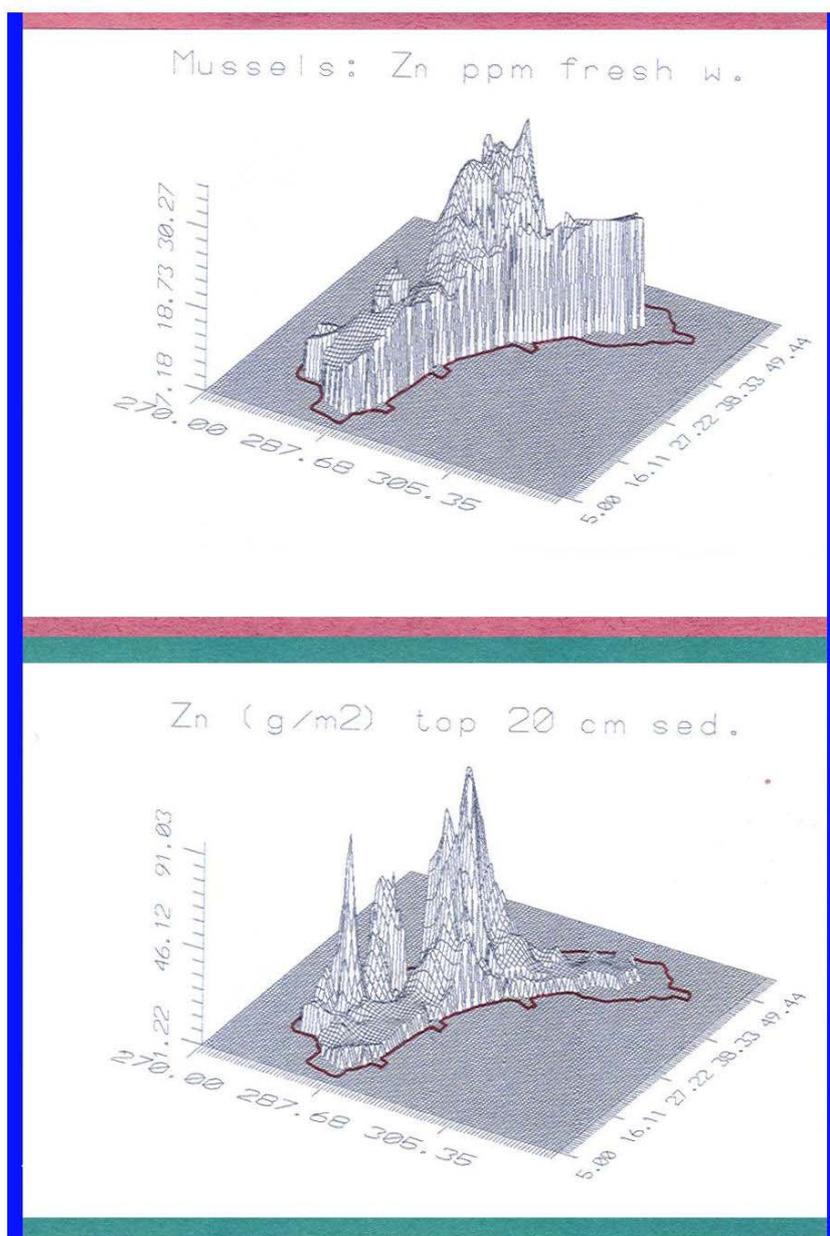


Fig.21 - Distribuzione dello zinco in mitili e sedimenti
Campionamento 1989.

Appare del tutto evidente che arsenico e zinco (un inquinante di origine antropica che ha notevoli caratteristiche di mobilità e risulta essere quindi un confronto appropriato con l'arsenico) presentano punti sorgente distinti.

Se arsenico e zinco provenissero dalla stessa fonte dovremmo attenderci nei mitili un andamento interdipendente tra i due inquinanti.

In forma grafica, figura 22, si riportano in diagramma le concentrazioni di arsenico e di zinco rilevate nei mitili ad

evidenziare come i dati siano completamente scollegati ($R^2 \approx 0.02$), ovvero a valori crescenti di zinco non corrispondono valori crescenti di arsenico come invece avverrebbe se la fonte fosse la medesima.

Media e mediana relativi ai dati di concentrazione dell'arsenico nei mitili (ppm peso fresco) risultano rispettivamente 1.47ppm e 1.36ppm.

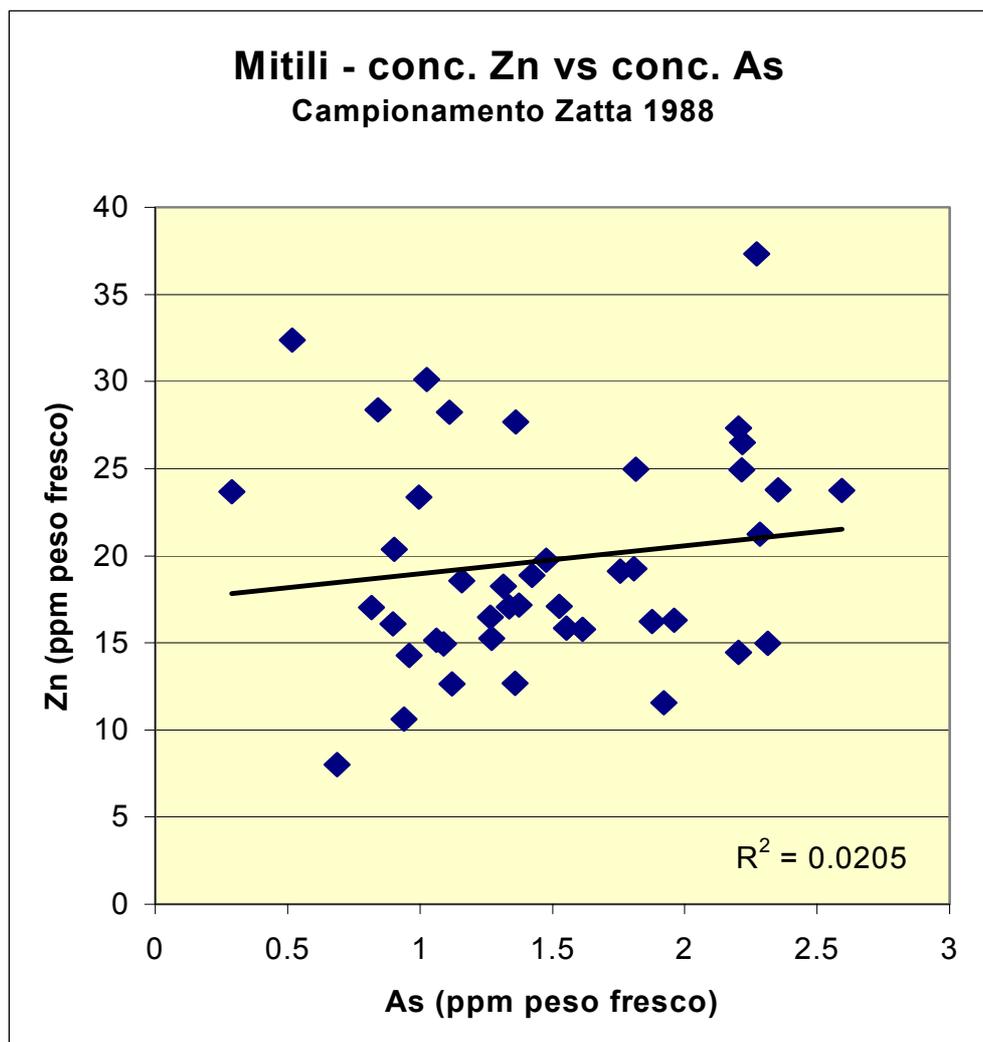


Fig.22 Mitili – Correlazione tra conc. Zn vs conc. As; campionamento Zatta 1988

Pertanto dal 1978 al 1988 registriamo un netto aumento nella concentrazione media di arsenico nei mitili (oltre il doppio). Questo significa che anche nella fase acquosa si dovrebbe essere verificato un aumento di concentrazione.

Proseguendo in questa indagine evolutiva troviamo come ultimi dati disponibili quelli prodotti nel 1998 nell'ambito del Progetto Orizzonte "2023". Dalla relazione E-C del citato progetto si ricava per l'arsenico nei mitili (ppm peso fresco) un valore medio (media geometrica) di 3.0 ppm; tali valori derivano da un numero molto elevato di campioni (94 campioni) per i quali tuttavia non vengono riportate le coordinate di prelievo.

Si rileva pertanto un ulteriore aumento dell'arsenico (all'incirca un raddoppio) tra l'indagine P.Zatta (1988) (29) e l'indagine S.DellaSala (1998) (1). L'evoluzione osservata, riportata in figura 23, mostra un tendenza potenziale preoccupante che merita certamente ulteriori indagini conoscitive.

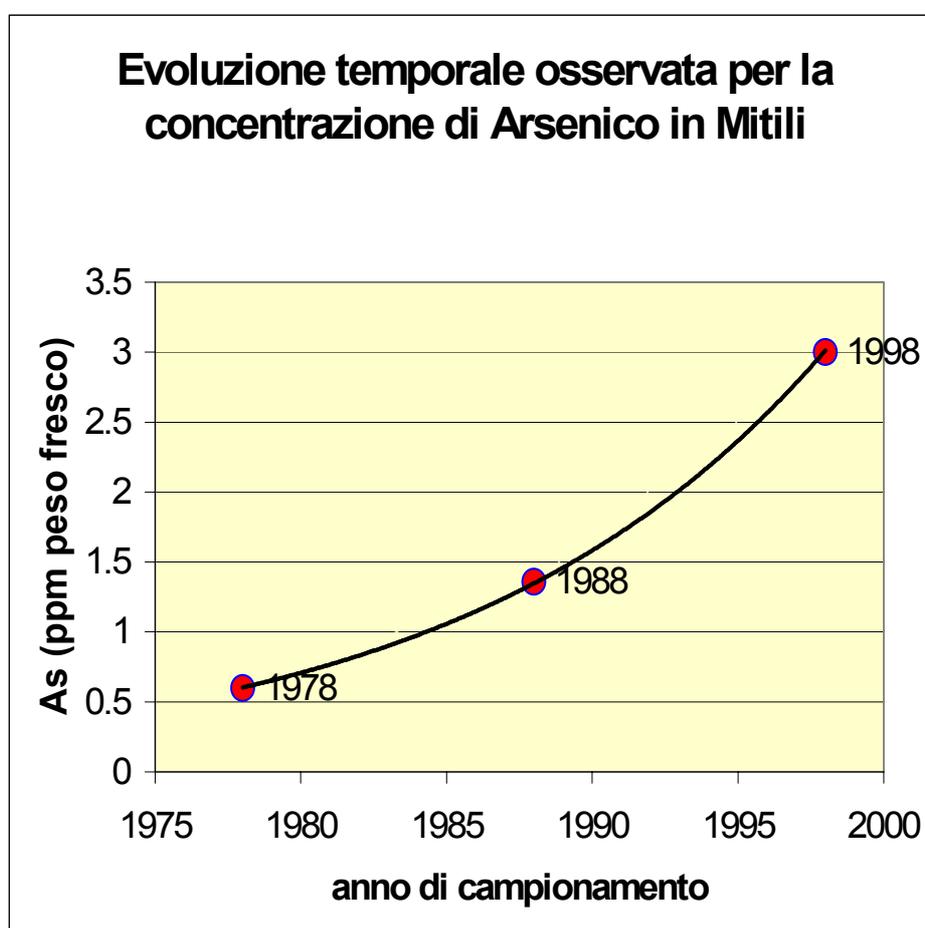


Fig. 23 Evoluzione temporale della concentrazione di Arsenico in Mitili

Per contro nello stesso periodo lo zinco contenuto nei mitili resta praticamente invariato: nell'indagine (1988) P.Zatta riporta dati che forniscono un valore medio di 19.7 ppm (mediana 18.2 ppm), mentre nell'indagine (1998) S.DellaSala fornisce come media geometrica il valore 19.6 ppm (tutti i valori sono sempre riferiti al peso fresco).

Vengono pertanto ribaditi sia le diverse origini dei due inquinanti (la laguna centrale per lo Zn e il bacino scolante per l'arsenico) sia la circostanza che non registra variazioni nel tempo per lo zinco ma un netto aumento per l'arsenico.

4.6. L'arsenico nel bacino scolante

La circostanza per cui l'arsenico proveniente dal bacino scolante è rilevante nei confronti degli altri apporti lagunari è una realtà fornita dagli studi recenti (22), ma la contingenza per cui tale apporto sarebbe aumentato nel corso degli ultimi anni non ha per il momento alcuna dimostrazione sistematica (vedi par. 4.3. e 4.4.). Tra i pochi dati trovati in letteratura sul tema arsenico-acque molti riguardano le acque sotterranee. In un ponderoso lavoro geochimico dovuto a A.Zavatti et al.(31) (che ha visto la collaborazione di numerosi soggetti (PMP Modena, Cons.Acq.Potabili Cremona, Univ.Parma, Prov. Di Mantova, Reg.Emilia Romagna, Prov. Di Ravenna, SINGEA Ravenna, PMIP Bergano, PMP Ravenna, Univ.di Torino), vengono rilevate numerose anomalie nelle acque sotterranee della Pianura Padana soprattutto nell'intervallo di profondità compreso tra 50 e 120 m. Si tratta di un fenomeno relativamente recente, ancora in fase di studio; le indagini sono state svolte principalmente in Lombardia ed Emilia-Romagna ma si rileva che anche il Veneto è interessato allo stesso problema; le conclusioni dello studio tendono ad escludere una provenienza di origine antropica; l'analisi geostatistica dei dati sembra supportare l'ipotesi di "modifiche delle condizioni geochimiche locali che inducono la mobilizzazione dell'arsenico dalla matrice porosa ove si trova per deposito secondario o terziario".

In un altro lavoro presentato allo stesso convegno (32), si rilevano forti anomalie nel territorio dell'ULSS n.19 che comprende tutti i comuni dell'alto Padovano. In circa una metà delle aree campionate (circa 1600 pozzi) si rilevano valori superiori a $50 \mu\text{g l}^{-1}$ con valori massimi che vanno da $200 \mu\text{g l}^{-1}$ a $450 \mu\text{g l}^{-1}$. Anche questi autori ritengono verosimile un'origine naturale dell'arsenico.

Questi dati vengono forniti solo per completezza di informazione perché, allo stato attuale non è chiaro se e come queste anomalie delle acque sotterranee possano essere collegate ad un aumento degli apporti provenienti dal bacino scolante.

5. VALUTAZIONI CONCLUSIVE

In conclusione, tutte le indicazioni raccolte:

- la presenza sostanzialmente costante di arsenico nei sedimenti dei bassifondali lagunari nel corso del tempo fino da epoca preindustriale (Figg. 3÷6) (il che significa che non si riscontra nei sedimenti una presenza significativa e/o accumulo di arsenico antropico)
- la distribuzione osservata per l'arsenico a livello lagunare, dettata principalmente dalle caratteristiche geochimiche dei materiali sedimentari; si veda in proposito: la continuità con i terreni circumlagunari (Figg. 16 e 17), le correlazioni arsenico/matrice in questi ultimi e la differenza di comportamento rispetto a noti inquinanti di origine industriale (Zn e Pb).
- la distribuzione areale dell'arsenico nei sedimenti superficiali che vede la quasi totalità della laguna compresa entro la cosiddetta tabella "A" del Protocollo (9) (vedi Fig. 13, rif.(4), che sottolinea come i sedimenti non possano comunque condizionare in modo rilevante le acque sovrastanti).
- la rilevanza, accertata in studi recenti, degli apporti di arsenico provenienti dal bacino scolante (20,22)
- le mappe di distribuzione ottenute con il biomonitoraggio di mitili che differenziano nettamente la provenienza dell'arsenico rispetto allo zinco (Figg. 20 e 21) (inquinante di prevalente origine industriale che non correla con il contenuto di arsenico presente nei mitili).
- il trend evolutivo crescente dell'inquinamento da arsenico verificato con l'aiuto di qualificati studi di biomonitoraggio (1,28,29) (in contrasto con la scomparsa e/o la diminuzione di ben note sorgenti potenzialmente responsabili di inquinamento: materiali non-ferrosi, ac.solforico etc.).

- la circostanza che per inquinanti di origine industriale (in particolare lo zinco) il biomonitoraggio non abbia invece evidenziato alcun incremento (1,29) negli ultimi 10 anni.

inducono concordemente ad escludere il coinvolgimento delle attività produttive che si sono svolte nella zona industriale di P.to Marghera all'inquinamento da arsenico recentemente rilevato nei mitili raccolti in laguna di Venezia.

In relazione all'andamento evolutivo osservato e alla circostanza che una eventuale "messa in sicurezza" dei sedimenti inquinati presenti nei canali industriali non porterà ragionevolmente alcun beneficio sostanziale alla qualità dei prodotti ittici almeno per quanto concerne l'arsenico, si ravvisa la necessità di predisporre un sollecito ed approfondito studio conoscitivo sull'argomento.

Ringraziamenti.

Il lavoro è stato in parte finanziato dal CNR P.S. "Ambiente e Territorio" – Si ringraziano: l'ing. L. Montobbio e l'arch. AG. Bernstein (Magistrato alle Acque - Consorzio Venezia Nuova - Servizio Ambiente) per la preziosa collaborazione nell'accesso alla bibliografia e l'ing. R.Daligna (Staz. Sperim. del Vetro) per le informazioni relative al settore vetrario. Si ringraziano i Sig.ri V. Corrado e M. Faggin per i campionamenti di carote sedimentarie.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Magistrato alle Acque di Venezia - Consorzio Venezia Nuova - Progetto Orizzonte "2023" Linea E-C (S.DellaSala).
- 2) Scanferla P. et al "Contaminazione di organismi lagunari eduli da microinquinanti inorganici: analisi di rischio per la salute umana" - XX Congresso Nazionale della Societa' Chimica Italiana - Rimini, 4-9 Giugno 2000.
- 3) Magistrato alle Acque di Venezia - Consorzio Venezia Nuova - "Studio A 3.16 (1989)".
- 4) Magistrato alle Acque di Venezia - Consorzio Venezia Nuova - Indagine "Mappatura dei fondali lagunari" (1998).
- 5) S.Degetto et al. "Radioecological investigation in the lagoon of Venice: the Inventory of Heavy Metal Pollutants in Recent Sediments" - VIII° International Symp. on the Interaction between Sediments and Water - Pechino Sett.1999.
- 6) Magistrato alle Acque di Venezia - Consorzio Venezia Nuova - Progetto Orizzonte "2023" linea B, Relazione di sintesi (S.Degetto).
- 7) Magistrato alle Acque di Venezia - Consorzio Venezia Nuova - Progetto Orizzonte "2023" linea B, Indagine B2 (S.Degetto).
- 8) Magistrato alle Acque di Venezia - Consorzio Venezia Nuova - Convenzione 7025 con ENEA del 1989.
- 9) Ministero dell'Ambiente "Criteri di sicurezza ambientale per gli interventi di escavo, trasporto e riutilizzo dei fanghi dei canali di Venezia" Protocollo Sperimentale 8/4/93. (Art.4, comma 6, Legge 360/91).
- 10) Swedish EPA Report 4561.
- 11) Environment Canada (1995), Sediment Quality Guidelines.
- 12) C.Marani tesi di Laurea in Scienze Ambientali - Marzo 2001 - "Determinazione, mediante analisi dei depositi al suolo, del flusso atmosferico di ^{210}Pb nell'area lagunare" - Facoltà di Scienze Università degli Studi di Bologna.
- 13) S.Degetto "Chemical and Radiochemical characterisation of total atmospheric deposition over the Lagoon of Venice" -Salvaguardia ambientale e sviluppo sostenibile- Cà Dolfin-Giu.1997 Univ. di Cà Foscari.
- 14) Magistrato alle Acque di Venezia - Consorzio Venezia Nuova - Progetto Orizzonte "2023" linea A (S.Guerzoni).
- 15) Ministero dell'Ambiente - D.M. 25/10/'99 n°.471.
- 16) Magistrato alle Acque di Venezia - Consorzio Venezia Nuova - Quaderni Trimestrali- Maggio 1996, pag 11.
- 17) Magistrato alle Acque di Venezia - Consorzio Venezia Nuova - Progetto Orizzonte "2023" Linea B Indagine B3 (S.Degetto)

“Metodologia radiochimica per la determinazione dello sbilancio dei materiali particolati sospesi scambiati alle bocche di porto della laguna di Venezia”1999.

- 18) S.Degetto “Passato e presente dell’inquinamento lagunare attraverso l’analisi di carote sedimentarie radiodate” -Convegno sulla salvaguardia ambientale e Sviluppo sostenibile- Università degli Studi di Venezia Cà Dolfìn 12 Giu. 1997.
- 19) Magistrato alle Acque di Venezia - Consorzio Venezia Nuova - Progetto Orizzonte “2023” linea B, Indagine B1 “Indagine Radiochimica sui sedimenti recenti della Laguna di Venezia” (S.Degetto).
- 20) Magistrato alle Acque di Venezia - Consorzio Venezia Nuova - Progetto Orizzonte “2023” linea F (A.Barbanti).
- 21) Piano Direttore 2000 B.U. 14/7/00 Regione Veneto pag. 183.
- 22) Magistrato alle Acque di Venezia - Consorzio Venezia Nuova - Progetto “DRAIN” (R.Zonta).
- 23) Magistrato alle Acque di Venezia - Consorzio Venezia Nuova – “Interventi per l’arresto del degrado” (Luglio 1998) (A.Zirino).
- 24) L.Montobbio com. personale.
- 25) Magistrato alle Acque di Venezia - Consorzio Venezia Nuova - Progetto Orizzonte “2023” linea D (A.Sfriso)
- 26) Magistrato alle Acque di Venezia - Consorzio Venezia Nuova – “Attività di monitoraggio ambientale della laguna di Venezia” - Attività A.2 (R.Pastres).
- 27) E.Angulo – J. of the Sci.of the Total Environm. 187 (1996) 19-56.
- 28) Comune di Venezia – TECNECO - 1978.
- 29) P.Zatta et al. - J.of the Sci. of the Total Environm. 119 (1992) 29-41.
- 30) Degetto et al. “Correlations between trace metal concentrations in sediments and in the mussel *Mytilus Galloprovincialis*”- I°Congresso Naz. di Chimica Ambientale -Roma 20-21 Nov. 1995.
- 31) A.Zavatti et al. “La presenza di Arsenico nelle acque sotterranee della Pianura Padana: evidenze ambientali ed ipotesi geochimiche”– Quaderni di Geologia Applicata 1995.
- 32) E.Baldantoni e A.Ferronato “Presenza di arsenico nelle acque di falda del Mediobrenta: aspetti ambientali e sanitari” - Quaderni di Geologia Applicata 1995.