



Università
Ca' Foscari
Venezia

Corso di Laurea magistrale
in Scienze Ambientali

Tesi di Laurea

**STUDIO DELL'AMBIENTE
LITORANEO VENETO
ATTRAVERSO LA
CARATTERIZZAZIONE
CHIMICA DI
MICROCONTAMINANTI IN
CAMPIONI D'ACQUA**

—

Ca' Foscari
Dorsoduro 3246
30123 Venezia

Relatore

Prof. Rossano Piazza

Correlatore

Dott.sa Clara Turetta

Laureando

Giovanni Rizzato

Matricola 805776

Anno Accademico

2011 / 2012

A mio padre.

PREMESSA E OBIETTIVI.....	6
CAPITOLO 1: INTRODUZIONE.....	8
1.1) INQUADRAMENTO DELL'AREA DI STUDIO.....	9
1.1.1) Il mare Adriatico.....	9
1.1.2) I fiumi.....	12
1.1.3) La Laguna di Venezia.....	16
1.2) GLI INQUINANTI ORGANICI PERSISTENTI.....	18
1.2.1) I policlorobifenili.....	19
1.2.1.1) <i>Struttura e nomenclatura</i>	19
1.2.1.2) <i>Caratteristiche chimico-fisiche</i>	20
1.2.1.3) <i>Fonti e utilizzi</i>	22
1.2.1.4) <i>Tossicità</i>	24
1.2.1.5) <i>Il PCB-11</i>	27
1.2.1.6) <i>I PCB oggi</i>	29
1.2.2) I polibromodifenileteri.....	31
1.2.2.1) <i>Struttura e nomenclatura</i>	31
1.2.2.2) <i>Caratteristiche chimico-fisiche</i>	31
1.2.2.3) <i>Fonti e utilizzi</i>	32
1.2.2.4) <i>Tossicità</i>	34
1.2.3) Gli idrocarburi policiclici aromatici.....	36
1.2.3.1) <i>Struttura e nomenclatura</i>	36
1.2.3.2) <i>Caratteristiche chimico-fisiche</i>	37
1.2.3.3) <i>Fonti e utilizzi</i>	38
1.2.3.4) <i>Tossicità</i>	40
1.2.4) I POPs nella matrice acquosa.....	43
1.2.4.1) <i>Metodi di estrazione dalla matrice acquosa</i>	43
1.2.5) Dati pregressi.....	45
1.3) LE TERRE RARE.....	48

1.4) LEGISLAZIONE.....	51
1.4.1) Accordi internazionali.....	51
1.4.2) Direttive e regolamenti europei.....	55
1.4.3) Legislazione italiana.....	59
1.4.4) Legislazione U.S.A.....	63
1.4.5) Legislazione canadese.....	68
CAPITOLO 2: MATERIALI E METODI.....	69
2.1) CAMPIONAMENTO.....	70
2.1.1) Materiali utilizzati.....	70
2.1.2) Punti di campionamento.....	71
2.2) ANALISI DEI POPs.....	75
2.2.1) Estrazione.....	75
2.2.2) Prima Concentrazione.....	77
2.2.3) Purificazione.....	77
2.2.4) Seconda concentrazione.....	78
2.2.5) Analisi strumentale.....	78
2.2.6) Analisi quantitativa.....	79
2.2.7) Analisi qualitativa.....	81
2.2.8) Pulizia dei materiali.....	83
2.3) ANALISI DELLE TERRE RARE.....	83
2.3.1) Preparazione dei campioni.....	83
2.3.2) Analisi strumentale.....	84
2.3.3) Pulizia dei materiali.....	85
2.4) QUALITA' DEL DATO.....	87
2.4.1) POPs.....	87
2.4.2) Terre rare.....	88
2.5) DETERMINAZIONE DI SALINITA' E pH.....	89

CAPITOLO 3: RISULTATI E DISCUSSIONE.....	90
3.1) RISULTATI DELLE ANALISI DEI POPs.....	91
3.1.1) PCB.....	91
3.1.2) PBDE.....	99
3.1.3) IPA.....	105
3.1.4) Confronto dei dati con limiti di legge.....	112
3.2) RISULTATI DELLE ANALISI DELLE TERRE RARE.....	115
3.3) SALINITA' E pH.....	122
3.4) ANALISI MULTIVARIATA.....	125
3.5) CONCLUSIONI.....	129
Bibliografia.....	131
Allegati.....	140
Allegato 1: matrice utilizzata nell'analisi multivariata.....	140
Allegato 2: concentrazioni PCB indicatori.....	143
Allegato 3: concentrazioni PCB diossina-simile.....	144
Allegato 4: condizioni cromatografiche.....	147
Glossario.....	150
RINGRAZIAMENTI.....	151

PREMESSA E OBIETTIVI

Il seguente lavoro di tesi nasce nell'ambito del progetto Q-ALiVe (Qualità dell'Ambiente Litoraneo Veneto, progetto finanziato dalla Regione Veneto – L.R. 15/07) ed ha come obiettivo la valutazione della qualità del Litorale Veneto attraverso la caratterizzazione chimica di campioni d'acqua marina prelevati in un'area compresa tra l'isola del Lido e la foce del fiume Adige.

Tra gli analiti ricercati vi sono alcune classi di composti appartenenti alla categoria degli inquinanti organici persistenti (*Persistent Organic Pollutants*, POPs), che costituiscono una serie di sostanze oggetto di interesse a livello mondiale per le loro caratteristiche di elevata stabilità chimica, per la capacità di bioaccumulo lungo la catena trofica nonché per l'elevato grado di tossicità che alcune di esse hanno dimostrato. Verranno quindi presentati i risultati relativi alle determinazioni di tre importanti classi di POPs:

1. policlorobifenili (PCB);
2. polibromodifenileteri (PBDE);
3. Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA);

Oltre ai composti organici sopra citati, sono state determinate le concentrazioni di una serie di elementi chimici in tracce denominati terre rare (*Rare Earth Elements*, REE), caratteristici per il loro comportamento chimico estremamente coerente e per questo ampiamente studiati come traccianti geochimici in ambiente marino.

L'area in esame in questo studio è caratterizzata dalla presenza di tre particolari corpi idrici: i fiumi Adige e Brenta, e la laguna di Venezia. I primi sono corsi d'acqua caratterizzati da bacini idrografici piuttosto vasti, che insistono su un'area in cui sono presenti grandi città e in cui la maggior parte del territorio è ad uso agricolo.

Notoriamente, questi due fiumi trasportano considerevoli quantità di materiale in sospensione, tanto che il corso del Brenta in passato fu deviato per evitare la trasformazione in palude della Laguna Veneta. La presenza infine di quest'ultima, il cui stato di inquinamento è noto già da tempo, influenza ulteriormente la qualità dell'ambiente litoraneo.

L'Alto Adriatico è anche una zona interessata da attività di pesca e caratterizzata da rilevanti flussi turistici, e valutarne la qualità delle acque risulta fondamentale per la tutela dell'ambiente e della salute pubblica.

In questo lavoro di tesi si propone quindi una valutazione dello stato di salute dell'area in esame, cercando inoltre di caratterizzare gli apporti che contribuiscono a determinare la qualità delle acque, con particolare riferimento ai corpi idrici sopra citati.

CAPITOLO 1: INTRODUZIONE

1.1) INQUADRAMENTO DELL'AREA DI STUDIO

1.1.1) Il mare Adriatico

Il mare Adriatico costituisce un bacino allungato del mar Mediterraneo settentrionale che si estende per 800 km nel cuore del continente europeo coprendo una superficie di 139000 km². Comunica con il mar Mediterraneo attraverso lo stretto di Otranto, il quale misura 70 km di larghezza e una profondità massima di circa 800 m. Il ricambio d'acqua del bacino avviene in tempi relativamente brevi stimati tra i 5 e i 10 anni, sensibilmente più corti rispetto a quelli dell'intero Mediterraneo (70-100 anni). Morfologicamente, il mare Adriatico può essere diviso in tre parti:

1. Una parte poco profonda (profondità massima di 75 m) a nord;
2. Una parte centrale più profonda (profondità massima di 270 m);
3. Una parte meridionale dove la profondità raggiunge il suo massimo a 1270 m.

(Picer, 2000)

In Figura 1.1.1 possiamo vedere questa divisione segnata dalle linee “a” e “b” insieme alla topografia (*Artegiani et al., 1997*).

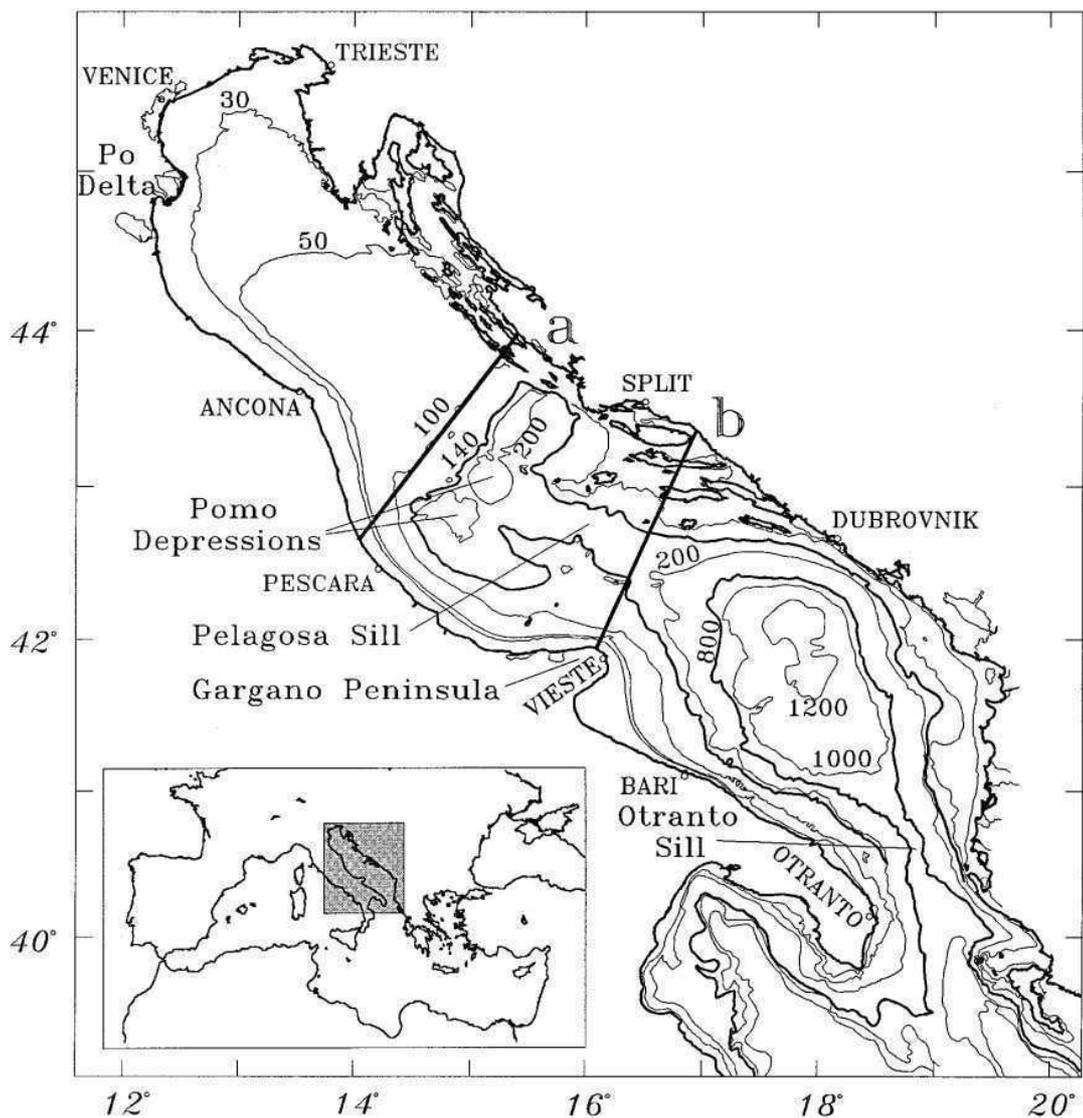


Figura 1.1.1: linea di costa del mare Adriatico e sua topografia (Artegiani et al., 1997).

Il Nord Adriatico è caratterizzato da un notevole apporto di acqua dolce ($3000 \text{ m}^3/\text{s}$) di cui circa il 50% proveniente dal fiume Po. Solo nel bacino di quest'ultimo vi è una popolazione residente di 15 milioni di persone oltre a 7 milioni di ettari intensivamente coltivati. Numerosi altri fiumi sono presenti sia nella costa occidentale che in quella orientale e, unitamente ad alcuni poli industriali e ad una intensa attività turistica, soprattutto nel periodo estivo, contribuiscono agli apporti di acqua dolce e materiale in sospensione al bacino. (Picer, 2000)

Per quanto riguarda la circolazione superficiale delle acque dell'Adriatico, Poulain (2001) ha presentato una serie di dati raccolti tra gli anni 1990 e 1999 attraverso dei *drifter* il cui movimento è stato tracciato da satelliti. I risultati di questo studio mostrano che i vortici e le correnti costiere sono per lo più prevalenti in estate e autunno. In inverno e in primavera sono meno intense, ma quella meridionale tende a ricircolare attorno alla Fossa del Sud Adriatico. L'energia cinetica media è massima in inverno e in autunno in tutti i sottobacini centrali e meridionali. In Figura 1.1.2 si riporta la mappa della circolazione superficiale media dell'intero mare Adriatico.

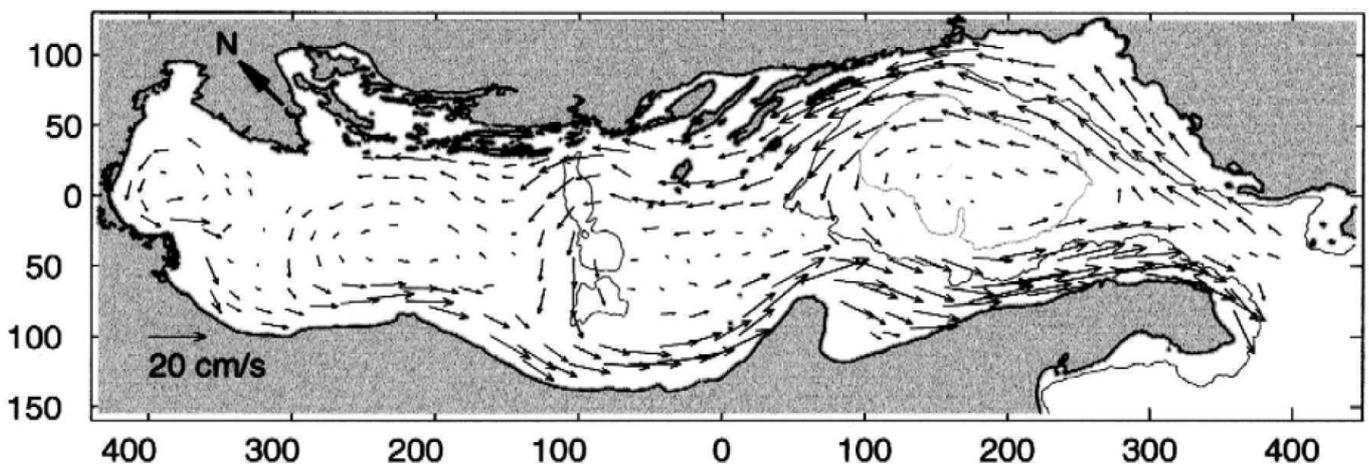


Figura 1.1.2: circolazione media nel mar Adriatico (Poulain, 2001). (In ascissa e ordinata vi sono le distanze in km)

Si individuano principalmente due grandi movimenti: una circolazione ciclonica che con forti correnti verso nord colpisce il lato orientale dell'Adriatico (*EAC, East Adriatic Current*) mentre un rapido flusso di ritorno scorre lungo la penisola italiana verso sud (*WAC, West Adriatic Current*). Questo pattern è composto da grandi celle di ricircolazione nell'Adriatico centrale e meridionale dove la circolazione è controllata rispettivamente dalla batimetria della fossa di Pomo/Jabuka e della fossa sud Adriatica. Più a nord, le correnti che scorrono lungo il lato est, raggiungono l'estremità sud della penisola dell'Istria, deviano verso ovest e si uniscono al flusso di ritorno verso sud formando una terza cella di ricircolazione ciclonica. All'estremità nord dell'Adriatico, la circolazione superficiale forma una quarta cella ciclonica di ricircolazione isolata. (Poulain, 2001)

1.1.2) I fiumi

Il fiume Brenta nasce dai laghi di Levico e di Caldonazzo, in Provincia di Trento, scorre per circa 174 km bagnando le regioni Trentino-Alto Adige e Veneto per sfociare nell'alto Adriatico, tra la laguna di Venezia ed il fiume Adige, nei pressi di Chioggia. La prima parte del fiume scorre in montagna, percorrendo tutta la Valsugana fino a raggiungere la città di Bassano del Grappa. Da qui inizia la parte pianiziale del suo percorso, dove assume una struttura meandriforme.



Figura 1.1.3: bacino del Brenta-Bacchiglione

Nel corso dei secoli il percorso del Brenta, così come quello del fiume Bacchiglione col quale condivide il bacino idrografico (quest'ultimo infatti viene indicato come bacino del Brenta-Bacchiglione, Figura 1.1.3), ha subito diversi interventi da parte dell'uomo, con deviazioni ed escavazioni di diversi canali. In particolare, presso il comune di Stra si dividono il ramo naturale, conosciuto con il nome di Naviglio del Brenta che sfocia nei

pressi di Fusina (località di Venezia), dal principale ramo artificiale (Brenta della “Cunetta”). Quest'ultimo prosegue con un andamento pressoché rettilineo fino al comune di Codevigo e più a valle, presso Ca' Pasqua (località di Chioggia), le sue acque si uniscono a quelle del Bacchiglione e del Canal Morto unendosi poi ad altri due canali presso la località di Punta Gorzone generando un unico grande alveo. Attualmente Brenta e Bacchiglione sfociano assieme nel Mar Adriatico tra Sottomarina di Chioggia a nord e la località Bacucco (vedi Figura 1.1.4).



Figura 1.1.4: tratto finale del fiume Brenta. (Google earth)

Il fiume Adige nasce in alta Val Venosta vicino al Lago di Resia (1550 m sul livello del mare), scorre in direzione sud-ovest attraversando le regioni Trentino-Alto Adige e Veneto, ed è il secondo fiume italiano per lunghezza, dopo il Po, con i suoi 410 km nonché il terzo per bacino idrografico, dopo Po e Tevere, con un'area di 12100 km². Le principali città attraversate dall'Adige sono Merano, Trento, Rovereto, Verona e Legnago; sfocia nel mare Adriatico presso Porto Fossone, a sud di Venezia, tra la foce del fiume Brenta e il delta del Po.

La maggior parte del bacino idrografico dell'Adige (Figura 1.1.5) è rappresentata dall'area alpina, dalla sorgente fino alla città di Verona (circa 270 km), dato che il tratto di fiume che scorre in pianura non possiede affluenti.



Figura 1.1.5: bacino idrografico del fiume Adige.

Le precipitazioni medie che insistono sull'area del bacino variano dai valori minimi di 40-50 cm/anno in Val Venosta ai 160 cm/anno del bacino del torrente Avisio (un affluente dell'Adige). Anche la distribuzione stagionale delle precipitazioni è molto differenziata tra il bacino superiore, caratterizzato da un clima continentale con precipitazioni abbondanti in estate e più scarse nel periodo invernale, e la parte inferiore, con un clima sublitoraneo caratterizzato da precipitazioni più consistenti nel periodo autunnale. La portata è generalmente superiore ad inizio primavera, periodo in cui si sciolgono le nevi che contribuiscono insieme alla pioggia all'aumento del flusso idrico.

Il regime di flusso del fiume può essere considerato naturale fino agli inizi degli anni '50. Da allora, la costruzione di alcuni bacini artificiali per la produzione idroelettrica e l'irrigazione hanno modificato il regime di flusso. In particolare la portata media annua è passata dai 252 m³/s, del periodo tra il 1923 e il 1951, ai 205 m³/s, negli anni 1952-2005 con una perdita del circa 20% imputabile ai cambiamenti climatici e alla crescente domanda d'acqua per l'irrigazione delle colture.

(Gumiero et al., 2009, Rivers of Europe; Autorità di Bacino del Fiume Adige, sito internet; Regione del Veneto, sito internet)

In Tabella 1.1.1 sono riassunti alcuni dati relativi al bacino idrografico dei fiumi Adige e Brenta (*Gumiero et al., 2009, Rivers of Europe*):

Tabella 1.1.1: dati generali sui bacini di Adige e Brenta

	Brenta	Adige
Elevazione media del bacino (m)	508	1469
Area del bacino (km²)	5840	12100
Portata media annua (km³)	2,24	6,96
Precipitazioni medie annue (cm)	139	145,6
Utilizzo del suolo (% area di bacino):		
• Urbano	7,6	3,0
• Agricolo	50,4	14,5
• Pascoli	3,0	6,3
• Forestale	31,0	42,0
• Prati	5,3	17,1
• Vegetazione sparsa	2,3	16,6
• Paludoso	0,0	0,0
• Corpi d'acqua	0,4	0,5
Grandi città (>100000 abitanti)	1	2
Popolazione residente (anno 2001)	1484258	1673170
Densità media abitativa (abitanti/km²)	247	138

1.1.3) La Laguna di Venezia

La Laguna di Venezia è costituita da un bacino poco profondo situato lungo la costa nord-ovest del mar Adriatico e copre un'area di circa 549 km² (*Moret et al., 2005*). È compresa tra le foci del Brenta-Bacchiglione a sud-ovest e del Sile a nord-est, con una larghezza variabile tra 8 e 14 km e una profondità media di circa 1 m (*Bernardi et al., 1986*). A est è delimitata dai cordoni litoranei di Jesolo, Cavallino, Lido di Venezia, Pellestrina e Sottomarina e ad ovest dalla terraferma; le acque della Laguna comunicano con il mare Adriatico attraverso le tre bocche di porto del Lido, di Malamocco e di Chioggia, le quali permettono lo scambio di circa il 60% del volume totale di acqua della Laguna in un tempo di 12 ore. La salinità varia da 18 a 39 in dipendenza della distanza dalle bocche di porto. (*Moret et al., 2005*)

I processi naturali della Laguna Veneta sono stati notevolmente influenzati dalle attività umane volte a modificare l'equilibrio tra sedimentazione e erosione per impedire il suo riempimento e trasformazione in una palude (*Bernardello et al., 2006*). In particolare, dopo la metà del XV secolo, iniziarono le deviazioni dei fiumi Brenta, Piave e Sile.

Negli ultimi decenni l'erosione e la perdita di sedimenti hanno caratterizzato sempre di più l'evoluzione della laguna a causa di una combinazione di fattori inclusi subsidenza, eustatismo e il dragaggio di canali artificiali per la navigazione di petroliere e navi mercantili, con aumenti delle correnti di marea. Negli anni '80 si sono manifestate condizioni distrofiche caratterizzate da una massiccia crescita delle macroalghe, attraverso cicli di fioriture stagionali seguiti da estesa moria della biomassa, degradazione e conseguente anossia (*Sfriso et al., 2003a*). La regressione della copertura algale osservata a partire dal 1990 fu causata dalla combinazione di cambiamenti climatici, “pascolo” da parte della macrofauna e maggiore risospensione dei sedimenti. Nelle zone in cui manca una copertura di macroalghe laminari a protezione dei sedimenti, sono aumentati la torbidità dell'acqua e il flusso di materiale in sospensione, in modo particolare in vicinanza della terraferma, dove i sedimenti sono caratterizzati da una granulometria più fine (*Sfriso e Marcomini, 1996*).

L'allevamento di specie alloctone come la *Tapes Philippinarum* e la raccolta con draghe metalliche ed altri strumenti hanno ulteriormente peggiorato la situazione, rovinando il fondale e aumentando la presenza di materiale sospeso che impedisce la crescita di rizofite e macroalghe (*Bernardello et al., 2006*).

L'impatto antropico non è dovuto solamente ai diversi interventi sull'idrologia della Laguna, ma anche alla presenza di un polo industriale, di un tessuto urbano ampio (Venezia e provincia), di foci di fiumi e scarichi che sottopongono quest'area a fonti di contaminazione molto diverse. Anche la presenza di un vasto territorio ad uso agricolo ha influenzato pesantemente la qualità dell'ambiente lagunare a causa dell'apporto di pesticidi e fertilizzanti che hanno determinato gravi effetti sull'equilibrio dei nutrienti e sulla salubrità delle acque portando, ad esempio, ai noti fenomeni di eutrofizzazione (*Ravera, 2000*).

1.2) GLI INQUINANTI ORGANICI PERSISTENTI

Gli inquinanti organici persistenti, sono un gruppo di composti organici resistenti alla degradazione, in grado di accumularsi lungo la catena trofica. Possono essere trasportati per grandi distanze dall'atmosfera, raggiungendo anche le zone più remote della Terra dove non sono mai stati utilizzati. A causa della loro tossicità sono considerati un pericolo per la salute umana e per l'ambiente. (*WHO, 2003*)

Questi composti condividono solitamente tre caratteristiche chimiche:

1. una o più strutture cicliche nella molecola, di natura sia aromatica che alifatica;
2. mancanza di gruppi funzionali polari;
3. presenza variabile di sostituenti alogeni, solitamente cloro o bromo.

Questa classe di composti comprende prodotti e sottoprodotti di lavorazioni industriali (policlorobifenili (PCB), policlorodibenzo-p-diossine e furani (PCDD/F), polibromodifenileteri (PBDE)), alcuni pesticidi come il DDT e i suoi metaboliti e composti derivanti da processi di combustione come gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA).

In questo studio si sono ricercati tre classi di inquinanti classificati come POPs: PCB, PBDE e IPA. Verranno ora esaminate brevemente le caratteristiche di queste sostanze.

1.2.1) I policlorobifenili

1.2.1.1) Struttura e nomenclatura

I policlorobifenili sono una classe di composti organici, di origine antropica, la cui struttura è costituita da un bifenile al quale possono legarsi da 1 a 10 atomi di cloro in sostituzione degli atomi di idrogeno. La formula generale è dunque $C_{12}H_{10-n}Cl_n$ (dove n va da 1 a 10) e, in base al grado di clorurazione, vengono distinti in dieci classi di omologhi ciascuna comprendente i vari possibili isomeri (Erickson, 1997).

Furono sintetizzati per la prima volta da Schmidt e Schultz nel 1881, ma la produzione commerciale di PCB iniziò nel 1929 ad opera della Monsanto Company (U.S.A.) che divenne il maggior produttore mondiale immettendo nel mercato le sue miscele sotto il nome di Aroclor®. Le miscele prodotte ad uso commerciale erano ottenute dalla clorazione diretta di un bifenile con cloro gassoso in presenza di un catalizzatore specifico (limatura di ferro o cloruro ferrico) (Erickson, 1997).

La struttura generale dei PCB è rappresentata in Figura 1.2.1.

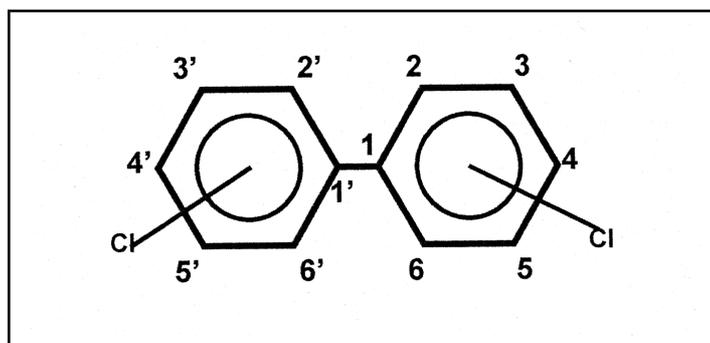


Figura 1.2.1: formula di struttura dei PCB.

Considerando il numero e le varie posizioni che possono assumere gli atomi di cloro, sono possibili 209 differenti congeneri teorici, ma nelle miscele in commercio nel secolo scorso ne sono stati trovati circa 130 (UNEP Chemicals, 1999).

La nomenclatura di ciascun congenere viene costruita assegnando, a partire dall'atomo di carbonio che ospita il legame bifenilico, un numero progressivo da 1 a 6 in posizione simmetrica nei due anelli, contrassegnando con un apice gli atomi dell'anello con un sostituito nella posizione più alta.

Ballschmiter e Zell (1980) proposero una nomenclatura alternativa in seguito adottata dalla IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*): viene assegnato ad ogni congenere un numero crescente da 1 a 209 a partire dai monoclorurati fino al decacloro bifenile (*Erickson, 1997*).

1.2.1.2) Caratteristiche chimico-fisiche

I PCB presentano anzitutto un'elevata stabilità termica, richiedendo temperature superiori ai 1000 °C per la combustione e solamente oltre i 1100 °C è garantita la loro distruzione. Tale caratteristica, associata ad una forte stabilità chimica, ha determinato la loro resistenza alla degradazione in ambiente causando inevitabilmente il loro accumulo nello stesso. I PCB sono composti apolari, e quindi lipofili, che tendono ad entrare nella catena trofica e ad accumularsi nei tessuti adiposi; sono infatti caratterizzati da coefficienti di ripartizione *n*-ottanolo/acqua (K_{ow}) piuttosto elevati, che tendono ad aumentare con il numero di atomi di cloro della molecola, contrariamente alla solubilità in acqua e alla tensione di vapore. I valori delle costanti di Henry variano tra 10^{-3} e 10^{-5} atm m³ mol⁻¹. Altre caratteristiche hanno contribuito al loro largo impiego: bassa conduttività elettrica, elevati punti di ebollizione (170-380 °C), resistenza a molti ossidanti e composti chimici e la capacità di formare vapori più pesanti dell'aria senza produrre alcuna reazione esplosiva con essa.

(Erickson, 1997; Hornbuckle et al., 1993).

In generale, le miscele commerciali si trovavano sotto forma di liquidi oleosi, con viscosità crescente all'aumentare del grado di clorurazione, mentre alcuni di essi allo stato puro si possono presentare come cristalli incolori ed inodori (*Erickson, 1997*).

In Tabella 1.2.1 vengono descritte delle proprietà di alcuni congeneri.

Tabella 1.2.1: caratteristiche chimico-fisiche di alcuni PCB (Marchard et al., 1990).

Nome del congenere secondo la nomenclatura Ballschmiter	Solubilità in acqua a 25°C (moli L ⁻¹)	Tensione di vapore a 25°C (atm)	Coefficiente di ripartizione <i>n</i> -ottanolo/acqua (log K _{ow})	Coefficiente della legge di Henry (atm m ³ moli ⁻¹)
Monocloro- 1	2.2·10 ⁻⁵	3.7·10 ⁻⁵	4.44	1.7·10 ⁻³
Dicloro- 5 10	8.7·10 ⁻⁶ 6.2·10 ⁻⁶	1.4·10 ⁻⁵	5.16 4.93	1.7·10 ⁻³ 2.3·10 ⁻³
Tricloro- 29 30	6.3·10 ⁻⁷ 8.8·10 ⁻⁷	1.1·10 ⁻⁷	5.66 5.47	1.8·10 ⁻⁴ 1.4·10 ⁻⁴
Tetracloro- 49 61	5.6·10 ⁻⁸ 7.2·10 ⁻⁸	4.9·10 ⁻⁹	5.73 5.72	8.6·10 ⁻⁵ 6.8·10 ⁻⁵
Pentacloro- 116	1.7·10 ⁻⁸	1.0·10 ⁻⁹	6.30	6.0·10 ⁻⁵
Esacloro- 128 136	7.8·10 ⁻¹⁰ 1.7·10 ⁻⁸	2.2·10 ⁻¹⁰	6.98 6.55	2.9·10 ⁻⁴ 1.3·10 ⁻⁵
Eptacloro- 171	5.5·10 ⁻⁹	4.7·10 ⁻¹¹	6.68	8.6·10 ⁻⁶
Ottacloro- 202	9.2·10 ⁻¹⁰	1.1·10 ⁻¹¹	7.11	1.1·10 ⁻⁵
Nonacloro- 208	3.9·10 ⁻¹¹	2.5·10 ⁻¹²	8.16	6.4·10 ⁻⁵
Decacloro- 209	1.5·10 ⁻¹¹	5.3·10 ⁻¹³	8.26	3.5·10 ⁻⁵

1.2.1.3) Fonti e utilizzi

Nei primi anni '30, i PCB conobbero un periodo di grande diffusione in molti paesi industrializzati dove vennero commercializzati sotto forma di miscele complesse, dai nomi differenti a seconda della provenienza: Aroclor® (Monsanto Industrial Chemicals Company, USA), Clophen® (Bayer, Germania Occidentale), Phenoclor® (Caffaro, Italia), Pyralene® (Caffaro, Italia), Kanechlor® (Kanegafuchi Chemical Company, Giappone), Fenclor® (Prodelec, Francia), Delor® (Chemko, Cecoslovacchia) ed altri ancora (Erickson, 1997). Tali denominazioni commerciali sono solitamente seguite da dei numeri che riportano il numero medio di atomi di cloro legati al bifenile oppure la percentuale in peso del cloro nella miscela. In Tabella 1.2.2 si riportano le percentuali ed il numero di atomi di cloro presenti nelle principali miscele commerciali.

Tabella 1.2.2: Caratterizzazione di alcune miscele di PCB (Erickson, 2001).

Nome commerciale							n. Cl	% Cl
Aroclor®	Clophen®	Phenoclor®	Pyralene®	Kanechlor®	Fenclor®	Delor®		
1221							1.15	21
1232			2,000	200			2	32-33
			1,500				2.05	38
1242	A30	DP3	3,000	300	42	2	3	40-42
1248	A40	DP4		400		3	4	48
1254	A50	DP5		500	54	4; 5	5	52-54
1260	A60	DP6		600	64		6-6.3	60
1262							6.08	62
					70		7.07	65
1268							8.07	68
1270							9.05	70
					DK		10	71

n. Cl = numero medio di atomi di cloro per molecola

% Cl = percentuale in peso media di cloro

Il metodo di produzione industriale di tali miscele prevedeva la sintesi del bifenile per deidrogenazione di due molecole di benzene a 800 °C seguita dalla clorurazione di quest'ultimo con cloro anidro a circa 100 °C, in presenza di un catalizzatore specifico (limatura di ferro o cloruro ferrico) (*Mhiri e Tandeau de Marsac, 1997*). Il controllo del tempo di reazione permetteva di determinare il grado di clorurazione medio della miscela.

I metodi di sintesi erano molto simili per tutte le aziende produttrici, pertanto le miscele commerciali con le stesse percentuali di cloro, anche se provenienti dai diversi paesi, erano caratterizzate da un'analogia distribuzione dei congeneri (*Erickson, 2001*). La produzione inoltre non garantiva la purezza delle miscele, le quali potevano contenere impurità come i policlorodibenzofurani (PCDF) e le policlorodibenzodiossine (PCDD), che si possono formare dai PCB in condizioni di stress termico ed in presenza di ossigeno (*Rappe, 1980*).

Un altro aspetto importante dei PCB riguarda la possibilità che siano sintetizzati come sottoprodotti non desiderati di altri processi industriali, come ad esempio la produzione di solventi clorurati o di cloruro di vinile; generalmente si ritrovano comunque a concentrazioni minime (*Erickson, 2001*).

Le differenze fondamentali tra una miscela ed un'altra (ad esempio tra i vari Aroclor), consistono nello specifico profilo di distribuzione dei congeneri, il quale può essere pertanto utilizzato, quando si studia un campione ambientale, per risalire alla miscela d'origine. Di conseguenza il confronto del pattern di distribuzione delle varie famiglie di congeneri con quello delle maggiori miscele prodotte può essere molto utile per l'individuazione delle fonti dell'inquinamento (*Di Domenico et al., 1996*).

I PCB trovarono applicazione come fluidi dielettrici in condensatori e trasformatori, fluidi refrigeranti, fluidi idraulici, ma anche come oli lubrificanti, plastificanti ed agenti elasticizzanti e addirittura come additivi in pesticidi, inchiostri, vernici, pitture e carta copiativa (*Erickson, 1997*).

La refrattarietà alla degradazione consente ai policlorobifenili di perdurare ed accumularsi nell'ambiente. In seguito anche a gravi casi di contaminazioni, come ad esempio la malattia di Yusho in Giappone, aumentò la consapevolezza della pericolosità di questi composti, e a partire dagli anni '70 iniziò la messa al bando dei PCB.

Tabella 1.2.3: Produzione totale di PCB (tonnellate) (Breivik et al., 2002).

Produttore	Nazione	Anno di inizio	Anno di fine	Quantità (t)
Monsanto	USA	1930	1977	641 246
Geneva Ind.	USA	1971	1973	454
Kanegafuchi	Giappone	1954	1972	56 326
Mitsubishi	Giappone	1969	1972	2 461
Bayer AG	Germania Ovest	1930	1983	159 062
Prodelec	Francia	1930	1984	134 654
S.A. Cros	Spagna	1955	1984	29 012
Monsanto	U.K.	1954	1977	66 542
Caffaro	Italia	1958	1983	31 092
Chemko	Cecoslovacchia	1959	1984	21 482
Orgsteklo	USSR	1939	1990	141 800
Orgsintez	USSR	1972	1993	32 000
Xi'an	Cina	1960	1979	8 000
Totale				1 324 131

1.2.1.4) Tossicità

La tossicità di questi composti cambia con il variare della struttura molecolare. I PCB che non presentano atomi di cloro in posizione orto sugli anelli aromatici, o che ne presentano solamente uno, sono caratterizzati da un ingombro sterico minimo il quale consente alla molecola di assumere una configurazione planare, più stabile. In questo modo la struttura diventa simile alla 2,3,7,8-TCDD, il congenere più tossico delle policlorodibenzodiossine, e i PCB acquistano la capacità di interagire con gli stessi recettori. Questo gruppo di policlorobifenili è chiamata dioxin-like, cioè diossina-simili.

La pericolosità è dovuta all'interazione con il recettore Ah (o recettore degli idrocarburi aromatici), il quale stimola nel fegato e in altri organi l'induzione di ossidasi a funzione mista (MFO) dipendenti dai citocromi P-450 e P-448, i quali normalmente disattivano i composti tossici rendendoli più solubili e quindi facilitandone l'escrezione. In questo caso, però, i metaboliti derivanti da questo processo possono essere più tossici dei PCB stessi, a seconda del genere di molecola e del tipo di tessuto o di organismo (Connel, 1997; Focardi e Franchi, 1990). I congeneri che invece presentano due o più atomi di cloro in posizione orto non possono essere coplanari e mostrano una minore lipofilità e una ridotta nocività. La struttura tipo di non-orto e orto PCB è illustrata in Figura 1.2.2.

La tossicità delle miscele di PCB può dunque essere strettamente correlata alla presenza di congeneri non-orto e mono-orto clorurati (Connel, 1997; De Boer et al., 1993).

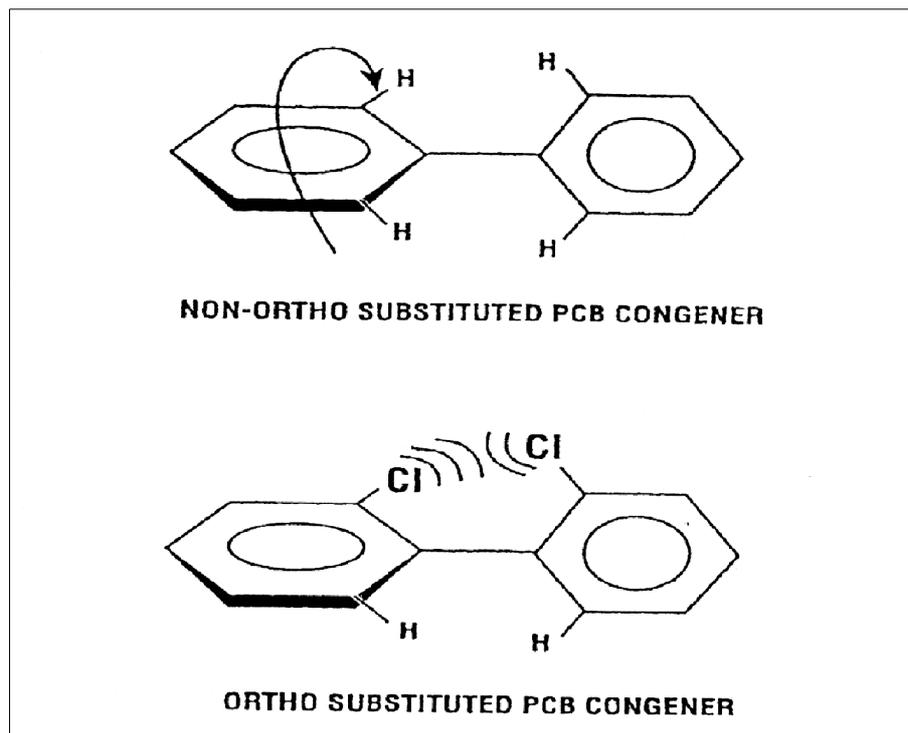


Figura 1.2.2: struttura tipo di non-orto e orto PCB

La pericolosità dei PCB è nota da tempo in seguito a casi di esposizioni acute a tali composti che hanno provocato gravi disturbi negli esseri umani. Tra i danni di maggior rilievo vi sono: indebolimento del sistema immunitario, disfunzioni del sistema endocrino e riproduttivo, perdita di peso, disturbi visivi, neurologici, epatici e gastrointestinali, forti irritazioni cutanee in grado di lasciare permanenti cicatrici (cloracne e iperpigmentazione) (*Mhiri et Tandeau de Marsac, 1997; Erickson, 1997; USEPA, sito web*).

Malgrado questa serie di effetti bisogna considerare che i PCB, sebbene inquinanti ubiquitari, sono presenti a concentrazioni molto ridotte, per cui effetti di tossicità acuta si manifestano molto raramente. Si cerca quindi di studiare le conseguenze di una esposizione cronica, ma vi sono ancora delle controversie circa gli effetti che essa può provocare. È stato ormai accertato che in queste situazioni la cancerogenicità dei PCB è relativamente bassa, comportandosi come agenti cancerogeni promotori, piuttosto che come iniziatori (*WHO, 1993*).

Nel “Profilo Tossicologico sui PCB” del 1997 dell’Agency for Toxic Substances and Disease Registry (*ATSDR, 1997*) si afferma che: “Studi su lavoratori non danno abbastanza informazioni per determinare se i PCB causano il cancro negli esseri umani. I topi che ingeriscono certe miscele di PCB nella loro vita sviluppano il cancro nel fegato. Basandosi sul cancro negli animali, il Department of Health and Human Services (DHHS) ha stabilito che ci si può ragionevolmente aspettare che i PCB siano carcinogeni. L’International Agency for Research on Cancer ha stabilito che i PCB sono probabilmente carcinogenici per gli umani. L’EPA ha stabilito che i PCB sono probabili carcinogeni umani (*Erickson, 2001*)”.

(*Rizzato, tesi 2009*)

Per esprimere la tossicità di ciascun congenere si utilizza un Fattore di Tossicità Equivalente (TEF, Toxic equivalent factor) caratterizzato da una scala di valori da 0 a 1, assegnando 1 alla 2,3,7,8-TCDD, la diossina che si è dimostrata più tossica. La Tabella 1.2.4 riporta i TEF per i PCB dioxin-like, revisionati nel 2005 dall’Organizzazione Mondiale della Sanità (World Health Organization, WHO).

Tabella 1.2.4: TEF (Toxic equivalent factor) dei PCB dioxin-like (Van der Berg et al, 2005).

Congenere	TEF
Non orto PCB	
77	0,0001
81	0,0003
126	0,1
169	0,03
Mono-orto PCB	
105	0,00003
114	0,00003
118	0,00003
123	0,00003
156	0,00003
157	0,00003
167	0,00003
189	0,00003

Per stimare il grado di tossicità di una miscela, si usa la Tossicità Equivalente (TEQ, Toxic equivalent), ottenuta moltiplicando il TEF di ogni congenere per la sua concentrazione:

$$TEQ = \Sigma[(PCDDi * TEFi) + (PCDFi * TEFi) + (PCBi * TEFi)]$$

(dove i indica la sostanza i-esima)

1.2.1.5) Il PCB-11

Per completezza è bene fare un breve cenno al congenere PCB-11 (3,3'-diclorobifenile, Figura 1.2.2). Si tratta di un PCB non presente, o presente a concentrazioni molto basse, nelle miscele Aroclor (Rodenburg et al., 2010) e per questo motivo non è stato per lungo tempo ricercato in ambiente. Pochi dati sono disponibili in

letteratura riguardo a questo congenere e solo recentemente (Rodenburg *et al.*, 2010) è stata dimostrata la sua presenza in numerosi comparti ambientali quali acqua, aria e sedimenti, e in organismi.

In Figura 1.2.3 è rappresentata la formula di struttura del PCB-11.

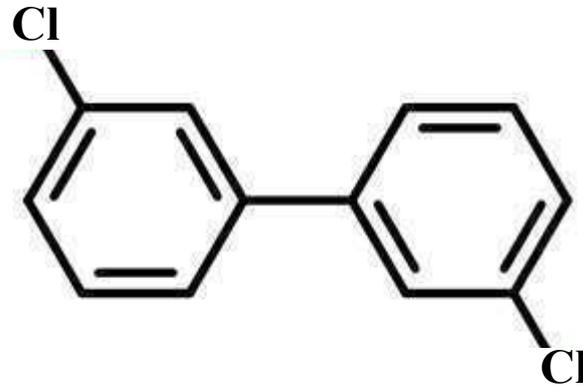


Figura 1.2.3: formula di struttura del PCB-11.

La particolarità del PCB-11 consiste nella sua origine: è stato dimostrato già negli anni settanta come la sintesi di particolari pigmenti diarilici (Figura 1.2.4) di colore giallo possa portare alla formazione di questo composto come sottoprodotto. Nel 2010 Rodenburg *et al.* presentarono un lavoro in cui per la prima volta venne dimostrato come l'utilizzo di questi pigmenti in beni di consumo quali giornali, riviste, cartone e carta da imballaggi, causi la dispersione in ambiente del PCB-11 anche a concentrazioni che possono destare preoccupazione.

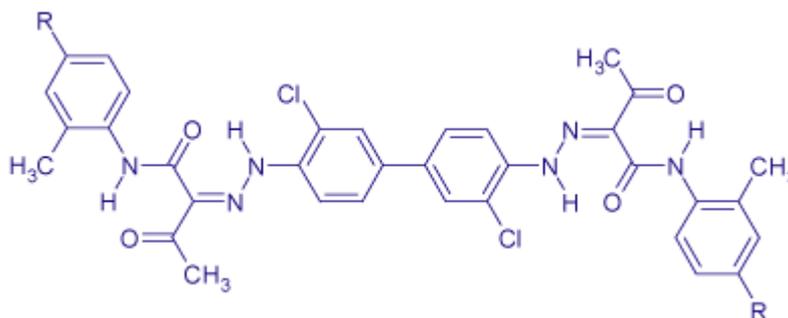


Figura 1.2.4: esempio di pigmento diarilico, "yellow 13". Si noti come al centro della struttura molecolare sia presente la molecola del PCB-11

1.2.1.6) I PCB oggi

Come già detto, i PCB furono intensivamente prodotti e utilizzati in molte parti del mondo e questo ne causò la diffusione in ogni comparto ambientale caratterizzandoli come inquinanti ubiquitari. In seguito, a partire dalla fine degli anni '70, vennero dismessi. Ciò nonostante permangono al giorno d'oggi validi motivi per continuare a monitorare la presenza di questi composti in ambiente.

Anzitutto in numerose aree portuali vengono tutt'ora ritrovati in concentrazioni talvolta molto elevate nei sedimenti e negli organismi (*Guerra et. Al, 2012; Piazza et al., 2009; Sommerfreund et al., 2009*). I sedimenti possono fungere da fonte secondaria di inquinamento compromettendo la qualità dell'acqua. Gran parte del litorale veneto qui esaminato è zona di balneazione e soggetta ad attività di pesca, ma essendo altresì interessata da una intensa navigazione è di fondamentale importanza verificare che le acque mantengano uno stato di qualità tale da non causare effetti avversi per la salute umana.

Lo studio qui presentato si propone il monitoraggio di una zona poco studiata e di cui non esistono molti dati in letteratura relativi agli inquinanti organici persistenti. Nonostante a volte si ritrovino in concentrazioni davvero minime, la raccolta di dati riguardanti i PCB può rivelarsi molto utile al fine di migliorare i modelli di dispersione di questi ultimi. Ad esempio, Sommerfreund et al. (2009), presentarono uno studio in cui svilupparono un modello basato sulla fugacità per ottaclorodibenzodiossine/furani, PCB-180, piombo e rame per la Laguna di Venezia. I risultati dimostrarono il ruolo chiave della circolazione delle masse d'acqua, unitamente agli scambi acqua-sedimento, nella mobilitazione degli inquinanti. Shen et al. (2012) hanno presentato uno studio effettuato sull'area portuale di Baltimora riguardante la realizzazione di un modello di trasporto per i PCB.

Malgrado i PCB siano solitamente ritenuti dei composti di origine esclusivamente antropica, recentemente sono stati ipotizzati meccanismi di formazione alternativi alla sintesi industriale. Tali ipotesi derivano dal ritrovamento in sedimenti risalenti al periodo pre-industriale di PCB in concentrazioni considerevoli. Ad esempio Rose et al. (2004) rilevarono concentrazioni anche nell'ordine di grandezza di 10 ng/g in sedimenti prelevati

in diversi siti nell'arcipelago delle Svalbard. Gli autori ipotizzarono che le concentrazioni trovate rappresentassero in effetti il livello pre-industriale di PCB. Ruiz-Fernández et al. (2012) rilevarono concentrazioni di PCB in sedimenti della Laguna di Las Matas (Messico) risalenti, secondo la datazione, ai primi del '900, periodo in cui ancora non venivano prodotti industrialmente i PCB. In uno studio meno recente, Pereira et al. (1980) ritrovarono diversi composti organici alogenati, tra cui i PCB, nelle ceneri vulcaniche del Monte St. Helens che eruttò nel 1980. Nel 1995, anche Kjeller et al. ritrovarono concentrazioni di qualche ng/g di PCB in sedimenti risalenti all'epoca antecedente alla loro fabbricazione. Tra le spiegazioni ipotizzate per questi ritrovamenti, rientrano ovviamente eventuali errori nelle metodiche di campionamento e analisi, processi di mobilitazione di PCB più solubili in acqua ed infiltrazioni di acqua interstiziale già contaminata da altri sedimenti; tuttavia negli studi sopra citati vennero escluse queste ipotesi in quanto non concordavano con gli altri dati rilevati. Si ipotizzò quindi che la pirolisi o la combustione di materiale vegetale e del carbonio organico contenuto nel suolo e nei sedimenti fosse la principale fonte di questi composti in natura; i PCB coplanari potrebbero infatti formarsi, in particolari condizioni, a partire dal particolato organico (*Boers et al. 1993; Schoonenboom et al. 1993*).

In alcuni casi è stato ipotizzato che la sintesi di PCB possa accidentalmente avvenire anche in impianti di incenerimento che utilizzano come combustibile materiale vegetale e rifiuti di vario genere (urbani, ospedalieri) (*Boers et al., 1993; Schoonenboom et al., 1993; Pandelova et al., 2009*).

L'interesse internazionale per questi composti rimane quindi alto; ad esempio in occasione del congresso internazionale “*Dioxin 2012*” (International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants), una buona parte dei lavori presentati riguardava i PCB.

1.2.2) I polibromodifenileteri

1.2.2.1) Struttura e nomenclatura

I polibromodifenileteri (PBDE) sono composti aromatici alogenati di formula generale $C_{12}H_{10-n}Br_nO$, di origine industriale e utilizzati per vari scopi commerciali. Il processo produttivo è basato sulla bromurazione del difeniletere in presenza di un catalizzatore come $AlCl_3$ (Alaee et al., 2003).

Analogamente al cloro nei PCB, questi composti possono contenere fino a 10 atomi di bromo portando alla formazione di 209 possibili congeneri teorici. Anche la nomenclatura utilizzata è simile a quella utilizzata per i policlorobifenili, rifacendosi a quella proposta da Ballschmiter e Zell (1980) con la numerazione crescente dei congeneri da 1 a 209 a partire dai monobromurati. (WHO, 1993)

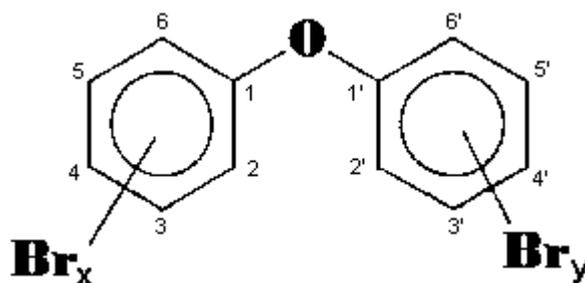


Figura 1.2.5: formula di struttura generale dei PBDE.

1.2.2.2) Caratteristiche chimico-fisiche

Analogamente ai PCB i PBDE sono composti molto stabili con temperature di ebollizione che variano tra 310 e 425 °C (WHO, 1993) e bassi valori di tensione di vapore (da 3,85 a 13,3 Pa a 20-25°C) che decrescono con l'aumentare degli atomi di bromo e risultano mediamente più bassi in confronto ai composti clorurati con volume molare simile, anche se a parità di massa molecolare i PBDE risultano essere più volatili (Wong et al., 2001; de Wit, 2002). Possiedono una forte lipofilicità con una solubilità in acqua estremamente bassa che diminuisce con l'aumentare del grado di bromurazione; si tratta dunque di composti persistenti e in grado di dare bioaccumulo (Rahman et al., 2001).

I valori del coefficiente di ripartizione *n*-ottanolo/acqua ($\log K_{ow}$) vanno da 4,28 a 9,9 (*WHO, 1993*).

La presenza in ambiente di Polibromodifenileteri è nota ormai da tempo; già nel 1981 Östen Andersson e Gun Blomkvist riscontrarono la presenza di questi composti nei pesci del fiume Viskan in Svezia. Come scrissero, prima di allora i PBDE vennero individuati in campioni ambientali solamente due volte e sempre vicino ad impianti dove si producevano o se ne faceva uso. Nel caso dei pesci, invece la fonte dell'inquinamento non era nota (*Andersson and Blomkvist, 1981*). Da allora si sono ritrovati in ogni comparto ambientale, biotico e abiotico, in ecosistemi acquatici e terrestri (*de Wit, 2002*), fino a diventare oggi un problema di inquinamento globale essendo state trovate anche in aree remote ed isolate come alcuni laghi svedesi e zone di mare aperto (*Ricklund et al. 2010*).

1.2.2.3) Fonti e utilizzi

I PBDE, insieme ad altri composti, fanno parte di un gruppo di sostanze denominate ritardanti di fiamma bromurati (Brominated flame retardants, BFRs) e diffusamente utilizzati fin dagli anni '70 in numerosi prodotti come plastiche, tessuti, circuiti elettronici ed altri materiali. In particolare i PBDE sono presenti in molti polimeri come additivi e non sono dunque legati chimicamente a questi, aumentando notevolmente le possibilità di rilascio in ambiente. (*Alaee et al, 2003; de Wit, 2002*)

Analogamente ai PCB, questi composti sono stati immessi in commercio sotto forma di miscele commerciali. Le tre principali sono:

- Miscela Penta-BDE: costituite da tetrabromodifeniletere (24-38%), pentabromodifenileteri (50-60%) e esabromodifenileteri (4-8%). Si presentano come liquidi viscosi e si ritrovano soprattutto in stoffe, schiume e resine;
- Miscela Otta-BDE: composte da esabromodifenileteri (10-12%), eptabromodifenileteri (44%), ottabromodifenileteri (31-35%), nonabromodifenileteri (10-11%) e decabromodifeniletere (<1%). Hanno l'aspetto di polveri bianche e sono presenti soprattutto nelle resine ABS (copolimeri Acrilnitrile Butadiene Stirene);

- Miscele Deca-BDE: nonabromodifenileteri (<3%) e decabromodifeniletere (>97%). Anch'esse si presentano come polveri bianche e si ritrovano in vari tipi di polimeri inclusi policarbonati, resine di poliesteri, poliolefine, ABS, poliammide, cloruro di polivinile e gomma; è diffuso inoltre in molti apparecchi elettronici come televisori e computer;

(Birnbaum and Staskal, 2004; Alae et al., 2003)

La produzione annua mondiale nel 1990 delle miscele venne stimata in 4000 tonnellate per la Penta-BDE, 6000 per la Otta-BDE, e 30000 per la Deca-BDE (*Arias, 1992*). Il decabromodifeniletere risulta dunque essere il congenere maggiormente prodotto a livello mondiale. Si veda in seguito il motivo di questa scelta produttiva.

In Tabella 1.2.5 sono riassunti alcuni dati riguardanti le quantità prodotte di BFR in diversi anni.

Tabella 1.2.5: alcuni dati di produzione di BFR in diversi anni. Dati espressi in migliaia di tonnellate (Alae et al., 2003).

	1989	1994	1999
Europa	28	32,5	30,9
Asia	28,7	38,5	113,9
U.S.A.	50,0	65	58,7
Totale	106,7	136	203,5

Vi è inoltre una notevole differenza sulle quantità utilizzate in Europa rispetto a quelle impiegate negli Stati Uniti: nel 2001, 7100 tonnellate di miscela Penta-BDE furono utilizzate in Nord America, contro le 150 in Europa (*Athanasios and Costantini, 2012*). Una tale differenza è dovuta anche alle norme antincendio particolarmente restrittive negli Stati Uniti.

1.2.2.4) Tossicità

Per quanto concerne la tossicità dei PBDE, alcuni studi hanno suggerito che questi composti potrebbero avere un impatto sui livelli di ormoni tiroidei e sulla morfologia di alcuni organi quali tiroide, fegato e reni. Mostrerebbero poi effetti sul comportamento, sullo sviluppo neurologico, sull'apparato riproduttivo, nonché una certa tossicità fetale e teratogenicità. Tuttavia, le informazioni sui meccanismi attraverso i quali eserciterebbero la loro tossicità e sui livelli di quest'ultima, sono ancora limitate. (*Domingo, 2012*)

Secondo studi recenti condotti su popolazione non esposta per ragioni professionali ai PBDE, sembrerebbe che l'esposizione umana avvenga principalmente attraverso una combinazione di dieta (come per il PBDE-47, di cui possono essere fonti importanti il consumo di pesce e il latte materno) e inalazione di polveri e aria negli ambienti chiusi (inquinamento indoor). Il contributo di questi percorsi varia sostanzialmente da un composto all'altro e tra individui e popolazioni nazionali. (*Domingo, 2012; Frederiksen et al., 2009; Sjödin et al., 2003*)

Alcune ricerche confermano la tossicità, la persistenza e la capacità di bioaccumulo per i congeneri PBDE-47 e PBDE-99 (*Gouin and Harner, 2003; Palm et al., 2002*). Negli ultimi anni, dunque, la produzione e l'utilizzo della miscela Penta-BDE, di cui i sopra citati congeneri sono i principali componenti, sono stati sottoposti a restrizioni e regolamentazioni in gran parte del mondo. In conseguenza di ciò, la miscela Deca-BDE, il cui principale costituente è il PBDE-209 (decabromodifenil etero), ha conosciuto un incremento notevole nella produzione.

Il PBDE-209 ha caratteristiche che si discostano da quelle degli altri PBDE dato l'alto livello di bromurazione e la diversa configurazione tridimensionale che ciò comporta. In questo caso infatti, a causa delle posizioni orto (2,2' e 6,6') dei sostituenti bromo che creano ingombro sterico, la molecola non assume configurazione planare. Per i PCB si è visto che questo è di fondamentale importanza per la tossicità; per i PBDE non è però chiaro se la somiglianza strutturale con altri idrocarburi aromatici alogenati altamente nocivi possa determinare effetti simili come ad esempio l'attività dioxin-like.

Vi sono comunque delle similarità nel modo in cui PCB e PBDE esercitano la loro

tossicità: per esempio sia la miscela commerciale Bromkal 70-5 DE (costituita da penta- e tetra-BDE), che la miscela PCB Aroclor 1254, causano una induzione del citocromo P-450 (Hanberg et al., 1991; von Meyerinck et al., 1990).

Vi sono inoltre numerosi studi che dimostrano come la miscela Deca-BDE presenti caratteristiche di tossicità e bioaccumulo molto inferiori alle altre (Darnerud et al., 2001; Hardy, 2002). Bisogna però considerare che il PBDE-209 tende, in particolari condizioni ambientali (alte temperature, luce, etc.), a perdere alcuni sostituenti bromo portando alla formazione di altri congeneri più tossici quali PBDE-47, PBDE-99, PBDE-100. (Hardy et al., 2002; Darnerud et al., 2001; Gerecke et al., 2008)

Un altro pericolo per la salute derivante dall'utilizzo di PBDE, riguarda la possibilità che si formino, in particolari condizioni quali temperature elevate dovute alla combustione, polibromodibenzodiossine (PBDD) e polibromodibenzofurani (PBDF) a partire da questi composti (WHO, 1993). La via attraverso la quale avverrebbe questo processo è schematizzata in Figura 1.2.6.

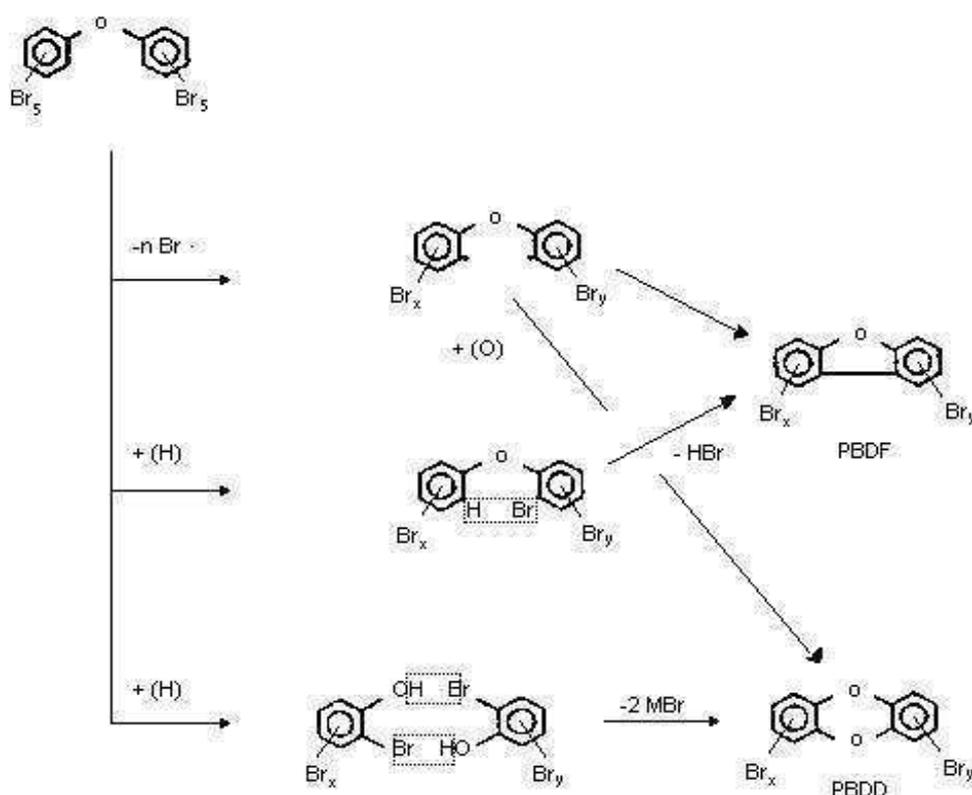


Figura 1.2.6: Possibile meccanismo di formazione di PBDF e PBDD a partire dal Deca-BDE (WHO, 1993).

1.2.3) Gli idrocarburi policiclici aromatici

1.2.3.1) Struttura e nomenclatura

Gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA; in inglese polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) sono un'importante classe di composti organici formati da due o più anelli benzenici condensati. Il congenere più semplice è il naftalene, di formula bruta $C_{10}H_8$, costituito da due anelli aromatici. A seconda della disposizione lineare o ramificata danno origine a diversi isomeri; aumentando il numero di anelli condensati aumenta anche il numero di isomeri possibili, tuttavia il rapporto tra quelli oggi conosciuti e quelli teoricamente possibili diminuisce (*Zander, 1980*). Gli IPA si possono classificare in alternanti e non alternanti. I primi hanno una densità elettronica equamente distribuita, mentre i secondi hanno una densità elettronica distribuita in modo molto differente tra una porzione di molecola e un'altra (*ATSDR, 1995*). Questa differenza determina un comportamento diverso a livello metabolico e sembra avere significato in ambito tossicologico (*ATSDR, 1995*).

Per i composti aromatici di base, come naftalene, antracene e crisene, la nomenclatura IUPAC utilizza dei nomi comuni mentre per composti più complessi si procede in questo modo:

- si individua la struttura di base con più anelli possibile e i componenti attaccati a essa più semplici possibili;
- si numerano progressivamente gli atomi di carbonio della struttura di base in senso orario a partire da quello non condiviso situato sull'anello più in alto a destra;
- si contrassegnano con lettere minuscole i lati non condivisi degli anelli a partire da quello tra gli atomi di carbonio 1 e 2;
- si attribuiscono così i nomi convenzionati scegliendo i numeri più bassi.

(Cella, tesi 2011)

1.2.3.2) Caratteristiche chimico-fisiche

Le molecole contenenti più di cinque anelli benzenici sono caratterizzate da temperature di condensazione relativamente alte e si trovano adsorbite nella fase particolata. I composti formati da 2 o 3 anelli aromatici sono invece più abbondanti nella fase gassosa, e possono pertanto essere trasportati e accumulati anche nelle regioni polari.

Alcuni caratteristiche chimico-fisiche degli IPA sono riassunte in Tabella 1.2.6.

Tabella 1.2.6: caratteristiche chimico fisiche di alcuni IPA, (ATSDR 1995).

PAH	Chemical structure	Chemical formula	Molecular weight (g/Mol)	Vapor pressure (Pa)	Aqueous solubility (mg/L)	Log K _{ow}
Naphthalene		C ₁₂ H ₁₂	128.12	–	–	–
Acenaphthylene		C ₁₂ H ₈	152.20	3.87	3.93	4.07
Fluorene		C ₁₃ H ₁₀	166.2	4.27×10 ⁻²	1.68–1.98	4.18
Acenaphthene		C ₁₂ H ₁₀	154.21	5.96×10 ⁻¹	1.93	3.98
Phenanthrene		C ₁₄ H ₁₀	178.2	9.07×10 ⁻²	1.20	4.45
Anthracene		C ₁₄ H ₁₀	178.2	2.27×10 ⁻³	0.076	4.45
Fluoranthene		C ₁₆ H ₁₀	202.26	6.67×10 ⁻⁴	0.20–0.26	4.90
Pyrene		C ₁₆ H ₁₀	202.3	3.33×10 ⁻⁴	0.077	4.88
Benzo(a)anthracene		C ₁₈ H ₁₂	228.29	2.93×10 ⁻⁶	0.01	5.61
Chrysene		C ₁₈ H ₁₂	228.3	8.40×10 ⁻⁵	2.8×10 ⁻³	5.16
Benzo(k)fluoranthene		C ₂₀ H ₁₂	252.3	8.79×10 ⁻⁹	7.6×10 ⁻⁴	6.06
Benzo(b)fluoranthene		C ₂₀ H ₁₂	252.3	6.67×10 ⁻⁵	0.0012	6.04
Benzo(a)pyrene		C ₂₀ H ₁₂	252.3	7.47×10 ⁻⁷	2.3×10 ⁻³	6.06
Dibenzo(ah)anthracene		C ₂₂ H ₁₄	278.35	1.33×10 ⁻⁸	5.0×10 ⁻⁴	6.84
Indeno(123-cd)pyrene		C ₂₂ H ₁₂	276.3	1.33×10 ⁻⁹ – 1.33×10 ⁻⁴	0.062	6.58
Benzo(ghi)perylene		C ₂₂ H ₁₂	276.34	1.37×10 ⁻⁸	2.6×10 ⁻⁴	6.50

1.2.3.3) Fonti e utilizzi

Gli IPA sono composti estremamente diffusi in ambiente e generati da un grande numero di processi antropici e naturali. Le concentrazioni in atmosfera esplorano range molto ampi, in relazione anche ai fenomeni di trasporto, deposizione e trasformazione chimica. La distribuzione di fase è legata alle caratteristiche chimico-fisiche, alla temperatura, all'umidità, alle precipitazioni, alla composizione delle particelle presenti in atmosfera.

Esistono due meccanismi principali che portano alla formazione di IPA: piro-sintesi e la pirolisi. La prima riguarda gli idrocarburi a corta catena i quali possono formare IPA quando la temperatura supera i 500°C; in queste condizioni i legami C-C e C-H si rompono causando la formazione di radicali liberi, in grado di ricombinarsi e condensare velocemente formando strutture aromatiche, resistenti alla degradazione termica. La pirolisi è invece un processo di formazione di IPA che avviene quando gli alcani pesanti, presenti nei combustibili e nel materiale vegetale, subiscono cracking termico.

La presenza nei vari comparti ambientali deriva soprattutto dalla combustione incompleta e dalla pirolisi di combustibili fossili o legna, oltre che dal rilascio accidentale di prodotti petroliferi e dalla diagenesi di materiale organico in sedimenti anossici. Si possono quindi distinguere tre principali fonti di IPA:

1. Petrogenica: derivano dagli idrocarburi del petrolio e la loro presenza può essere attribuita a fenomeni di sversamento. Questi IPA sono caratterizzati da congeneri alchilati e a basso peso molecolare (*Lake et al., 1979; Laflamme and Hites, 1978*);
2. Diagenetica: legati ai fenomeni di formazione del sedimento (*Venkatesan, 1988*);
3. Pirogenica: derivano da fenomeni generici di combustione che possono includere quella di petrolio, legno, carbone ed erba. Sono caratterizzati da congeneri a più alto peso molecolare (*Dickhut et al., 2000*);

Si trovano anche nei bitumi, nel petrolio grezzo e nell'asfalto e malgrado la sintesi di questi composti sia condotta quasi esclusivamente a scopi di ricerca, alcuni IPA vengono utilizzati nella produzione di pitture, plastiche, pesticidi e alcuni farmaci. Allo stato puro si presentano come solidi incolori o lievemente gialli (*EPA, 2008*).

Per identificare la possibile origine degli IPA ritrovati nei vari comparti ambientali, è

possibile fare riferimento a dei rapporti di concentrazione tra alcuni congeneri, chiamati rapporti diagnostici. Alcuni idrocarburi policiclici aromatici, infatti, possono dare indicazioni riguardo ai processi che hanno portato il rilascio degli inquinanti in ambiente. Questi IPA vengono indicati col nome di marcatori di origine, traccianti, o firme (*Zhang et al., 2005*). Il metodo consiste nel calcolo del rapporto quantitativo di una coppia di traccianti; il valore dato sarà associato quindi ad una probabile sorgente di inquinamento. Ad esempio durante la combustione del legno si forma una miscela di IPA a basso contenuto di coronene (sei anelli benzenici ortofusi) rispetto al benzo(a)pirene, mentre dalla combustione di gasolio e petrolio si originano miscele con più alte concentrazioni di benzo(ghi)perilene e coronene, sempre in relazione al benzo(a)pirene (*Stenberg et al., 1979*).

L'utilizzo di rapporti diagnostici è basato sull'assunzione che i congeneri in esame abbiano subito gli stessi meccanismi di trasporto dalla fonte di partenza al corpo recettore. Ovviamente ciò non è sempre valido dato che le proprietà chimico-fisiche dei vari congeneri non sono mai identiche; i rapporti diagnostici si calcolano quindi utilizzando congeneri con peso molecolare simile in modo da ridurre al minimo l'influenza di alcune proprietà come la solubilità in acqua, l'affinità al carbonio organico e la volatilità. (*Zhang et al., 2005*). Nonostante questa accortezza, l'uso di rapporti diagnostici per la determinazione dell'origine dell'inquinamento può portare a conclusioni fuorvianti data l'esistenza di alcuni fattori interferenti. Gli idrocarburi policiclici aromatici reagiscono infatti con altre specie chimiche come l'ozono o altri ossidi di azoto presenti nell'atmosfera (*Robinson et al., 2006 a,b*). Si ricordi infine che in questo lavoro l'ambiente studiato è l'alto adriatico, soggetto a notevole mescolamento e con una diversità enorme nelle fonti; si pensi alle foci dei fiumi e alla laguna di Venezia, ma anche ai vicini centri abitati con le varie emissioni dai motori degli autoveicoli a quelle degli impianti di riscaldamento nella stagione fredda (che dall'atmosfera si depositano nei corpi idrici), senza infine dimenticare il notevole traffico marittimo, sia privato che commerciale.

1.2.3.4) Tossicità

L' Agenzia del Registro delle Sostanze Tossiche e delle Malattie (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, ATSDR) degli Stati Uniti ha inserito 17 IPA nell'elenco delle sostanze prioritarie. Analogamente alle altre sostanze presenti nella lista, questi IPA sono stati selezionati in base alle caratteristiche di:

1. Tossicità;
2. Potenziale esposizione umana;
3. Frequenza con cui si ritrovano nei siti NPL;
4. Informazioni disponibili.

La lista in questione comprende:

- acenaftene;
- acenaftilene;
- antracene;
- benzo[a]antracene;
- benzo[a]pirene;
- benzo[e]pirene;
- benzo[b]fluorantene;
- benzo[j]fluorantene;
- benzo[g,h,i]perilene;
- benzo[k]fluorantene;
- crisene;
- dibenzo[a,h]antracene;
- fluorantene;
- fluoreneindeno[1,2,3-c,d]pirene;
- fenantrene;
- pirene.

Nel documento “*TOXICOLOGICAL PROFILE FOR POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS*”, l'ATSDR, servendosi di una vasta letteratura, ha redatto un accurato rapporto sugli effetti tossici di questi IPA. In particolare i test in vivo evidenziano effetti cancerogeni per inalazione, ingestione o contatto epidermico prolungato, per i congeneri benz[a]antracene, benzo[a]pirene, benzo[b]fluorantene, benzo[j]fluorantene, crisene, dibenz[a,h]antracene e indeno[1,2,3-c,d]pirene. Studi su persone esposte a miscele contenenti IPA dimostrano che un'esposizione attraverso inalazione o contatto epidermico per lungo periodo può causare cancro.

Studi su animali hanno dimostrato l'esistenza di altri effetti tossici come: difficoltà riproduttive, perdita di peso corporeo, danni a livello cutaneo, ai fluidi corporei e al sistema immunitario. Alcuni di questi effetti possono manifestarsi anche sulle persone.

È importante rilevare che l'Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro (International Agency for Research on Cancer, IARC) definisce come probabili cancerogeni umani il benz[a]antracene e il benzo[a]pirene, e come possibili cancerogeni umani i congeneri: benzo[b]fluorantene, benzo[j]fluorantene, benzo[k]fluorantene, e indeno[1,2,3-c,d]pirene. Antracene, benzo[g,h,i]perilene, benzo[e]pirene, crisene, fluorantene, fluorene, fenantrene, e pirene non sono invece classificabili come tali.

L'azione cancerogena degli IPA è legata alle modalità con cui questi composti vengono metabolizzati dall'organismo: in particolare l'azione dell'ossidasi a funzione mista, un enzima dipendente dal citocromo P-450, porta alla formazione di la formazione di diversi metaboliti, alcuni dei quali sono in grado di danneggiare il DNA. La struttura della molecola è determinante per questo tipo di attività; infatti i composti che contengono la cosiddetta "regione recesso" (*bay region*) (Figura 1.2.7), hanno il potenziale cancerogeno maggiore in quanto il diolo epossido risultante dal processo metabolico, è in grado di legarsi al DNA provocando effetti cancerogeni. Gli altri IPA presentano invece un limitato potenziale cancerogeno. La regione recesso è presente in particolare nei congeneri: benzo[a]pirene, benzo[a]antracene, crisene, dibenzo[a,h]antracene, benzo[b]fluorantene, benzo[i]fluorantene, benzo[k]fluorantene e indeno[1,2,3-c,d]pirene. (ATSDR, 1995)

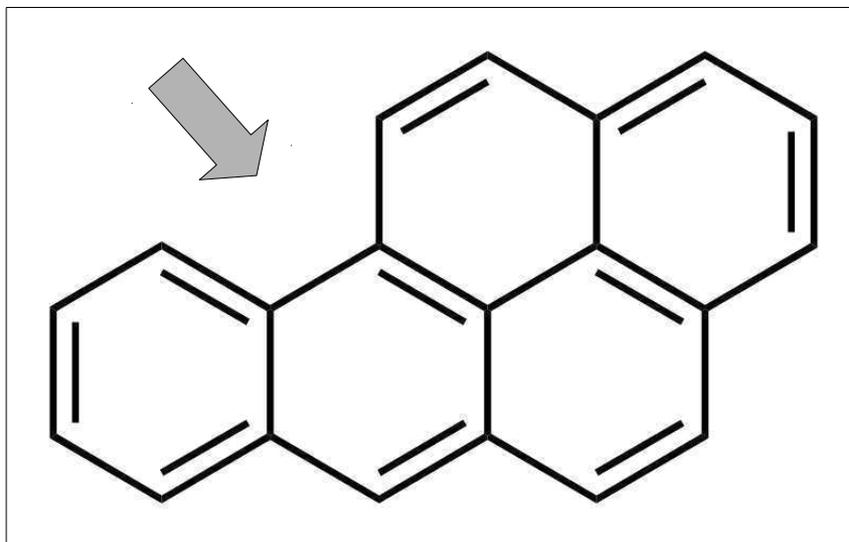


Figura 1.2.7: struttura del Benzo[a]pirene. La freccia indica la regione recesso.

Nella lista di sostanze prioritarie redatta dall'EPA gli IPA compaiono sia come gruppo (compresi alcuni derivati) che come sostanze individuali. In particolare sono elencati singolarmente: Acenaftene, Acenaftilene, Antracene, Benzo(g,h,i)perilene, Fluorene, Fenantrene, Pirene.

1.2.4) I POPs nella matrice acquosa.

Come già evidenziato, tutti questi inquinanti condividono una forte lipofilità, che dovrebbe impedire loro di diffondersi in modo significativo nel comparto acquatico. In particolare, i POPs si adsorbono efficacemente sul carbonio organico, immobilizzandosi di fatto in sedimenti e suoli. Tuttavia si possono ritrovare in notevoli quantità (in particolare gli IPA, per i quali le fonti sono più numerose) anche in fase acquosa. Questa apparente contraddizione si spiega con la presenza nei corpi idrici di una fase particolata in sospensione, alla quale le molecole lipofile si adsorbono tenacemente, e di una fase organica disciolta (Dissolved Organic Matter, DOM) che aumenta notevolmente la solubilità degli inquinanti organici.

Data la tendenza, comune a tutti i POPs, al bioaccumulo lungo la catena alimentare, anche piccole concentrazioni (in questo caso come si vedrà nell'ordine dei picogrammi su litro) possono diventare pericolose per l'uomo e per gli animali.

1.2.4.1) Metodi di estrazione dalla matrice acquosa

Oltre all'estrazione liquido-liquido sviluppata internamente al laboratorio e spiegata in dettaglio più avanti, si ritiene opportuno illustrare brevemente alcune tecniche alternative per estrarre gli inquinanti organici dalla matrice acquosa.

- Estrazione liquido-liquido (LLE, Liquid-Liquid Extraction). Consiste nell'utilizzo di imbuti separatori. Tecnica "classica" largamente impiegata che non richiede particolari strumenti ma consuma notevoli quantità di solventi.
- Microestrazione in fase liquida (LPME, Liquid-Phase MicroExtraction). Si tratta di una tecnica LLE in cui l'utilizzo di solvente è ridotto ad alcuni μL in luogo alle centinaia di mL solitamente richieste dalla LLE (*Sarafraz-Yazdi e Amiri, 2010*). Con questo nome sono indicate diverse tipologie di tecniche di estrazione e preconcentrazione facenti uso di diversi apparati.
- Estrazione in fase solida (SPE, Solid Phase Extraction). Questa metodologia ha conosciuto negli ultimi anni un notevole sviluppo con molti miglioramenti nei formati, nelle automazioni e con l'introduzione di nuovi materiali. Uno dei motivi

che spinse a sviluppare questa tecnica fu la richiesta di diminuire l'uso di solventi organici nei laboratori per ridurre i rifiuti da smaltire e per la salvaguardia della salute del personale (*Hennion, 1999*). Il componente principale di questo sistema è il materiale adsorbente e molti gruppi di ricerca hanno studiato e sviluppato diversi materiali: matrici adsorbenti a base di silice, nanotubi in carbonio, microsfele di ossidi di vari metalli, polimeri a stampo molecolare (*Jing et al., 2010*). Esistono diversi formati disponibili e i più utilizzati sono quelli a siringa e quelli a cartuccia, con materiale di riempimento del diametro compreso tra 40 e 60 μm . Tra i vantaggi rispetto alla LLE, rientrano la possibilità di operare in-situ e di unire gli step di estrazione e purificazione in un unico passaggio a patto che il materiale adsorbente sia adeguato (selettivo). La metodica richiede inoltre minor tempo operativo e quantità molto basse di solvente. (*Hennion, 1999*)

- Estrazione mediante ancorotta magnetica adsorbente (SBSE, Stir bar sorptive extraction). Tecnica basata sull'adsorbimento di composti apolari presenti in acqua su di una ancorotta magnetica rivestita di polidimetilsilossano (PDMS). Questa viene posta all'interno del campione e dopo un certo periodo di agitazione, viene tolta, sciacquata, asciugata e posta in un apposito iniettore PTV (Programmable Temperature Vaporization). Qui i composti vengono desorbiti termicamente dal rivestimento e analizzati mediante gascromatografia abbinata a spettrometria di massa (*Pérez-Carrera et al., 2007; Prieto et al., 2007*). Vantaggi: si possono estrarre piccoli volumi di campione e presenta, rispetto alla SPME, un limite di rilevabilità più basso, maggiori recuperi e una più alta riproducibilità (*Pérez-Carrera et al., 2007*). Con questa tecnica non è però possibile effettuare più di una iniezione in gascromatografo.

1.2.5) Dati pregressi

Al fine di poter meglio valutare ed interpretare i dati ottenuti in questo lavoro, si ritiene sia utile confrontarli con precedenti studi presenti in letteratura, con particolare attenzione ai dati relativi al mar Mediterraneo e in particolare al Nord Adriatico. Si ricordi comunque che il confronto è puramente indicativo, in quanto si tratta di dati ottenuti con metodologie anche molto diverse da quella utilizzata in questo studio.

Nonostante l'inquinamento chimico in ambiente marino rappresenti un pericolo per la vita acquatica nonché per la salute umana, l'impatto dei microcontaminanti organici in questo comparto non è ancora molto studiato (*Sánchez-Avila et al., 2012*).

Per quanto concerne i PCB, il monitoraggio delle concentrazioni di questi composti nell'area del Mediterraneo iniziò già negli anni '70, ma era focalizzato soprattutto sull'analisi di sedimenti e organismi marini (*Tolosa et al., 1997; Picer, 2000*). In letteratura si ritrovano dunque un numero limitato di dati riguardanti le analisi di matrici acquose provenienti dal mar Mediterraneo e in particolare dall'Adriatico (*Tolosa et al., 1997; Picer, 2000*) e dalla laguna di Venezia (*Moret et al., 2005*).

Sánchez-Avila et al. (2012) in seguito a un esteso studio lungo la costa spagnola, riportarono i dati di diversi campioni di acqua prelevati lungo il litorale in corrispondenza di punti di interesse quali le foci dei fiumi, i porti e le grandi municipalità. Vennero ricercati 16 congeneri di IPA, 6 PBDE (congeneri 28, 47, 99, 100, 153, 154) e 7 PCB (congeneri 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180) oltre ad altri inquinanti organici.

Gli IPA furono rilevati in 39 campioni di acqua marina a concentrazioni variabili per i singoli congeneri tra 0,7 e 65 ng/L mentre le somme variavano tra 0,9 e 178 ng/L.

I PCB furono ritrovati in 22 campioni di acqua con concentrazioni per i singoli congeneri variabili tra 0,1 e 30 ng/L. Tra i congeneri ricercati non venne individuato il PCB 180. La sommatoria variava da 0,8 a 30 ng/L.

I PBDE sono stati ritrovati in un solo campione di acqua prelevato al porto di Barcellona con una concentrazione totale (PBDE-28 + PBDE-47) di 23 ng/L.

Prieto et al., 2007, segnalano, sulle coste dei Paesi Baschi, concentrazioni totali di IPA variabili tra 215 e 246 ng/L, di PCB tra 3884 e 4314 ng/L e di PBDE tra 92 e 106 ng/L.

Pérez-Carrera et al. (2007), riportano concentrazioni di IPA nella baia di Cadice variabili tra i 476 e i 1939 ng/L.

Concentrazioni di IPA comprese tra 113 e 459 ng/L vengono invece segnalate in acque greche (*Valavanidis et al., 2008*).

Picer (2000) presentò una *review* sulla presenza nel mediterraneo di DDT e PCB. In Tabella 1.2.7 vi è un estratto dei dati relativi ai PCB in campioni di acqua marina prelevati in Adriatico.

Tabella 1.2.7: alcuni livelli di concentrazione di PCB in Adriatico; Picer, 2000.

Tipo di matrice	Concentrazione media ng/L	Concentrazione minima ng/L	Concentrazione massima ng/L
Acqua marina	4,1	Non rilevabile	17
Fase particolata	3,3	0,7	9,1
Fase disciolta	2,0	-	-

Nel 1991, Bouloubassi e Saliot proposero uno studio riguardante gli IPA presenti nelle fasi disciolte e particolate in campioni d'acqua prelevati sul delta del fiume Rodano (*Rhone*) in due stagioni diverse (gennaio e giugno 1987). Le concentrazioni totali sul materiale particolato variavano da 19 a 4,4 ng/L in gennaio e da 14 a 1,1 ng/L in giugno, mentre per la fase disciolta le concentrazioni ritrovate erano comprese tra 50 e 19 ng/L in gennaio e tra 31 e 4,3 ng/L in giugno. In generale si notò un incremento di un fattore 2 delle concentrazioni nei campioni raccolti in inverno; le cause furono attribuite alla maggiore ricorrenza di processi di combustione durante il periodo invernale, e al maggior carico d'acqua del fiume nel periodo primaverile che portò dunque ad una diluizione generale dell'inquinamento. (*Bouloubassi e Saliot, 1991*)

Un altro studio relativo alla Baia di Rijeka (Fiume, Croazia) (*Picer e Picer, 1992*) venne condotto su vari tipi di campioni tra cui acqua di mare. I dati relativi ai PCB analizzati nei 33 campioni di acqua (prelevati dal 1976 al 1987) mostravano concentrazioni massime di 17 ng/L e valori minimi inferiori ai limiti di rivelabilità del metodo (<0,1 ng/L); il valore medio era di 4,2 ng/L.

Sempre per confronto si riportano alcuni dati relativi a sistemi lagunari del Mediterraneo.

Nel 2005, Moret et al. presentarono uno studio relativo alle concentrazioni di PCB nelle acque superficiali della Laguna di Venezia, confrontando poi di dati con quelli presenti allora in letteratura riguardanti l'Adriatico. Le concentrazioni totali di PCB nelle acque presentavano un notevole variabilità, con un massimo di 1868 pg/L ed un minimo di 355 pg/L. Dal confronto fatto con altri dati in Adriatico, risultava che in genere le concentrazioni nella Laguna di Venezia erano inferiori a quelle ritrovate in altri punti.

Un recente studio (*Castro-Jiménez et al., 2008*) condotto sulle acque della laguna francese di Thau, riportò concentrazioni totali di PCB (intese come somma dei congeneri 28, 52, 101, 118, 153, 138, 180) che variavano da un minimo di 138 pg/L ad un massimo di 708 pg/L. Nel medesimo studio si confrontarono i dati ottenuti con quelli di altre parti del mondo; in particolare concentrazioni dello stesso ordine di grandezza furono ritrovate nelle acque della Baia di San Diego, California (*Zeng et al., 2002*), e nel Lago Michigan (*Pearson et al., 1996*). Concentrazioni più alte furono invece trovate per gli stessi congeneri nella Baia di Daya in Cina meridionale (*Zhou et al., 2001*), mentre si riscontrarono livelli inferiori di concentrazioni in altri sistemi marini quali il Mar Nero e il Mar Baltico (*Bruhn and McLachlan, 2002; Maldonado and Bayona, 2002; Wodarg et al., 2004*).

1.3) LE TERRE RARE

Le terre rare (REE, *Rare Earth Elements*) sono classificate nella tavola periodica come un gruppo di 17 elementi chimici comprendenti scandio, ittrio e i Lantanoidi (15 elementi chimici che sulla tavola periodica si trovano fra il lantanio e il lutezio e che hanno numero atomico compreso fra 57 e 71). Il nome deriva dal fatto che la maggior parte di loro venne isolata per la prima volta tra il XVIII e il XIX secolo sotto forma di ossidi da minerali rari. Vennero identificate completamente solo nel XX secolo, quando nel 1945 venne isolato il promezio e nel 1953 venne raffinato il lutezio allo stato puro. Il commercio dei composti di questi elementi conobbe quindi una rapida ascesa solamente negli ultimi 50 anni. (*Castor and Hedric*)

Nonostante il nome, le REE non sono così rare in natura; ad esempio il Cerio (il più abbondante del gruppo) è presente nella crosta terrestre in maggiore quantità rispetto a rame e piombo, così come molti altri elementi del gruppo sono più comuni di stagno e molibdeno e tutti, tranne il promezio (il più raro), sono più abbondanti di argento e mercurio (*Taylor and McClennan, 1985*).

Le terre rare vengono tradizionalmente divise in leggere (LREE, *Light Rare Earth Elements*) e pesanti (HREE, *Heavy Rare Earth Elements*). Le prime comprendono gli elementi dal lantanio all'eurobio con Z compreso tra 57 e 63, mentre le seconde dal gadolinio al lutezio, con Z compreso tra 64 e 71.

Gli elementi delle REE presentano un numero di ossidazione +3, con l'eccezione del cerio e dell'eurobio che in alcune condizioni possono presentarsi rispettivamente con numero +4 e +2, e hanno tutti un raggio ionico simile. Queste similarità permettono alle REE di sostituirsi vicendevolmente in numerose strutture cristalline e in conseguenza di ciò sono molto disperse nella crosta terrestre ed è raro trovarle come singolo minerale. Inoltre, dato che le differenze chimiche e fisiche all'interno del gruppo sono causate da piccole differenze nel raggio ionico, generalmente le terre rare si trovano in depositi arricchiti o in terre rare pesanti o in quelle leggere. (*Castor and Hedric*)

La distribuzione delle concentrazioni delle Terre Rare segue la regola di Oddo-Harkins (valida per tutti gli elementi del Sistema Solare): le abbondanze degli elementi con numero atomico pari sono maggiori delle abbondanze degli elementi con numero atomico dispari (Figura 1.3.1) (Cornell, 1993).

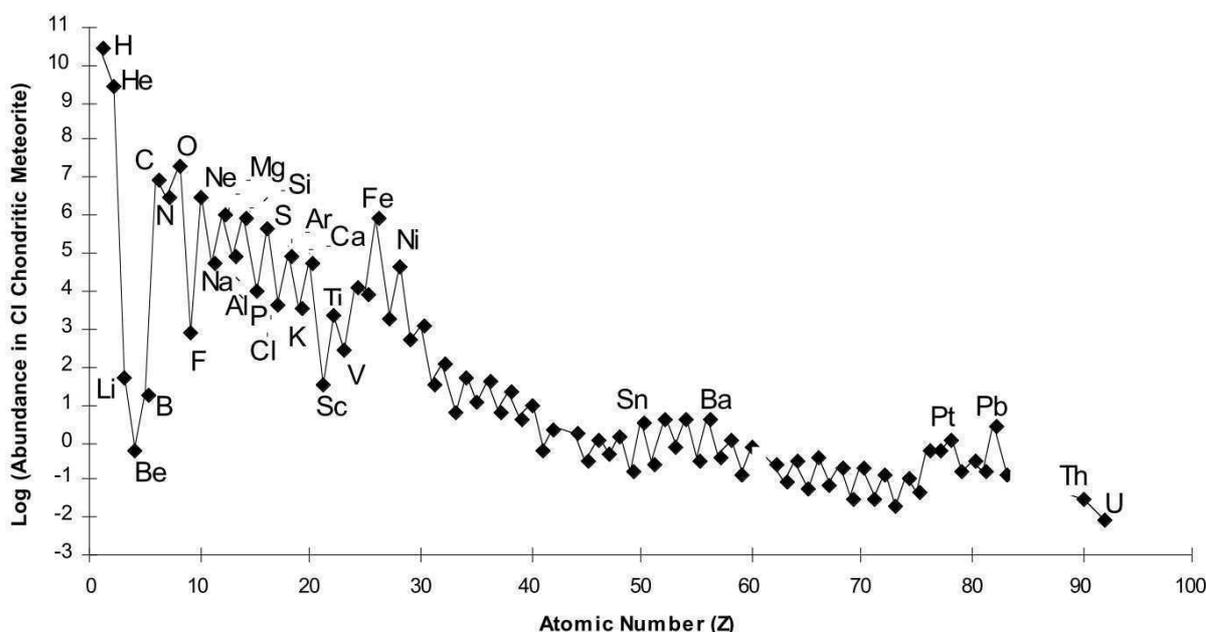


Figura 1.3.1: distribuzione degli elementi.

Data la distribuzione a “dente di sega”, i pattern REE vengono normalizzati secondo degli standard definiti in letteratura World Shale, Upper Continental Crust (UCC), Post-Archean Australian Shale (PAAS) (Taylor and McClennan, 1985), North American Shale Composite (NASC) (Gromet et al., 1984), e quindi tramite diagrammi di normalizzazione si possono mostrare qualitativamente e quantitativamente delle anomalie caratteristiche di un ambiente, o indicare dei processi deposizionali biocontrollati o bioindotti (Polo, tesi 2010).

Le terre rare sono caratterizzate da un comportamento estremamente coerente in termini di caratteristiche chimiche, e sono per questo molto studiate ed utilizzate come traccianti geochimici in ambiente marino.

In particolare le terre rare leggere sembrano essere fortemente controllate da processi di “scavenging” mentre quelle pesanti, al pari del Silicio disciolto, sembrano essere controllate dalla circolazione oceanica. Le terre rare leggere presentano concentrazioni variabili da bacino a bacino, riflettendo il loro breve tempo di residenza oceanico (*Alibo and Nozaki, 2004*) e consentono pertanto di fare ipotesi sulla provenienza delle varie masse d’acqua e sugli scambi che possono avvenire tra differenti bacini. Le terre rare possono inoltre rappresentare un importante “fingerprint” atmosferico per alcune attività umane (raffinerie e impianti a nafta, traffico, agricoltura) (*Franca et al., 2002; Kulkarni et al., 2006; Olmez and Gordon, 1985; Zhang and Liu, 2004*).

1.4) LEGISLAZIONE

1.4.1) Accordi internazionali

L'esigenza di regolamenti internazionali nasce dalla natura globale della diffusione degli inquinanti organici persistenti, in grado di essere trasportati a grandi distanze senza subire modificazioni e mantenendo la loro tossicità. Tali decisioni hanno comportato l'adozione di norme e politiche ambientali rivolte al controllo di questi contaminanti. Ovviamente, per quanto riguarda i tre composti organici qui studiati, non sempre i vari trattati internazionali prevedono disposizioni per ognuno di essi; è il caso dei PBDE, che essendo sostanze caratterizzate come inquinanti solo di recente, non vengono presi in considerazione dalle normative più datate.

La Convenzione di Basilea è stata elaborata in ambito UNEP (*united nations environment programme*) in seguito alle drammatiche situazioni ambientali in cui sono venuti a trovarsi negli anni '80 molti Paesi in via di sviluppo o con economie in transizione, a causa dello smaltimento incontrollato di rifiuti nei loro territori. In quegli anni, infatti a seguito del consolidamento dei regolamenti sullo smaltimento dei rifiuti, molte grandi industrie hanno ricercato vie più facili e meno costose per disfarsi delle crescenti quantità dei rifiuti prodotti, soprattutto di quelli pericolosi. La Convenzione di Basilea si propone di portare al minimo il numero delle spedizioni transfrontaliere per proteggere la salute umana e l'ambiente istituendo un sistema di controllo delle esportazioni ed importazioni di rifiuti pericolosi nonché del loro smaltimento. Il documento, adottato a Basilea nel marzo 1989 da 116 Paesi, è entrata in vigore il 5 maggio 1992 ed è stata finora sottoscritta e ratificata da 169 Stati. L'Italia ha ratificato la Convenzione con legge 18 agosto 1993, n. 340, ed è a tutti gli effetti una Parte contraente della stessa, avente diritto di voto nelle riunioni della Conferenza delle Parti. (*governo.it, sito internet*)

Tra le categorie di rifiuti considerate, vi rientrano macchinari contenenti PCB e altre sostanze contaminate dagli stessi.

Nel dicembre 1999, durante la Quinta Riunione della Conferenza delle Parti, si approvò la Decisione V/33 con cui vennero identificate come prioritarie quelle attività tese ad aumentare le capacità istituzionali e tecnologiche delle Parti, compreso il miglioramento delle conoscenze sulla gestione ed il controllo delle apparecchiature contenenti PCB.

La Convenzione di Rotterdam, firmata dalla Comunità europea l'11 settembre 1998 ed entrata in vigore il 24 febbraio 2004, disciplina le esportazioni e importazioni di alcuni prodotti chimici e pesticidi pericolosi tra cui vi rientrano i PCB. L'obiettivo fondamentale di questo atto è quello di proteggere la salute umana e l'ambiente contro i danni potenziali causati da questi prodotti e di contribuire a farne un uso compatibile con l'ambiente. Il principio fondamentale su cui si basa la Convenzione è la Procedura del Previo Assenso Informato (Prior Informed Consent, PIC), che ha l'obiettivo di assicurare che un prodotto chimico contemplato dalla Convenzione possa essere esportato soltanto con piena conoscenza e previo consenso dell'importatore.

Il Regolamento (CE) n. 304/2003 del Parlamento europeo e del Consiglio del 28 gennaio 2003 sull'esportazione ed importazione di prodotti chimici pericolosi, attua all'interno della Comunità la convenzione di Rotterdam. (*Ministero della Salute, sito internet; Rotterdam convention, sito internet*)

Anche in questo documento non sono trattati i PBDE.

La Conferenza di Rio de Janeiro del 1992 sull'ambiente e lo sviluppo promossa dalle Nazioni Unite, approvò numerosi documenti e lanciò l'Agenda 21 nel cui Capitolo 19 vennero incluse diverse proposte di programmi per la promozione di una gestione delle sostanze chimiche ragionevole e sostenibile. Per favorire l'attuazione di tali programmi, nel 1994 venne creato il Forum Intergovernativo sulla Sicurezza Chimica (Intergovernmental Forum on Chemical Safety, IFCS).

Nel 1998, in seno alla convenzione di Ginevra del 1979 sull'inquinamento transfrontaliero, venne redatto il Protocollo di Aarhus per la riduzione delle emissioni di

composti organici persistenti, ratificato in seguito dall'Italia con la Legge 6 marzo 2006, n. 125 *"Ratifica ed esecuzione del Protocollo alla Convenzione del 1979 sull'inquinamento atmosferico attraverso le frontiere a lunga distanza, relativo agli inquinanti organici persistenti, con annessi, fatto a Aarhus il 24 giugno 1998"* Questa, all'articolo 2 cita: "L'obiettivo del presente protocollo è di limitare, ridurre o eliminare gli scarichi, le emissioni e le fuoriuscite di inquinanti organici persistenti".

Questo documento nei suoi allegati sancisce l'obbligo di terminare la produzione e l'utilizzo di numerose sostanze, tra cui i PCB, e determina limiti di emissione di IPA in vari processi industriali e le tecniche per il controllo degli stessi nelle emissioni degli autoveicoli. Non vi sono però indicazioni riguardanti i PBDE.

Un ulteriore passo avanti nel controllo e riduzione della presenza di POPs a livello mondiale venne fatto nel 2001 in occasione della Conferenza Plenipotenziaria sui Contaminanti Organici Persistenti di Stoccolma, durante la quale venne redatta l'omonima convenzione, trattato che definiva come inquinanti organici persistenti una serie di dodici sostanze (aldrina, clordano, DDT, dieldrina, endrina, eptacloro, mirex, toxafene, PCB, esaclorobenzene, diossine e furani). In seguito, nel 2009, vennero aggiunte altre nove sostanze: clorodecone, α -esaclorocicloesano, β -esaclorocicloesano, lindano, pentaclorobenzene, esabromobifenile, esabromodifeniletere e eptabromodifeniletere (miscela commerciale Otta-BDE), pentaclorobenzene, acido perfluoroottansulfonico suoi sali e fluoruro di perfluorottano e sulfonile, tetrabromo difeniletere e pentabromodifeniletere (miscela commerciale Penta-BDE).

Questa convenzione comprende una serie di provvedimenti che i paesi firmatari sono tenuti a prendere per eliminare o ridurre il rilascio nell'ambiente di POPs; per quanto concerne i contaminanti organici qui esaminati, il documento prevede l'eliminazione totale dei PDBE indicati e dei PCB; da notare il fatto che non si fa alcun cenno al Deca-BDE, neppure tra le sostanze attualmente in fase di discussione per entrare a far parte della lista (esabromociclododecano, paraffine a corta catena clorurate, naftaleni clorurati, esaclorobutadiene, pentaclorofenolo).

Alla conferenza presero parte 178 paesi dei quali 151 la firmarono; l'Italia rientra tra

i paesi firmatari ma non ha ancora ratificato il trattato malgrado sia entrato in vigore il 17 maggio 2004. (*Stockholm Convention, sito internet*)

Essendo l'area studiata parte del mar Mediterraneo si ricordi anche che nel 1976 venne adottata la convenzione di Barcellona relativa alla tutela dell'ambiente marino e delle regioni costiere del Mediterraneo. Le parti contraenti sono: Albania, Algeria, Bosnia-Erzegovina, Cipro, Croazia, Egitto, Francia, Grecia, Israele, Italia, Libano, Libia, Malta, Marocco, Monaco, Montenegro, Siria, Slovenia, Spagna, Tunisia, Turchia e la Comunità europea. Queste adottano, singolarmente o congiuntamente, tutte le misure necessarie per proteggere e migliorare l'ambiente marino nella zona del Mar Mediterraneo col fine di contribuire al suo sviluppo sostenibile. Per conseguire tale obiettivo le parti s'impegnano a ridurre, combattere ed eliminare l'inquinamento in questa zona.

I principali obiettivi della convenzione sono:

- valutare e controllare l'inquinamento;
- garantire la gestione sostenibile delle risorse naturali marine e costiere;
- integrare l'ambiente nello sviluppo economico e sociale;
- proteggere l'ambiente marino e le zone costiere attraverso azioni volte a prevenire e a ridurre l'inquinamento e, per quanto possibile, a eliminarlo;
- proteggere il patrimonio naturale e culturale;
- rafforzare la solidarietà tra i Paesi rivieraschi del Mediterraneo e contribuire al miglioramento della qualità della vita;

(*europa.eu, sito internet*)

1.4.2) Direttive e regolamenti europei

In ambito europeo, nel contesto della tutela delle acque, è fondamentale la direttiva 2000/60/CE (Direttiva Quadro sulle Acque – DQA) che istituisce un quadro per l'azione comunitaria in materia di acque. La direttiva ha come obiettivi la prevenzione del deterioramento qualitativo e quantitativo e il miglioramento dello stato delle acque, assicurando un utilizzo sostenibile basato sulla protezione a lungo termine delle risorse idriche. Tra gli obiettivi più importanti vi sono:

- ampliare la protezione delle acque, sia superficiali che sotterranee;
- raggiungere lo stato di “buono” per tutte le acque entro il 31 dicembre 2015;
- procedere attraverso un'azione che unisca limiti delle emissioni e standard di qualità;

Si rimanda al paragrafo sulla normativa italiana per quanto riguarda il recepimento della direttiva da parte dello Stato italiano.

La Direttiva 2002/95/CE (Restrictions on the use of hazardous Substances in electronic equipment, RoHS) adottata nel febbraio del 2003 limita l'utilizzo dei PBDE ed altre sostanze pericolose nella produzione di apparecchiature elettriche ed elettroniche, vietando la produzione e la vendita di queste apparecchiature che contengano al loro interno concentrazioni di queste sostanze maggiori di quelli fissati dalle leggi di recepimento.

L'Unione europea, attraverso il regolamento n. 1907/2006 (Regulation on Registration Evaluation Authorisation and Restriction of Chemicals, REACH) del 18 dicembre 2006, ha istituito il sistema REACH, un sistema integrato di registrazione, valutazione, autorizzazione e restrizione delle sostanze chimiche, e istituisce un'agenzia europea per tali prodotti. Il sistema REACH obbliga le imprese che fabbricano e importano sostanze chimiche a valutare i rischi derivanti dal loro uso ed a prendere le misure necessarie per gestire qualsiasi rischio venga individuato. (*europa.eu, sito internet*)

All'Allegato XVII (*RESTRIZIONI IN MATERIA DI FABBRICAZIONE, IMMISSIONE SUL MERCATO E USO DI TALUNE SOSTANZE, PREPARATI E ARTICOLI PERICOLOSI*) compaiono in lista i PBDE, e precisamente:

- Difenil etere, derivato pentabromato, (C₁₂H₅Br₅O):
- Difenil etere, derivato octabromato (C₁₂H₅Br₈O):

Per tutte e due le famiglie sono indicate le seguenti restrizioni:

1. Non può essere immesso sul mercato o utilizzato come sostanza o come componente di preparati in concentrazioni superiori allo 0,1% in massa.
2. Non possono essere immessi sul mercato articoli contenenti tale sostanza, o parti nelle quali se ne fa uso in funzione di ritardante di fiamma, in concentrazioni superiori allo 0,1% in massa.

Rientrano in questo elenco anche gli IPA: Benzo(a)pirene, Benzo(e)pirene, Benzo(a)antracene, Crisene, Benzo(b)fluorantene, Benzo(j)fluorantene, Benzo(k)fluorantene, Dibenzo(a,h)antracene.

Inoltre all'Appendice 6, sotto la dicitura “*Sostanze tossiche per la riproduzione: categoria 2*” sono indicati gli Otta-BDE.

La Sentenza del 1° aprile 2008 della Corte di Giustizia delle Comunità Europee ha disposto il divieto, nell'ambito della Comunità Europea, di immissione sul mercato di apparecchiature elettriche e elettroniche contenenti Deca-BDE a partire dal 1° luglio 2008.

Il 16 dicembre 2008 venne approvata la Direttiva 2008/105/CE del Parlamento europeo e del Consiglio relativa a standard di qualità ambientale nel settore della politica delle acque. Questa reca modifica e successiva abrogazione delle direttive del Consiglio 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE e 86/280/CEE, nonché modifica della direttiva 2000/60/CE del Parlamento e del Consiglio [Gazzetta ufficiale L 348 del 24.12.2008]. (*europa.eu, sito internet*)

In particolare l'Allegato II (*ELENCO DELLE SOSTANZE PRIORITARIE IN MATERIA DI ACQUE*) sostituisce l'Allegato X della DQA fornendo un elenco di

sostanze prioritarie, alcune delle quali identificate come pericolose.

Per quanto riguarda gli inquinanti qui studiati vi rientrano:

- IPA: Benzo(a)pirene, (Benzo(b)fluorantene, Benzo(g,h,i)perilene, Benzo(k)fluorantene, Indeno(1,2,3-cd)pirene. Segnalati come pericolosi;
- Pentabromodifeniletere (Congeneri 28, 47, 99, 100, 153 e 154). Segnalati come pericolosi i congeneri con 5 atomi di bromo;

All'Allegato III (*SOSTANZE SOGGETTE A RIESAME PER L'EVENTUALE CLASSIFICAZIONE COME SOSTANZE PRIORITARIE O SOSTANZE PERICOLOSE PRIORITARIE*), sono invece segnalati i PCB (oltre ad altre sostanze).

L'Allegato I fissa invece gli standard di qualità ambientale (SQA) per gli ambienti acquatici, cioè dei limiti di concentrazione che non devono essere superati, distinguendo tra acque superficiali interne (fiumi e laghi) e le altre acque superficiali (acque di transizione, acque costiere e acque territoriali). Sono previsti due tipi di standard:

- il valore o la concentrazione media (AA) della sostanza interessata calcolata nell'arco di un anno. Tale standard mira a garantire la qualità a lungo termine dell'ambiente acquatico;
- la concentrazione massima ammissibile (CMA) della sostanza, misurata in maniera puntuale. Questo secondo standard mira a limitare i picchi di inquinamento di breve termine.

In Tabella 1.4.1 si riportano le concentrazioni limite per IPA e PBDE previste dalla normativa sopra citata.

Tabella 1.4.1: concentrazioni limite di IPA e PBDE ($\mu\text{g/l}$)

	SQA ¹ -AA Acque superficiali interne	SQA-AA ² Altre acque di superficie	SQA-CMA Acque superficiali interne	SQA-CMA ³ Altre acque di superficie
Antracene	0,1	0,1	0,4	0,4
Fluorantene	0,1	0,1	1	1
Idrocarburi policiclici aromatici (IPA)⁴				
Benzo(a)pirene	0,05	0,05	0,1	0,1
Benzo(b)fluorantene Benzo(k,)fluorantene	$\Sigma = 0,03$	$\Sigma = 0,03$	non applicabile ⁵	non applicabile
Benzo(g, h, i)perilene Indeno(1,2,3-cd)pirene	$\Sigma = 0,002$	$\Sigma = 0,002$	non applicabile	non applicabile
Difeniletero bromato⁶	0,0005	0,0002	non applicabile	non applicabile

1) SQA: Standard di Qualità Ambientale.

2) Questo parametro rappresenta lo SQA espresso come valore medio annuo (AA-SQA). Se non altrimenti specificato, si applica alla concentrazione totale di tutti gli isomeri.

3) Questo parametro rappresenta lo standard di qualità ambientale espresso come concentrazione massima ammissibile (CMA-SQA). Quando compare la dicitura «non applicabile» riferita agli CMA-SQA, si ritiene che i valori AA-SQA tutelino dai picchi di inquinamento di breve termine, in scarichi continui, perché sono sensibilmente inferiori ai valori derivati in base alla tossicità acuta.

4) Per il gruppo di sostanze prioritarie «idrocarburi policiclici aromatici» (IPA) è applicabile ogni singolo SQA, devono cioè essere rispettati lo SQA per il benzo(a)pirene, lo SQA relativo alla somma di benzo(b)fluorantene e benzo(k)fluorantene e lo SQA relativo alla somma di benzo(g,h,i)perilene e indeno(1,2,3-cd)pirene.

5) Quando compare la dicitura «non applicabile» riferita agli CMA-SQA, si ritiene che i valori AA-SQA tutelino dai picchi di inquinamento di breve termine, in scarichi continui, perché sono sensibilmente inferiori ai valori derivati in base alla tossicità acuta.

6) Per il gruppo di sostanze prioritarie «difenileteri bromati» elencate nella decisione n. 2455/2001/CE, viene fissato un SQA solo per i congeneri numeri 28, 47, 99, 100, 153 e 154.

Si noti che, secondo questa direttiva, i PCB non rientrano tra le sostanze prioritarie e non sono fissate dunque delle concentrazioni soglia per le acque superficiali.

1.4.3) Legislazione italiana

In Italia l'uso e lo smaltimento dei PCB, essendo inquinanti noti da tempo, è ampiamente trattato dalla normativa e deriva essenzialmente dall'attuazione delle direttive europee. Le principali leggi italiane che regolamentano la gestione dei PCB sono:

1. il D.P.R. 24 maggio 1988, n° 216¹, il quale “[...] regola i divieti e le limitazioni in materia di immissione sul mercato e di uso nel territorio nazionale dei policlorobifenili e policlorotrifenili, nonché degli impianti ed apparecchi e fluidi che li contengono [...]” (Articolo 1). All’Allegato 1 del D.P.R. vengono elencati i seguenti divieti:
 1. Difenili policlorurati (PCB) ad eccezione dei difenili mono e diclorurati;
 2. Tifenili policlorurati (PCT)
 3. Preparati, inclusi gli oli usati, la cui percentuale in PCB o in PCT supera lo [0,01]0,005% in peso.

2. Il Decreto legislativo 22 maggio 1999, n° 209², il quale “[...] disciplina lo smaltimento di PCB usati e la decontaminazione e lo smaltimento dei PCB e degli apparecchi contenenti PCB, ai fini della loro completa eliminazione”(Articolo 1). Risulta molto più completo e restrittivo rispetto al precedente D.P.R. ponendo come limite per la completa eliminazione il 31 dicembre 2010. Si definisce inoltre l’obbligo per i detentori di apparecchi contenenti PCB a comunicare una serie di informazioni relative a quanto è ancora presente sul territorio, in modo tale da poter stilare un inventario (G.U. n. 151 del 30 giugno 1999). L’Articolo 3 infatti prevede che presso le Sezioni regionali del Catasto dei Rifiuti di ARPA sia organizzato un inventario degli apparecchi contenenti PCB per un volume superiore a 5 dm³ suddivisi in:

1 Attuazione della direttiva CEE n. 85/467 recante sesta modifica (PCB/ PCT) della direttiva CEE n. 76/769/CEE concernente il ravvicinamento delle disposizioni legislative, regolamentari ed amministrative degli Stati membri relative alle restrizioni in materia di immissione sul mercato e di uso di talune sostanze e preparati pericolosi, ai sensi dell'art. 15 della legge 16 aprile 1987, n. 183. (*pubblicato nel Suppl. Ordinario n. 143 alla Gazzetta Ufficiale del 20 giugno 1988*)

2 Attuazione della direttiva 96/59/CE relativa allo smaltimento dei PCB e dei PCT.

- apparecchi contenenti PCB con una percentuale superiore allo 0,05% in peso;
 - apparecchi contenenti PCB con una percentuale compresa tra lo 0,005% e lo 0,05% in peso.
3. Il Decreto 11 ottobre 2001³, riguardante le condizioni per l'uso dei trasformatori contenenti PCB in attesa della decontaminazione o dello smaltimento. Tale utilizzo può essere concesso a condizione che il detentore dichiari che il trasformatore è in buono stato e che non presenta perdite di fluidi (G.U. n. 225 del 22 novembre 2001).

Il Decreto Legislativo 13 gennaio 2003⁴, n. 36 relativo alle discariche di rifiuti, all'Articolo 6 inserisce tra i rifiuti non ammessi in discarica quelli contaminati da PCB in quantità superiore a 50 ppm, secondo la definizione data dal Decreto 209/99.

La legge del 18 aprile 2005, n. 62 "*Disposizioni per l'adempimento di obblighi derivanti dall'appartenenza dell'Italia alle Comunità europee. Legge comunitaria 2004*", all'articolo 18 prevede una serie di obblighi a carico dei detentori di apparecchi contenenti policlorobifenili e policlorotrifenili:

“[1] Lo smaltimento degli apparecchi contenenti policlorodifenili e policlorotrifenili [...] è effettuato nel rispetto del seguente programma temporale:

a) la dismissione di almeno il 50 per cento degli apparecchi detenuti alla data del 31 dicembre 2002 avviene entro il 31 dicembre 2005;

b) la dismissione di almeno il 70 per cento degli apparecchi detenuti alla data del 31 dicembre 2002 avviene entro il 31 dicembre 2007;

c) la dismissione di tutti gli apparecchi detenuti alla data del 31 dicembre 2002 avviene entro il 31 dicembre 2009;

d) i trasformatori che contengono fluidi con una percentuale di PCB compresa tra lo 0,05 per cento e lo 0,005 per cento in peso possono essere smaltiti alla fine della loro esistenza operativa nel rispetto delle condizioni stabilite dall'articolo 5, comma 4, del citato decreto legislativo n. 209 del 1999.

3 Condizioni per l'utilizzo dei trasformatori contenenti PCB in attesa della decontaminazione o dello smaltimento.

4 Attuazione della direttiva 1999/31/CE relativa alle discariche di rifiuti.

[2] Gli apparecchi dismessi ed i PCB in essi contenuti sono conferiti [...] a soggetti autorizzati a riceverli ai fini del loro smaltimento.

[3] I soggetti autorizzati [...] allo stoccaggio ed al trattamento di rifiuti costituiti da apparecchi contenenti PCB e dai PCB in essi contenuti avviano allo smaltimento finale detti rifiuti entro sei mesi dalla data del loro conferimento.

[4] [...] il mancato smaltimento finale nei tempi previsti dal comma 3 è punito con la sanzione amministrativa pecuniaria da euro 5000 a euro 50000. [...]"

La già citata direttiva 2000/60/CE è stata recepita in Italia attraverso il decreto legislativo 3 aprile 2006, n.152. Il decreto legislativo, con l'art. 64 ha ripartito il territorio nazionale in 8 distretti idrografici e prevede per ogni distretto la redazione di un piano di gestione, attribuendone la competenza alle Autorità di distretto idrografico. Nell'attesa della piena operatività delle Autorità di distretto, il decreto legge n. 208 del 30 dicembre 2008 convertito con modificazioni in Legge 27 febbraio 2009, n. 13, recante *Misure straordinarie in materia di risorse idriche e di protezione dell'ambiente*, stabilisce che l'adozione dei Piani di gestione avvenga a cura dei Comitati Istituzionali delle Autorità di bacino di rilievo nazionale, integrati dai componenti designati dalle regioni il cui territorio ricade nel distretto a cui si riferisce il piano.

All'Allegato 5 del D.lgs. 152/2006 vengono stabiliti alcune concentrazioni limite per IPA, PCB e PCDD/F nelle acque sotterranee. Malgrado non siano queste le matrici su cui si basa questo lavoro di tesi, si ritiene utile riportare queste indicazioni per confronto (Tabella 1.4.2).

Tabella 1.4.2: concentrazioni limite in acque sotterranee secondo il D.lgs. 152/2006, allegato 5.

IPA	Valore limite (µg/L)
Benzo(a)antracene	0,1
Benzo(a)pirene	0,01
Benzo(b)fluorantene	0,1
Benzo(k)fluorantene	0,05
Benzo(g, h, i)perilene	0,01
Crisene	5
Dibenzo(a, h)antracene	0,01
Indeno(1,2,3 - cd)pirene	0,1
Pirene	50
Sommatoria: Benzo(b)fluorantene + Benzo(k)fluorantene + Benzo(g, h, i)perilene + Indeno(1,2,3 - cd)pirene	0.1
Altre sostanze	Valore limite (µg/L)
Sommatoria PCDD, PCDF (conversione TEF)	4x10 ⁻⁶
PCB	0,01

Con il decreto legislativo n. 219 del 10 dicembre 2010, l'Italia ha recepito la già citata Direttiva 2008/105/CE del 16 dicembre 2008, attuandone le disposizioni (si veda paragrafo 1.4.2, Tabella 1.4.1). In seguito, nel capitolo 3, si confronteranno gli SQA con le concentrazioni di analiti ritrovate.

1.4.4) Legislazione U.S.A.

La più importante legge statunitense riguardante le sostanze tossiche è certamente il *Toxic Substances Control Act* (TSCA), approvato nel 1976.

Per quanto concerne i PCB questo atto vieta la produzione, l'importazione, l'esportazione e l'uso dei policlorobifenili, permettendone l'utilizzo solo in casi particolari, per i quali l'EPA (Environmental Protection Agency) ha stabilito che non esistano rischi ragionevoli (*Erickson, 2001*). Dal 1978 l'EPA ha regolato l'eliminazione dei residui contenenti concentrazioni di PCB pari o maggiori ai 50 ppm prevedendone l'incenerimento, il confinamento controllato oppure l'utilizzo di tecnologie con un'efficienza almeno pari all'incenerimento. Dal 1988 si promulgarono vari nuovi regolamenti che ampliavano le possibili alternative di smaltimento, in modo da accelerare la rimozione dei dispositivi contenenti PCB (*USEPA, sito internet*).

Nel giugno del 1998 l'EPA ha attuato una importante riforma (conosciuta come *Mega-Rule* o anche *PCB Disposal Amendments*) dei criteri di regolamentazione e gestione dei PCB, apportando quindi cambiamenti significativi al TSCA, comprendendo più di 80 modifiche nei regolamenti (*Erickson, 2001*).

Ecco alcuni dei cambiamenti più significativi:

- Aggiunta di disposizioni che autorizzano determinati impieghi dei PCB;
- Autorizzazione della produzione, la distribuzione e l'uso di PCB per attività di ricerca e sviluppo;
- Definizione di metodi standard per la determinazione dei livelli di PCB;

Attualmente la legislazione sui PCB è contenuta nel “*Code of Federal Regulations* (CFR)” nella parte “*40 CFR 761*”, denominata “*Polychlorinated Biphenyls (PCBs) manufacturing, processing, distribution in commerce, and use prohibitions*”, suddivisa in 19 sottoparti, ognuna trattante in specifico casi diversi.

Ad esempio, la parte “A” consiste in un'introduzione generale e stabilisce divieti e requisiti per la fabbricazione, la trasformazione, la distribuzione, l'uso, lo smaltimento, lo stoccaggio e la marcatura dei PCB e dei dispositivi che li contengono.

L'agenzia per la registrazione delle sostanze tossiche americana (*ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry*) ha predisposto una lista di sostanze prioritarie (*SPL, Substance Priority List*) revisionata e pubblicata ogni due anni. In questa lista rientrano ormai da tempo sia gli IPA che i PCB ma non sono previsti i PBDE.

Bisogna però considerare che la lista in questione non è un elenco delle sostanze “più tossiche”; i criteri con cui è redatta si basano su una combinazione di tossicità, frequenza e potenziale di esposizione nei siti indicati nella NPL (*National Priority List*). I PBDE ad esempio non sono stati ritrovati in nessuno di questi siti e pertanto non rientrano nella SPL. Ciò non vuol dire che non siano comunque presi in considerazione: l'EPA richiede che le imprese che trasportano, detengono o smaltiscono pentabromodifenil etero debbano seguire le norme e i regolamenti federali del programma di gestione dei rifiuti pericolosi. (*ATSDR, sito internet*)

Nella lista di sostanze prioritarie redatta dall'EPA compaiono i PCB, gli IPA e il tetra-BDE.

Per quanto riguarda i polibromodifenil eteri, la situazione normativa è in continua evoluzione, in quanto trattasi di sostanze caratterizzate come inquinanti solo di recente. Si propone di seguito un breve riassunto di quanto accaduto negli ultimi anni in termini di disposizioni riguardanti questi composti.

Il 13 giugno 2006 l'EPA promulgò sotto la sezione 5 (a) (2) del TSCA un provvedimento chiamato “*Significant New Use Rules (SNUR)*” riguardante tetrabromodifenil etero, pentabromodifenil etero, esabromodifenil etero, eptabromodifenil etero, ottabromodifenil etero e nonabromodifenil etero o ogni combinazione di queste sostanze risultante da una reazione chimica. Questa regola richiede ai fabbricanti e agli importatori di inviare una notifica all'EPA almeno 90 giorni prima di iniziare la fabbricazione o l'importazione di una o più di queste sostanze chimiche a partire dal 1° gennaio 2005 per qualsiasi uso. L'EPA ritiene che questa operazione sia necessaria in quanto i PBDE possono essere pericolosi per la salute umana e l'ambiente. Il regolamento è entrato in vigore il 14 agosto 2006.

Questa azione in realtà fu la conseguenza della volontaria dismissione di Penta-BDE

e Otta-BDE da parte della *Great Lakes Chemical Corporation* (ora *Chemtura Corporation*), il solo produttore statunitense di queste sostanze che cessarono di fatto di essere prodotte negli stati uniti alla fine del 2004.

Il 17 dicembre 2009, come risultato dei negoziati con L'EPA, i due maggiori produttori di decabromodifenil etero (*Albemarle Corporation* e *Chemtura Corporation*), e il più grande importatore (*ICL Industrial Products Inc.*), annunciarono l'impegno di dismettere il Deca-BDE negli Stati Uniti. Le società si sono impegnate a terminare la produzione, l'importazione e la vendita del Deca-BDE per la maggior parte degli usi negli Stati Uniti dal 31 dicembre 2012, e per tutti gli usi per la fine del 2013.

Steve Owens, Assistente Amministratore per l'Ufficio di prevenzione, pesticidi e sostanze tossiche (*Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances*), ha rilasciato la seguente dichiarazione in risposta all'annuncio: "Sebbene il Deca-BDE sia stato utilizzato come ritardante di fiamma per anni, la U.S. EPA si è a lungo interessata al suo impatto sulla salute umana e sull'ambiente. Gli studi hanno dimostrato che il Deca-BDE persiste nell'ambiente, è un potenziale cancerogeno e può avere impatti sulle funzioni cerebrali. Il Deca-BDE può inoltre degradarsi portando alla formazione di sostanze più tossiche che sono frequentemente ritrovate in ambiente e sono pericolose per lo stesso".

(USEPA, sito internet)

Nel 2010 è iniziato il "Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) Action Plan" riguardante le miscele commerciali Penta-BDE, Otta-BDE e Deca-BDE e col quale l'EPA si propone le seguenti azioni:

- Avviare in autunno 2010 la regolamentazione per aggiungere queste miscele, o i congeneri in esse contenute, all'elenco della lista di priorità del TSCA sezione 5(b) (4) come sostanze chimiche che presentano o possono presentare un rischio irragionevole per la salute o l'ambiente.
- Modificare lo SNUR, identificando come "*significant new use*" la produzione, l'importazione o la lavorazione di Deca-BDE o di articoli in cui sia stato aggiunto a partire dal 31 dicembre 2013.
- Supportare ed incoraggiare la volontaria messa al bando della fabbricazione e dell'importazione della miscela Deca-BDE.

L'EPA indica in due tabelle le concentrazioni limite per la protezione della vita acquatica e per la salute umana, per circa 150 sostanze inquinanti. Questi criteri sono pubblicati ai sensi della Sezione 304 (a) del Clean Water Act (CWA) e forniscono una guida per gli stati per adottare standard di qualità dell'acqua.

Si definiscono due concentrazioni soglia:

1. Le CMC, *Criteria Maximum Concentration*, cioè una stima della concentrazione massima di una sostanza a cui la comunità acquatica può essere esposta senza che vi siano effetti non accettabili. Si riferisce dunque alla tossicità acuta di una certa sostanza.
2. Le CCC, *Criterion Continuous Concentration*, cioè una stima della concentrazione massima di una sostanza nelle acque superficiali, a cui la comunità acquatica può essere esposta in modo continuo senza che vi siano effetti non accettabili. Si riferisce dunque alla tossicità cronica di una certa sostanza.

Si riportano ora, in Tabella 1.4.3 e Tabella 1.4.4, due estratti delle tabelle redatte dall'EPA riguardanti solamente gli inquinanti oggetto di studio in questo lavoro.

Tabella 1.4.3: Aquatic Life Criteria Table (EPA, sito internet)

	Fresh Water		Marine Water	
	CMC (acute) (µg/L)	CCC (chronic) (µg/L)	CMC (acute) (µg/L)	CCC (chronic) (µg/L)
PCB¹		0,014		0,03

1) Si riferisce alla somma totale di tutti i congeneri.

Tabella 1.4.4: Human Health Criteria Table (EPA, sito internet)

	Human Health for the consumption of:	
	Water + Organism (µg/L)	Organism Only (µg/L)
Acenaphthene	670	990
Anthracene	8300	40000
Benzo(a)Anthracene	0.0038	0.018
Benzo(a)Pyrene	0.0038	0.018
Benzo(b)Fluoranthene	0.0038	0.018
Benzo(k)Fluoranthene	0.0038	0.018
Chrysene	0.0038	0.018
Dibenzo(a,h)Anthracene	0.0038	0.018
Fluoranthene	130	140
Fluorene	1,100	5,300
Ideno(1,2,3-cd)Pyrene	0.0038	0.018
Pyrene	830	4,000
Polychlorinated Biphenyls (PCBs) ¹	0.000064	0.000064

1) Si riferisce alla somma totale di tutti i congeneri.

Come si nota la Tabella 1.4.4, riguardante le acque destinate al consumo umano (direttamente o solamente degli organismi che ci vivono), è molto più completa e dettagliata della precedente per quanto riguarda le sostanze qui studiate. Mancano comunque i PBDE.

È bene precisare che queste tabelle comprendono un grande numero di altre sostanze, organiche e inorganiche, e parametri (pH, ossigeno disciolto ecc.) che, per praticità, qui non si riportano.

1.4.5) Legislazione canadese

Si propone di seguito un breve cenno alle normative canadesi essendo il Canada un Paese con una legislazione ambientale generalmente avanzata.

La norma canadese di riferimento per la protezione ambientale è certamente la *Canadian Environmental Protection Act* (CEPA). Questa fu pubblicata per la prima volta nel 1977 (in sostituzione all'Atto sui Contaminanti Ambientali del 1976) e aggiornata numerose volte negli anni. Attualmente, all'allegato 1 “*LIST OF TOXIC SUBSTANCES*” sono elencate numerosissime sostanze fra cui rientrano i PCB (con più di 3 atomi di cloro), i PBDE (da 4 a 10 atomi di bromo) e i principali IPA. I PCB rientrano inoltre nell'elenco presente all'Allegato 3 “*EXPORT CONTROL LIST*” parte 2 “*SUBSTANCES SUBJECT TO NOTIFICATION OR CONSENT*”. Le concentrazioni limite previste dalle linee guida per la qualità delle acque del Canada (*Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life, 2007*) sono presentate in Tabella 1.4.5.

Tabella 1.4.5: Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life (*Canadian Council of Ministers of the Environment, CCME, sito internet*)

Canadian Environmental Quality Guidelines Summary Table	Freshwater	Marine
	Concentration (µg/L)	Concentration (µg/L)
Acenaphthene	5,8	Insufficient data
Acenaphthylene	No data	No data
Anthracene	0,012	Insufficient data
Benzo(a)anthracene	0,018	Insufficient data
Benzo(a)pyrene	0,015	Insufficient data
Chrysene	Insufficient data	Insufficient data
Fluoranthene	0,04	Insufficient data
Fluorene	3	Insufficient data
Naphthalene	1,1	1,4
Phenanthrene	0,4	Insufficient data
Pyrene	0,025	Insufficient data
Polychlorinated biphenyls	0,001	0,01

Come si nota, però, non sono disponibili criteri di valutazione per l'ambiente marino eccetto che per i PCB e il Naftalene. I PBDE non rientrano in queste linee guida.

CAPITOLO 2: MATERIALI E METODI

2.1) CAMPIONAMENTO

In totale sono state effettuate quattro campagne di campionamento in diversi periodi dell'anno con il fine di valutare una eventuale variazione stagionale nelle concentrazioni degli inquinanti. Nello specifico:

1. dal 13 al 16 giugno 2011, Campagna “A”;
2. dal 25 al 28 luglio 2011, Campagna “B”;
3. dal 4 al 7 ottobre 2011, Campagna “C”;
4. dal 22 al 29 novembre 2011, Campagna “D”.

Il nome di ogni campione è stato attribuito in base al punto e al periodo di tempo in cui è stato prelevato; ogni nome è preceduto dal suffisso QA (ad indicare l'appartenenza al progetto Q-ALiVe) seguito dal numero del transetto (attribuendo il numero 1 al transetto situato più a sud e via via crescendo fino al numero 7, situato più a nord) e da un secondo numero, separato dal precedente da un trattino, indicante la posizione rispetto alla linea di costa (al punto più vicino è stato assegnato il numero 1, a quello intermedio il 2 e a quello più a largo il 3). Alla fine del nome è posta inoltre una lettera maiuscola (A, B, C oppure D) per indicare durante quale campagna è stato raccolto il campione.

Nel caso degli elementi in tracce il nome si compone anche di una lettera aggiuntiva, “s” oppure “f”, per indicare rispettivamente se si tratta di acqua superficiale o di fondo.

2.1.1) Materiali utilizzati

I vari punti di campionamento sono stati raggiunti con l'ausilio di una barca a motore. Una volta giunti sul posto, il motore veniva spento e prima di iniziare i prelievi si attendeva circa cinque minuti per evitare contaminazioni provenienti dal motore stesso dell'imbarcazione.

Il prelievo dei campioni è stato effettuato utilizzando una pompa elettrica con tubazioni in polietilene. Prima di iniziare il prelievo e tra un campione e l'altro la pompa è stata fatta funzionare per un tempo di almeno due minuti in modo da lavare e avvinare tutto l'apparato con l'acqua da prelevare. Ogni contenitore è stato quindi lavato e avvinato a sua volta prima del prelievo. Ogni operatore indossava guanti in nitrile che venivano cambiati ad ogni punto di prelievo.

Per la raccolta dei campioni destinati alle analisi delle terre rare sono state utilizzate delle bottiglie in polietilene della capacità di 250 mL appositamente decontaminate (vedi paragrafo 2.2.3) conservate in doppia busta di polietilene, mentre per contenere l'acqua destinata alle analisi degli inquinanti organici sono stati utilizzati dei bidoni in acciaio inox della capacità di circa 20 L.

2.1.2) Punti di campionamento

I campioni destinati alle analisi degli elementi in tracce sono stati prelevati lungo sette transetti per ognuno dei quali sono stati scelti tre punti di campionamento. In ogni punto sono poi stati prelevati due campioni: uno superficiale (circa 50 cm al di sotto della superficie dell'acqua) e uno profondo (ad una profondità variabile tra i 5 e i 10 m).

In Tabella 2.1.1 sono elencate le coordinate GPS di ogni punto di campionamento dell'acqua destinata alla determinazione delle REE, mentre in Figura 2.1.1 vengono indicati i relativi punti di campionamento sulla mappa.

Tabella 2.1.1: Coordinate GPS punti di campionamento REE.

	Latitudine	Longitudine
Q-A 1-1	45°08.922' N	12°19.985' E
Q-A 1-2	45°08.911' N	12°20.541' E
Q-A 1-3	45°08.991' N	12°20.841' E
Q-A 2-1	45°09.733' N	12°19.970' E
Q-A 2-2	45°09.969' N	12°20.629' E
Q-A 2-3	45°10.202' N	12°21.336' E
Q-A 3-1	45°11.184' N	12°19.033' E
Q-A 3-2	45°11.355' N	12°19.469' E
Q-A 3-3	45°11.305' N	12°19.994' E
Q-A 4-1	45°13.967' N	12°18.639' E
Q-A 4-2	45°14.081' N	12°19.532' E
Q-A 4-3	45°14.048' N	12°20.057' E
Q-A 5-1	45°17.419' N	12°18.827' E
Q-A 5-2	45°17.280' N	12°19.384' E
Q-A 5-3	45°17.184' N	12°20.046' E
Q-A 6-1	45°19.956' N	12°20.154' E
Q-A 6-2	45°19.876' N	12°21.031' E
Q-A 6-3	45°19.384' N	12°21.809' E
Q-A 7-1	45°23.172' N	12°21.494' E
Q-A 7-2	45°23.140' N	12°21.976' E
Q-A 7-3	45°22.923' N	12°22.686' E



Figura 2.1.1: punti di campionamento REE.

I punti di campionamento per le analisi dei POPs sono illustrati in Figura 2.1.2 e per ognuno di essi è stato prelevato esclusivamente un campione superficiale. Come si può osservare, in corrispondenza delle bocche di porto e alle foci dei fiumi Adige e Brenta sono stati prelevati due campioni, uno vicino alla costa e uno più a largo per poter valutare una eventuale variazione lungo il transetto per effetto della diluizione con l'acqua di mare. Ciò non è stato ritenuto necessario nei punti QA1-2 e QA5-2, in quanto collocati di fronte alla terraferma, ove non vi è alcun input di acqua proveniente dai fiumi o dalla Laguna.



Figura 2.1.2: punti di campionamento POPs.

Come si nota in Figura 2.1.2, i campioni prelevati per le analisi dei POPs, sono in numero inferiore; oltre ai motivi già spiegati sopra, si è dovuto tener conto di fattori quali il notevole tempo richiesto, la laboriosità e il considerevole costo economico della metodica analitica. Le coordinate GPS di ogni punto corrispondono a quelle del rispettivo punto di campionamento delle REE (Tabella 2.1.1).

2.2) ANALISI DEI POPs

Il metodo è composto da cinque passaggi:

4. Estrazione;
5. Prima concentrazione;
6. Purificazione del campione;
7. Seconda concentrazione;
8. Analisi strumentale.

2.2.1) Estrazione

Per l'estrazione degli analiti dal campione è stato utilizzato un sistema liquido-liquido in continuo sviluppato internamente al laboratorio e in seguito modificato (Moret et al., 2005) costituito da un estrattore in pirex della capacità di circa 12 litri. Sul fondo viene posta un'ancoretta magnetica per l'agitazione, alla testa dell'estrattore tramite un raccordo SVL viene montato un sistema refrigerante, mentre la dispersione del solvente nel campione è garantita da un'asticella di vetro munita di setto poroso poggiante sul fondo. Sulla parte superiore dell'apparato, vicino al collo dell'estrattore, è collegato un tubo in vetro al quale viene agganciato, tramite raccordo SVL, un pallone da 500 mL che conterrà la soluzione estraente; al di sotto del pallone viene posto in seguito un apparato riscaldante. Quest'ultimo, riscaldando il solvente contenuto nel pallone ne causerà l'evaporazione. Salendo lungo il tubo di vetro, i vapori della miscela estraente incontreranno la serpentina del sistema refrigerante che, condensando, goccioleranno all'interno dell'asticella di vetro. Essendo quest'ultima munita all'estremità di un setto poroso, provocherà la dispersione del solvente in piccole bollicine che verranno disperse nel campione grazie all'azione dell'ancoretta magnetica. Lentamente il solvente salirà, causando la formazione di un'interfaccia acqua-solvente e, raggiunto un certo livello, inizierà a scivolare lungo il braccio dell'estrattore fino a ricadere nel pallone.

All'interno dell'estrattore viene posto il campione di acqua per un volume di circa 11 L a cui vengono aggiunti 50 μL di standard interni in metanolo (concentrazione 40 $\text{pg}/\mu\text{L}$). Si monta l'intero sistema versando nel pallone i 210 mL di miscela estraente (pentano/diclorometano 2:1 v/v) e aggiungendo uno specifico mix di marcati ^{13}C (50 μL ad una concentrazione di 40 $\text{pg}/\mu\text{L}$ per ciascun PCB, 2-5 $\text{ng}/\mu\text{L}$ per i PBDE e di 1 $\text{ng}/\mu\text{L}$ per gli IPA).

Si attiva l'agitazione posta sul fondo dell'estrattore avendo cura di regolarla al minimo limitando così i moti turbolenti. Quando il refrigerante raggiunge la temperatura di lavoro (4°C) si può far partire l'estrazione accendendo il riscaldamento. Una volta giunto a regime, dal refrigerante è possibile osservare un ricadere di circa una goccia al secondo di solvente. Dopo 24 h di lavoro va spento l'apparato riscaldante e, una volta che l'intero sistema si è raffreddato, va disattivata anche l'agitazione.

Infine va recuperato il solvente organico tramite l'aggiunta di acqua dalla cima dell'asta, avendo cura di recuperarne il più possibile evitando però di raccogliere anche l'acqua del campione.



Figura 2.2.1: estrazione di tre campioni d'acqua.

2.2.2) Prima Concentrazione

Per ridurre i volumi del campione in maniera ripetibile è stato utilizzato il Turbovap® II (Caliper Life Science, Hopkinton, MA, USA). Sono disponibili sei postazioni a ciascuna delle quali corrisponde un ugello che eroga un leggero flusso di azoto sulla superficie del campione precedentemente posto in appositi ditali del volume di 200 mL.

Tramite il pannello di controllo è possibile regolare la pressione del flusso di azoto, la temperatura del bagno ad acqua, ed infine è possibile impostare un sensore che avvisi quando il campione arriva al volume di 0.5 mL.

Utilizzando questo sistema il volume dell'estratto è stato ridotto da circa 170 mL fino a 500 µL a una temperatura di 23°C in un flusso di azoto alla pressione di circa 0.6 bar.

Prima della concentrazione il campione è stato asciugato aggiungendo 2 spatole di solfato anidro di sodio (Na_2SO_4) all'interno del pallone. Una volta sedimentato il solfato il campione è stato trasferito nel ditale di vetro evitando di farvi cadere i granuli di solfato all'interno e si è proceduto al risciacquo con tre aliquote di n-esano per recuperare quanto più campione possibile.

2.2.3) Purificazione

Per la purificazione del campione è stato utilizzato il sistema automatizzato (PowerPrep™, FMS, Fluid Management System Inc., Waltam, MA, USA). Ciò permette di regolare flusso, direzione e il tipo di solvente, convogliandolo all'interno di una o più colonnine cromatografiche contenenti diverse fasi stazionarie (silice, allumina o carbone attivo). In questo caso è stata utilizzata unicamente una colonna riempita con silice neutra. I 500 µL ottenuti dalla concentrazione sono stati trasferiti in un'apposita siringa di vetro assieme a tre aliquote di esano, di uguale misura, usate per il lavaggio del ditale. I 2 mL così ottenuti sono stati iniettati direttamente in testa alla colonna dello strumento, preventivamente caricata e condizionata con 50 mL di n-esano.

Il campione è stato eluito con 30 mL di n-esano e poi con 30 mL di miscela 1:1 di n-esano e diclorometano e raccolto in un ditale di vetro.

Tra un campione e un altro, lo strumento veniva lavato tramite tre cicli di pulizia con 50 mL una miscela 1:1 di diclorometano e n-esano e 50 mL di n-esano.

2.2.4) Seconda concentrazione

I 60 mL ottenuti dalla purificazione sono stati nuovamente concentrati (sempre utilizzando il sistema Turbovap®) ad un volume di 500 µL; sono stati aggiunti 100 µL di isoottano e si è continuato a concentrare fino al raggiungimento del volume di 100 µL. Infine sono stati aggiunti 20 µL di soluzione di recuperi e il campione è stato trasferito in una vial da autocampionatore.

2.2.5) Analisi strumentale

La determinazione qualitativa e quantitativa dei PCB è stata effettuata tramite gascromatografia in colonna capillare. Lo strumento utilizzato per determinare gli analiti è un gascromatografo Hewlett Packard-Agilent 6890 serie GC system (con colonna HP5MS 0,25 mm x 0,25 µm da 60 m), accoppiato a uno spettrometro di massa a doppia focalizzazione MATXP95 Thermo Finnigan.

Per la determinazione di IPA e PBDE, invece, lo strumento utilizzato è un gascromatografo Agilent Technologies 7890 (colonna HP5MS 0,25 mm x 0,25 µm, 60 m, per gli IPA; colonna HP-5MSHP-5MS 0,25 mm x 0,25 µm, 15 m per i PBDE) accoppiato ad uno spettrometro di massa, con sorgente ad impatto elettronico e analizzatore a quadrupolo (Mass Selective Detector Agilent Technologies modello 5975C, Palo Alto, CA, USA).

2.2.6) Analisi quantitativa

Per la quantificazione dei PCB sono stati aggiunti ad ogni campione 23 ^{13}C PCB certificati (EC-4058 mixture, Cambridge Isotope Laboratories, Andover, Massachusetts, USA) come standard interni prima dell'estrazione. Alcuni congeneri sono stati quantificati utilizzando un marcato specifico per ognuno: 81, 77, 123, 114, 105, 126, 167, 156, 157, 169 e il 189. Il motivo di questa scelta risiede nel comportamento chimico diverso di questi congeneri dovuto alla loro diversa struttura molecolare; si tratta infatti dei congeneri denominati dioxin-like. In generale è stato poi utilizzato un congenere per ogni famiglia di omologhi; in particolare, il ^{13}C -PCB3 è stato usato per la quantificazione dei congeneri mono-CB, il ^{13}C -PCB15 per i di-CB, il ^{13}C -PCB28 per i tri-CB, il ^{13}C -PCB52 per i tetra-CB, il ^{13}C -PCB118 per i penta-CB, il ^{13}C -PCB153 per gli esa-CB e il ^{13}C -PCB180 per gli epta-CB, il ^{13}C -PCB194 per gli otta-CB, il ^{13}C -PCB208 per i nona-CB e il ^{13}C -PCB209 per il deca-CB. Per il calcolo del recupero sono stati utilizzati i congeneri ^{13}C -PCB47, ^{13}C -PCB141.

Per la quantificazione dei PBDE sono stati aggiunti ad ogni campione 6 ^{13}C PBDE: il ^{13}C -PBDE28 per i tribromodifenileteri, il ^{13}C -PBDE47 per i tetrabromodifenileteri, il ^{13}C -PBDE99 per i pentabromodifenileteri, il ^{13}C -PBDE153 per gli esabromodifenileteri ed infine il ^{13}C -PBDE183 e il ^{13}C -PBDE190 per i rispettivi congeneri.

Per la quantificazione degli IPA sono stati utilizzati 3 ^{13}C IPA certificati: ^{13}C -acenaftene per quantificare acenaftilene e acenaftene, ^{13}C -fenantrene per fluorene, fenantrene, antracene, fluorantene, pirene, benzo(a)antracene e crisene, ^{13}C -benzo(a)pirene per benzo(b)fluorantene, benzo(k)fluorantene, benzo(a)pirene, benzo(g,h,i)perilene, indeno(1,2,3,c,d)pirene e dibenz(a,h)antracene. Per il calcolo del recupero è stato utilizzato il ^{13}C Crisene.

L'utilizzo di standard marcati è basato sull'assunzione che il loro comportamento durante tutte le fasi di estrazione e di purificazione sia analogo a quello dei rispettivi nativi. Considerando che vi sono delle inevitabili perdite di analita, se anche i marcati a concentrazione nota subiscono gli stessi processi, è comunque possibile ricavare le concentrazioni iniziali dal confronto delle aree dei picchi cromatografici. Lo spettrometro di massa è in grado poi di distinguere i congeneri marcati dai nativi in base ad un diverso rapporto massa/carica.

Il rivelatore, però, mostra differente sensibilità nei confronti dei diversi congeneri, rendendo dunque necessaria una correzione attraverso dei fattori di risposta strumentali congenere-specifici. Il procedimento prevede l'iniezione, nelle stesse condizioni di analisi dei campioni, di una soluzione a concentrazione nota contenente tutti i congeneri, sia nativi che standard; dal confronto delle aree è poi possibile ottenere dei dati di concentrazione corretti.

La formula generale di partenza è dunque:

$$C_i' : A_i = C_s : A_s \quad \Longrightarrow \quad C_i' = (A_i / A_s) * C_s$$

dove

C_i' = concentrazione dell'i-esimo composto nel campione.

A_i = area del picco dell'i-esimo composto.

C_s = concentrazione nota dello standard dell'i-esimo composto.

A_s = area del picco dello standard dell'i-esimo composto.

Introducendo i fattori di risposta si ottiene:

$$C_i = C_i' / F_i$$

dove:

$$F_i = (A_i / A_s) * (C_s / C_i)$$

In cui:

F_i = fattore di risposta strumentale del composto i-esimo rispetto allo standard.

A_i = area del picco del composto i-esimo a concentrazione nota.

A_s = area del picco dello standard a concentrazione nota del composto i-esimo.

Per l'integrazione delle aree dei picchi cromatografici dei PCB è stato utilizzato il software *XcaliburTM 2.0*; per quelle di IPA e PBDE è stato utilizzato il software *HP Chemstation, G1034C*, versione C.03.00. Per la raccolta dei dati e la preparazione dei grafici sono stati usati dei fogli *Microsoft[®] Office Excel* e *LibreOffice Calc*. In Tabella 2.2.1 sono riassunti standard utilizzati per l'intera metodica analitica.

Tabella 2.2.1: riepilogo degli standard utilizzati per le analisi e la preparazione dei fattori di risposta.

	Surrogati	Marcati ¹³C	Recuperi
PCB	PCB congener Mix#1, #2, #3, #5 – Accustandard	Isotope Labeled PCB Standards CIL	Isotope Labeled PCB Standards CIL
PBDE	EO-5103 CIL	EO-5100 CIL	-
IPA	PAH Mix 9 (US EPA 16) Dr. Ehernstorfer	Carbon-13 Labeled Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Standards CIL	Carbon-13 Labeled Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Standards CIL

2.2.7) Analisi qualitativa

Per l'analisi qualitativa, l'identificazione dei singoli congeneri è avvenuta attraverso il confronto dei tempi di ritenzione dei picchi cromatografici dei campioni, rispetto a quelli di miscele standard.

La concentrazione dei PCB è stata calcolata come una somma di 126 congeneri, corrispondenti a 107 picchi cromatografici (i congeneri che coeluiscono sono indicati come somma): 3 monoclorobifenili (PCB 1, 2, 3), 10 diclorobifenili (10+4, 7+9, 6, 5+8,

11, 12, 15), 17 triclorobifenili (PCB 19, 18, 17, 24+27, 16+32, 29, 34, 26, 25, 31, 28, 20+33, 22, 37), 23 tetraclorobifenili (PCB 45, 46, 69, 52, 49, 47+48, 44, 42+59, 71+41+64, 40, 67, 63, 74, 70, 66, 56+60, 81, 77), 24 pentaclorobifenili (PCB 104, 103, 93+95, 91, 92, 84+90+101, 99, 119, 83, 97, 87+115, 85, 110, 82, 107, 123, 118, 114, 105, 126), 22 esaclorobifenili (PCB 136, 151, 135+144, 147, 149, 134, 131, 146, 153, 132, 141, 137, 138+164, 158, 129, 128+167, 156, 157, 169), 17 eptaclorobifenili (PCB 179, 176, 178, 187, 183, 185, 174, 177, 171, 173, 172, 180, 193, 191, 170+190, 189), 7 ottaclorobifenili (PCB 197, 199, 196+203, 195, 194, 205), 3 nonaclorobifenili (PCB 208, 207, 206) e un decaclorobifenile (PCB 209).

L'analisi di PBDE ha riguardato un totale di 14 congeneri, rappresentativi delle miscele commerciali: 2 tribromodifenileteri (PBDE 17, 28), 3 tetrabromodifenileteri (PBDE 71, 47, 66), 3 pentabromodifenileteri (PBDE 100, 99, 85), 3 esaclorobromodifenileteri (PBDE 153, 154, 138), e 2 eptabromodifenileteri (PBDE 183,190).

Per quanto riguarda gli IPA, sono stati ricercati 15 congeneri, cioè i prioritari escluso il naftalene: acenaftilene (ACY), acenaftene (ACE), fluorene (FL), fenantrene (PHE), antracene (ANT), fluorantene (FLA), pirene (PYR), benzo(a)antracene (BaA), crisene (CHR), benzo(b)fluorantene (BbF), benzo(k)fluorantene (BkF), benzo(a)pirene (BaP), benzo(g,h,i)perilene (BghiP), indeno(1,2,3,c,d)pirene (IcdP), dibenz(a,h)antracene (DahA).

Il riconoscimento di ogni congenere è stato eseguito con l'utilizzo delle tecniche SIM (*Selective Ion Monitoring*, per lo spettrometro di massa a bassa risoluzione) e MID (*Multiple Ion Detection*, per lo spettrometro di massa ad alta risoluzione), ovvero impostando gli strumenti in modo che monitorino solamente gli ioni con le masse tipiche di ogni famiglia di congeneri. Questa modalità consente di aumentare fino a due ordini di grandezza la sensibilità dello strumento rispetto all'acquisizione di uno spettro di massa completo (full-scan).

2.2.8) Pulizia dei materiali

Gli estrattori, all'inizio di ogni campagna di campionamento sono stati sciacquati con acqua, lavati con acido solforico concentrato (Romil Ltd., Cambridge, GB; Selected Assured Acid, Sulphuric Acid 1.84) e nuovamente sciacquati abbondantemente; tra un campione e l'altro gli estrattori venivano semplicemente lavati con acqua di rete.

Le asticelle in vetro prima di ogni campagna venivano pulite con acido solforico concentrato (H_2SO_4) lasciando il setto poroso in immersione nello stesso per circa 24 ore. In seguito venivano abbondantemente lavate con acqua di rete.

Tutta la vetreria utilizzata nel corso delle analisi veniva preventivamente lavata con acqua e sapone (Contrad[®] 2000), asciugata con acetone e decontaminata tramite un lavaggio composto da tre aliquote di diclorometano e tre di n-esano. I solventi utilizzati erano di grado di purezza pesticidi (Romil Ltd., Cambridge, GB).

2.3) ANALISI DELLE TERRE RARE

2.3.1) Preparazione dei campioni

Una volta raccolti, i campioni d'acqua sono stati trasportati in laboratorio e preparati per la loro conservazione fino al momento dell'analisi.

Una parte del campione è stata filtrata (filtri MINISART SRP 25, SARTORIUS STEDIM BIOTECH; membrana in PTFE con diametro dei pori di 0,2 μm) mentre la restante parte è stata conservata tal quale. In questo modo si possono distinguere due frazioni, una particolata e una disciolta, che giocano diversi ruoli nel sistema acquatico in studio. Tutti i campioni (filtrati e non) sono stati poi congelati alla temperatura di -20°C fino al momento dell'analisi.

La preparazione dei campioni per le analisi è stata fatta nel laboratorio classe 100 (clean-room) per evitare problemi di contaminazione; in questa particolare area di lavoro infatti possono essere presenti al massimo 100 particelle per piede cubo di diametro maggiore o uguale a 0,5 μm oppure 3,5 particelle/litro. Il particolato atmosferico costituisce una delle principali sorgenti di contaminazione per l'analisi di elementi in tracce ed è pertanto indispensabile svolgere queste operazioni in un ambiente idoneo.

La procedura per la preparazione dei campioni messa a punto nei laboratori di IDPA (Istituto per la Dinamica dei Processi Ambientali), prevede la loro acidificazione con acido nitrico ultrapuro (Romil-UPA) al 10% e la diluizione con acqua ultrapura fino ad avere un rapporto 1:10. (Turetta et al., 2004).

2.3.2) Analisi strumentale

Lo strumento utilizzato per la determinazione dei contenuti totali di REE (Terre rare: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Yb, Lu) è uno spettrometro di massa a settore magnetico con ionizzazione al plasma accoppiato induttivamente (ICP-SFMS - Element2, Thermo Scientific, Bremen GMBH).

Questo sistema offre numerosi vantaggi:

- Limiti di rivelabilità molto bassi e alta sensibilità;
- Rapidità di analisi;
- Possibilità di effettuare analisi multielementari;

In Figura 2.3.1 è riportata una fotografia dello strumento utilizzato per l'analisi strumentale.



Figura 2.3.1: ICP-SFMS.

La quantificazione degli analiti è stata fatta utilizzando il metodo delle aggiunte standard: 9 aliquote dello stesso tipo di matrice (acqua marina diluita e acidificata) sono state addizionate di uno standard multi elementare a concentrazione crescente (0, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 50, ppt) a partire da una soluzione madre di 1000 mg/L di REE (ICP-MS Spex-Certi Prep. Metuchen, NJ-USA).

2.3.3) Pulizia dei materiali

Tutto il materiale utilizzato per la determinazione delle terre rare è stato sottoposto ad una procedura di pulizia in uso presso i laboratori IDPA (*Turetta et al., 2005*):

1. Risciacquo con acqua MilliQ;

2. Primo lavaggio a caldo (50°C) in acqua MilliQ e sapone sgrassante (15 giorni in bagno caldo) e successivo risciacquo con acqua ultrapura (Elga);
3. Primo lavaggio con acqua MilliQ e acido nitrico di grado ultrapuro (Romil-UPA) al 5 % (15 giorni in bagno);
4. Il materiale è stato portato in clean-room e quindi nuovamente sciacquato con acqua MilliQ e lasciato in un bagno di acqua e acido nitrico ultrapuri al 2% per 15 giorni;
5. Il punto “4” è stato ripetuto una seconda volta per altri 15 giorni;
6. Dopo un risciacquo finale il materiale è stato riposto in una soluzione di acqua e acido nitrico ultrapuri allo 0,1% in tripla busta di polietilene per il mantenimento.

2.4) QUALITA' DEL DATO

2.4.1) POPs

Sono state eseguite analisi del bianco procedurale, ottenuto utilizzando la matrice acquosa di un campione già estratto, alla quale viene sottoposto nuovamente l'intero processo di estrazione e di purificazione. I valori trovati sono di 1,17 ng per i PCB, 17,2 ng per i PAH e 59,2 pg per i PBDE.

Non essendo disponibili in commercio materiali certificati, per stimare l'accuratezza sono state aggiunte quantità note di appositi standard all'interno dei campioni, per i quali il recupero è risultato essere compreso tra il 69% ed il 115%.

La precisione è stata stimata in base al calcolo della deviazione standard relativa percentuale dei valori trovati attraverso sei analisi ripetute, ottenendo valori RSD% medi pari a 18%.

I recuperi degli standard interni si assestano a valori compresi tra 21% e 95%.

Sono stati stimati i limiti di rivelabilità (LoD, Limit of Detection) strumentale per ogni congenere. Nel caso dei PCB essi risultano variare tra 5 fg e 50 fg. Per quanto riguarda i PAH si trovano valori tra 0,001 pg e 2 pg. I LoD per i PBDE risultano invece compresi tra 0,2 e 1,0 pg.

2.4.2) Terre rare

Precisione e accuratezza della misura sono state valutate mediante ripetute analisi di materiale certificato (NASS5, CRM-NRCC). Il materiale utilizzato non è certificato per le terre rare ciò nonostante è stato ugualmente utilizzato poiché esiste un'ampia letteratura che consente di verificare la bontà delle misure effettuate (*Kajiya et al., 2004; Lawrence and Kamber, 2007; Willie and Sturgeon, 2001; GeoReM, sito internet*).

Tabella 2.4.1: risultati analisi su materiale certificato e confronto con dati di letteratura (in parentesi la deviazione standard).

Elemento	Valore certificato da letteratura (ng/L)				Valore misurato (ng/L) ⁵
	Willie and Sturgeon, 2001	Shaw et al., 2003	Lawrence and Kamber, 2007	GeoReM	
Lantanio	12.8 (1.2)	12.1 (0.5)	12.19 (1.14)	12.1 (0.22)	12.52 (0.38)
Cerio	4.0 (0.6)	4.5 (0.7)	5.72 (0.69)	2.02 (0.19)	4.88 (0.43)
Praseodimio	1.5 (0.2)	8.9 (0.5)	8.43 (0.65)	3.39 (0.2)	8.98 (0.39)
Neodimio	9.9 (1.8)	4.5 (0.2)	4.74 (0.34)	3.41 (0.9)	3.95 (0.37)
Samario	4.0 (0.4)	0.27 (0.03)	0.33 (0.03)	0.41 (0.08)	0.31 (0.07)
Europio	0.24 (0.05)	1.6 (0.08)	1.83 (0.15)	1.03 (0.07)	1.63 (0.10)
Gadolinio	1.53 (0.28)	0.21 (0.04)	0.27 (0.03)	0.5 (0.02)	0.31 (0.07)
Terbio	0.29 (0.05)	1.78 (0.07)	1.82 (0.20)	0.95 (0.8)	1.69 (0.14)
Disprosio	1.65 (0.28)	0.37 (0.04)	0.47 (0.06)	0.51 (0.01)	0.48 (0.03)
Olmio	0.36 (0.05)	1.37 (0.03)	1.43 (0.20)	0.75 (0.03)	1.37 (0.14)
Erbio	1.24 (0.24)	0.15 (0.03)	0.21 (0.04)	0.41 (0.05)	0.21 (0.03)
Tullio	0.15 (0.03)	1.2 (0.04)	1.29 (0.38)	1.33 (0.03)	1.26 (0.04)
Ytterbio	1.10 (0.24)	0.18 (0.02)	0.19 (0.06)	0.49 (0.04)	0.20 (0.02)
Lutezio	0.20 (0.04)	12.1 (0.5)	12.19 (1.14)	12.1 (0.22)	12.52 (0.38)

Dalla tabella 2.4.1 si può vedere come i valori misurati rientrino nell'intervallo certificato definito dai dati in letteratura.

⁵ media di 10 analisi

2.5) DETERMINAZIONE DI SALINITA' E pH

Per ogni campione di acqua prelevato per le analisi delle REE, sono stati determinati il pH e la conducibilità. Da quest'ultima è stato possibile calcolare la salinità espressa come salinità pratica (PSS, Practical Salinity Scale) (*Perkin and Lewis, 1980*).

La formula attraverso la quale si può ricavare la salinità pratica è la seguente:

$$S = 0.0080 - 0.1692 K_{15}^{1/2} + 25.3851 K_{15} + 14.0941 K_{15}^{3/2} - 7.0261 K_{15}^2 + 2.7081 K_{15}^{5/2}$$

Nella formula scritta sopra, S è il valore della salinità pratica (adimensionale) e K_{15} è il rapporto di conducibilità elettrica fra un campione di acqua di mare e una soluzione di cloruro di potassio di concentrazione 32,4356 g/kg entrambi alla temperatura di 15°C e alla pressione normale. Per definizione un valore di K_{15} pari a 1 corrisponde ad una salinità pratica di 35 (*Grosso et al., 2010*).

Lo strumento utilizzato è un Multimetro MM40+ (Crison Instrument, Alella, Barcellona, Spagna) dotato di multisensore 5059P.

CAPITOLO 3: RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1) RISULTATI DELLE ANALISI DEI POPs

Verranno ora presentati i risultati relativi alle tre tipologie di inquinanti organici persistenti per le quattro campagne di campionamento effettuate.

3.1.1) PCB

I risultati sono riassunti in Tabella 3.1.1 come concentrazioni totali espresse in pg/L e illustrati nel grafico di Figura 3.1.1.

Tabella 3.1.1: concentrazioni totali PCB

pg/l	A	B	C	D
QA1-2	328	390	172	144
QA2-1	711	387	336	159
QA2-2	481	330	511	204
QA3-1	777	583	197	516
QA3-3	415	307	238	375
QA4-1	122	84,0	74,9	115
QA4-3	143	141	170	135
QA5-2	91,2	50,4	97,2	59,2
QA6-1	83,5	54,7	86,3	78,4
QA6-3	124	47,8	50,5	92,2

Nella figura che segue si può notare come i livelli di concentrazioni dei campioni prelevati nei punti QA1-2, QA2-1, QA2-3, QA3-1, QA3-3 siano mediamente più alti rispetto ai rimanenti campioni, con alcune variazioni stagionali.

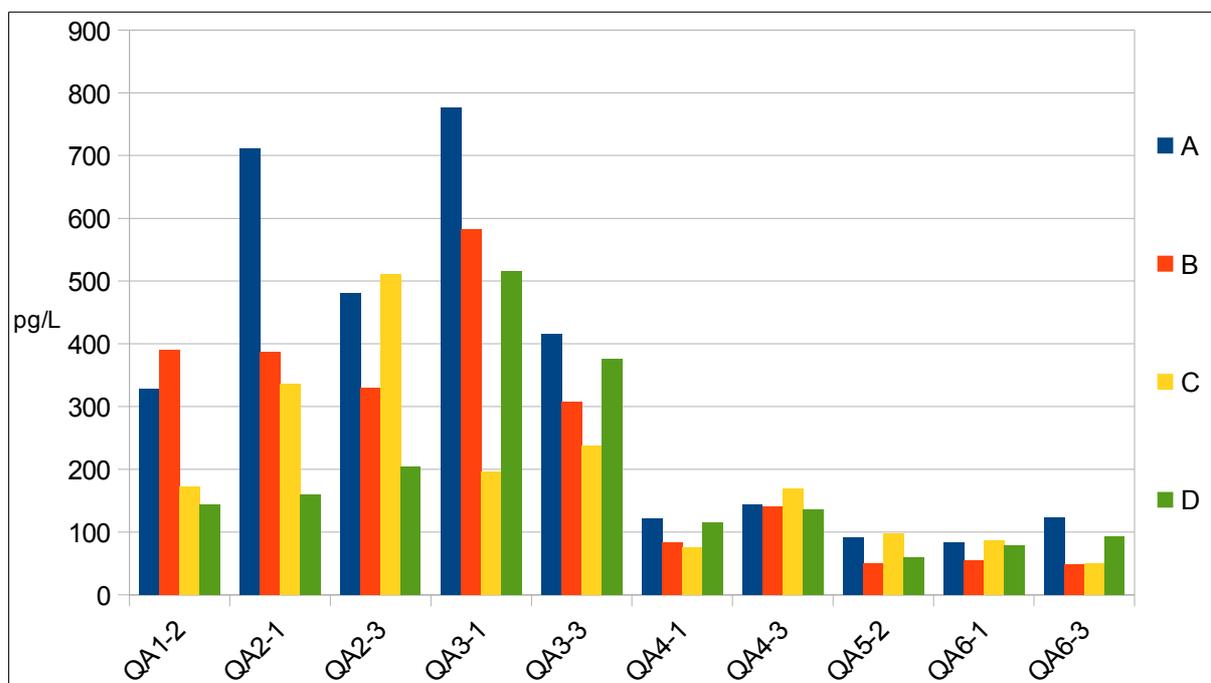


Figura 3.1.1: concentrazioni totali PCB.

Oltre alle concentrazioni totali di PCB intese come somme di tutti i congeneri ricercati, può essere utile presentare anche i dati di concentrazione relativi ai PCB indicatori. Si tratta di sette congeneri (PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180) anche chiamati indicators-PCBs; vari studi hanno dimostrato che questi PCB sono i congeneri più abbondanti di ogni famiglia e possono essere utilizzati per stimare l'abbondanza di tutti gli altri. Le concentrazioni di ogni congenere di PCB indicatore sono riportate in Allegato 2.

Tabella 3.1.2: concentrazioni totali PCB indicatori.

pg/L	A	B	C	D
QA1-2	83,8	95,7	43,4	44,2
QA2-1	224	97,9	92,5	51,0
QA2-2	135	71,7	140	48,4
QA3-1	212	131	62,0	171
QA3-3	109	82,2	61,2	63,5
QA4-1	27,8	21,8	22,3	35,3
QA4-3	31,0	22,8	49,7	34,2
QA5-2	20,6	14,6	25,3	9,19
QA6-1	17,9	12,3	19,8	22,0
QA6-3	23,8	11,4	13,3	26,7

Come si può vedere in Figura 3.1.2, l'andamento degli indicatori rispecchia quello delle somme totali di tutti i congeneri. Molte linee guida infatti intendono come somma totale la somma di questi congeneri solamente, e i valori limite di concentrazione sono espressi in questo modo.

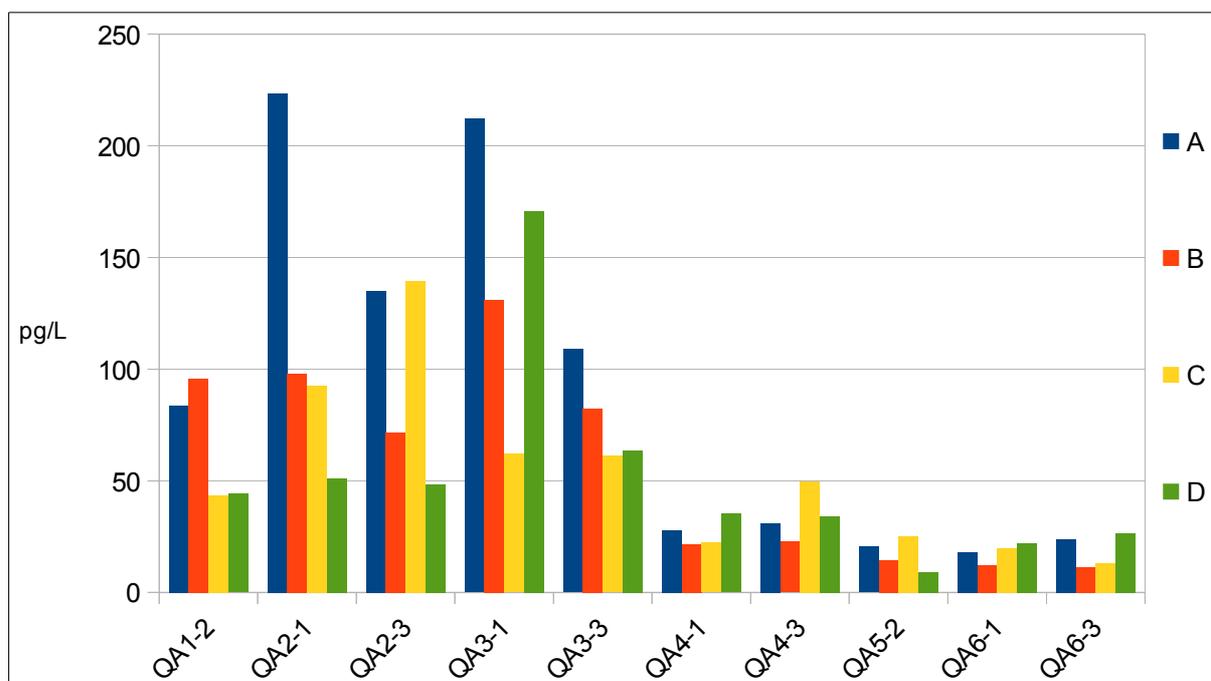


Figura 3.1.2: concentrazioni totali PCB indicatori

Per effettuare una valutazione di tossicità sono state calcolate le tossicità equivalenti (TEQ) ottenute moltiplicando le concentrazioni dei congeneri (riportate in Allegato 3) con il proprio fattore congenere specifico di equivalenza (vedi paragrafo 1.2.1.4). I risultanti TEQ sono stati sommati per ottenere un indicatore del potenziale tossico dei campioni espresso come equivalenti tossici di 2,3,7,8-TCDD e proposto in Tabella 3.1.3.

Tabella 3.1.3: tossicità equivalenti.

pg TEQ/L	A	B	C	D
QA1-2	0,00042	0,00052	0,00035	0,00031
QA2-1	0,00158	0,00073	0,02464	0,00033
QA2-2	0,00091	0,00057	0,00071	0,00139
QA3-1	0,00141	0,00091	0,00031	0,00119
QA3-3	0,00045	0,00064	0,00045	0,00028
QA4-1	0,00019	0,00557	0,00015	0,06084
QA4-3	0,11096	0,10450	0,00035	0,00052
QA5-2	0,00005	0,00019	0,00017	0,00010
QA6-1	0,00008	0,00023	0,00023	0,00014
QA6-3	0,00002	0,00479	0,00023	0,00013

I valori più alti sono stati evidenziati in tabella in grassetto; i livelli sono sempre molto bassi. Ad esempio il D.lgs 152/2006, per le acque sotterranee prevede un limite di concentrazione per TCDD/F di $4 \cdot 10^{-6}$ µgTEQ/L pari a 4 pgTEQ/L.

Per ogni campagna di campionamento vengono di seguito riportate le concentrazioni in pg/L di ogni famiglia di congeneri in ogni campione; le concentrazioni di PCB-11 (diclorobifenile) sono state escluse in quanto trattasi di un congenere non presente nelle miscele commerciali un tempo in commercio, e della cui presenza in ambiente si sa ancora poco (vedi paragrafo 1.2.1.5).

Nelle tabelle e nei grafici che seguono sono riassunte le concentrazioni di ogni famiglia di omologhi di PCB per ogni campagna.

Tabella 3.1.4: concentrazioni di ogni famiglia di omologhi di PCB, campagna A.

pg/L	1-2A	2-1A	2-3A	3-1A	3-3A	4-1A	4-3A	5-2A	6-1A	6-3A
Mono-CB	1,99	<LoD	2,10	1,14	1,90	1,34	<LoD	1,16	0,92	1,76
Di-CB	10,9	13,0	11,3	18,2	10,6	4,94	9,60	14,1	7,52	10,6
Tri-CB	31,8	48,9	39,7	85,6	42,4	9,70	14,8	8,80	6,66	14,0
Tetra-CB	67,7	119	89,0	160	80,3	29,8	24,1	15,9	19,8	17,0
Penta-CB	92,6	279	158	252	169	38,7	48,1	23,7	22,7	49,9
Esa-CB	51,0	179	92,2	169	66,7	19,7	25,3	10,5	11,1	8,48
Epta-CB	18,1	43,3	44,0	62,1	20,7	5,86	0,91	4,89	5,11	6,32
Otta-CB	<LoD	10,9	4,79	9,00	<LoD	<LoD	5,57	<LoD	0,34	<LoD
Nona-CB	<LoD									
Deca-CB	<LoD	0,18	<LoD							

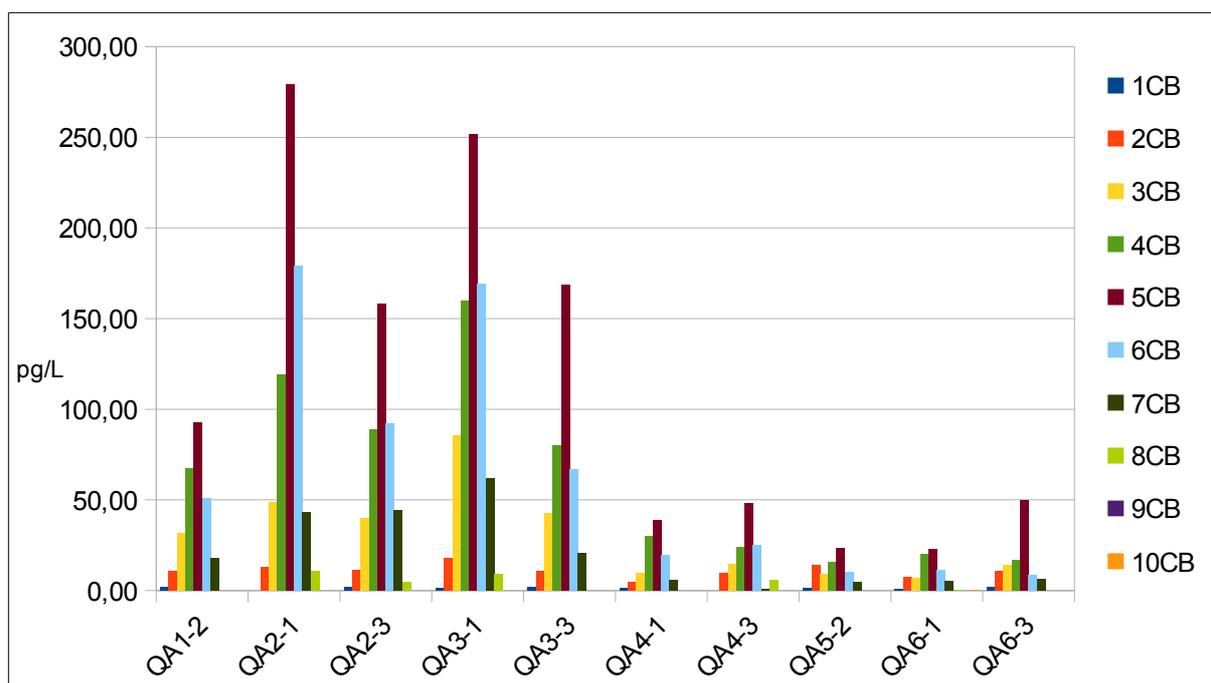


Figura 3.1.3: concentrazioni di ogni famiglia di omologhi di PCB, campagna A.

Notiamo in tutti i campioni un arricchimento nei congeneri penta-CB, seguito dai tetra-CB e esa-CB.

Tabella 3.1.5: concentrazioni di ogni famiglia di omologhi di PCB, campagna B.

pg/L	1-2B	2-1B	2-3B	3-1B	3-3B	4-1B	4-3B	5-2B	6-1B	6-3B
Mono-CB	0,32	1,14	0,16	0,28	<LoD	0,16	0,27	0,11	0,16	<LoD
Di-CB	0,42	6,89	4,13	6,72	2,50	1,77	0,38	0,02	<LoD	<LoD
Tri-CB	28,6	37,7	34,1	62,3	19,0	4,76	4,14	0,74	4,89	0,84
Tetra-CB	125	84,1	114	136	46,7	21,0	12,1	11,9	6,64	10,4
Penta-CB	146	128	73,9	208	131	26,9	40,6	12,0	20,6	10,8
Esa-CB	54,7	70,8	56,3	103	62,1	12,8	29,7	12,0	8,12	10,5
Epta-CB	20,5	19,8	22,6	40,2	29,7	9,21	29,9	10,0	10,6	9,61
Otta-CB	<LoD	4,34	1,82	5,97	2,64	<LoD	16,0	<LoD	<LoD	0,57
Nona-CB	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	0,93	5,59	<LoD	1,09	<LoD
Deca-CB	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	1,54	<LoD	<LoD	<LoD

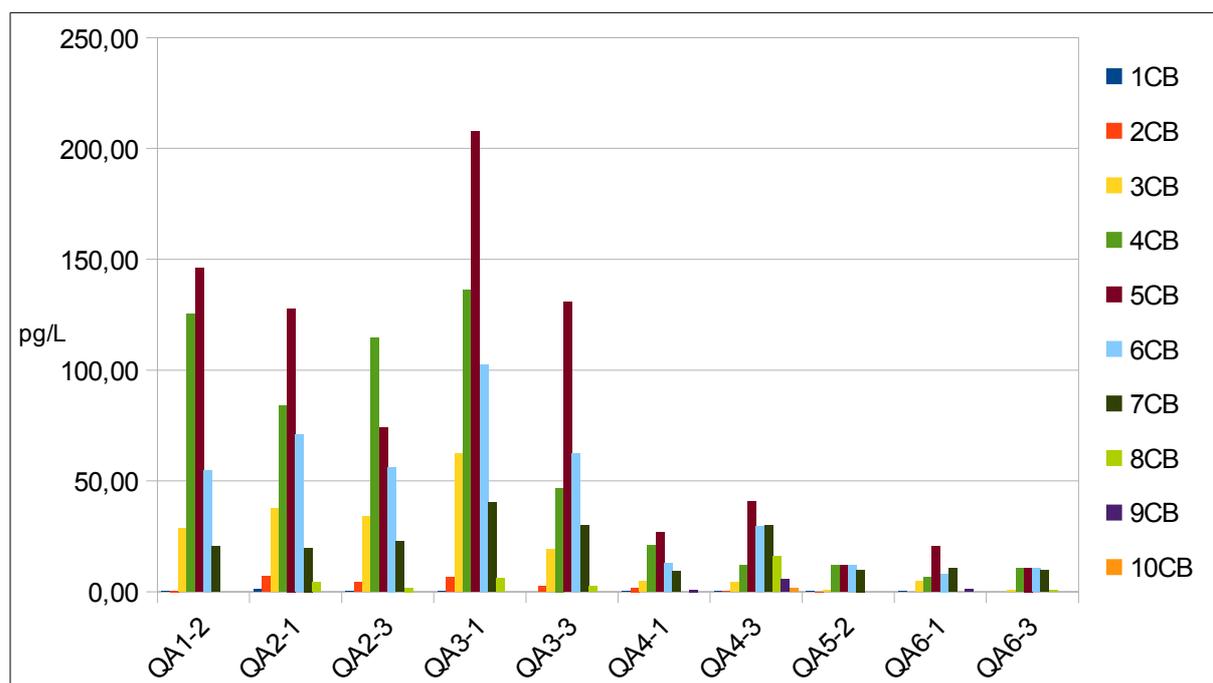


Figura 3.1.4: concentrazioni di ogni famiglia di omologhi di PCB, campagna B.

Per la campagna B i pattern di distribuzione delle famiglie sono molto simili alla precedente, con l'eccezione del campione QA2-2 in cui il congenere dominante è il tetra-CB.

Tabella 3.1.6: concentrazioni di ogni famiglia di omologhi di PCB, campagna C.

pg/L	1-2C	2-1C	2-3C	3-1C	3-3C	4-1C	4-3C	5-2C	6-1C	6-3C
Mono-CB	0,74	1,26	1,07	0,98	1,57	0,64	0,93	0,88	0,58	0,87
Di-CB	2,39	3,90	5,38	4,26	4,75	2,65	3,97	1,49	1,04	1,54
Tri-CB	22,5	34,0	23,6	13,0	19,8	1,78	8,93	11,4	14,2	2,96
Tetra-CB	24,3	46,8	46,1	25,1	40,9	8,32	19,0	12,3	15,5	8,96
Penta-CB	49,9	117	87,4	62,6	70,7	19,2	49,5	32,9	22,8	10,5
Esa-CB	26,2	63,7	114	54,0	54,8	25,0	49,0	21,9	16,6	14,3
Epta-CB	15,2	31,6	152	23,2	25,2	8,82	23,1	9,00	8,05	4,74
Otta-CB	6,94	8,95	50,2	1,64	4,98	3,57	1,52	1,75	4,37	0,46
Nona-CB	1,18	<LoD	4,29	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	0,26
Deca-CB	<LoD	0,33	<LoD							

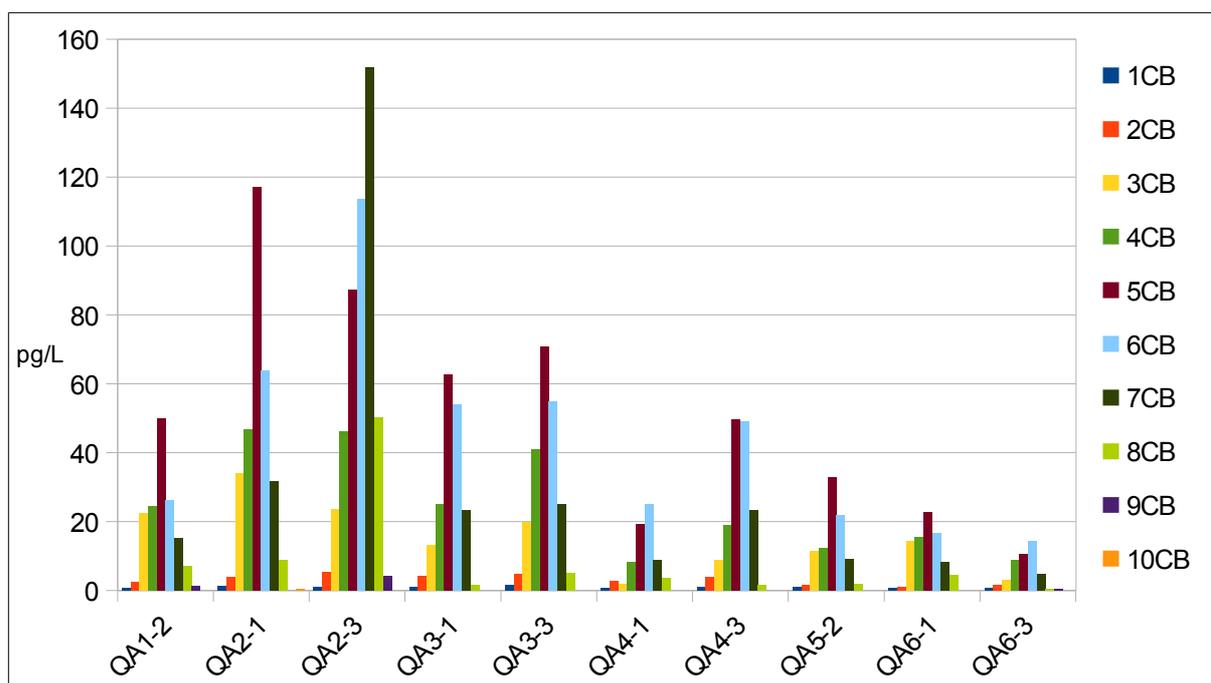


Figura 3.1.5: concentrazioni di ogni famiglia di omologhi di PCB, campagna C.

Anche in questo caso le distribuzioni sono confrontabili con quelle delle campagne precedenti, sempre con l'eccezione del campione QA2-3 che in quest'ultimo caso mostra un netto arricchimento nei congeneri epta-CB.

Tabella 3.1.7: concentrazioni di ogni famiglia di omologhi di PCB, campagna D.

pg/L	1-2 D	2-1 D	2-3 D	3-1 D	3-3 D	4-1 D	4-3 D	5-2 D	6-1 D	6-3 D
Mono-CB	<LoD	<LoD	2,70	<LoD	<LoD	<LoD	15,7	15,3	1,26	7,14
Di-CB	2,94	<LoD	3,11	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	1,42	0,49
Tri-CB	20,0	12,0	37,3	56,2	37,1	3,18	3,94	3,76	13,0	7,09
Tetra-CB	38,7	30,5	63,6	126	216	17,7	22,2	11,0	21,9	16,9
Penta-CB	42,5	36,5	43,6	166	71,0	25,0	29,3	10,8	23,6	21,8
Esa-CB	26,9	39,2	30,1	124	39,7	39,0	37,8	12,6	13,1	25,1
Epta-CB	8,49	30,0	16,4	42,7	11,4	27,1	22,5	5,27	3,71	13,6
Otta-CB	1,24	9,85	5,87	1,46	<LoD	2,85	3,00	0,49	0,41	<LoD
Nona-CB	0,49	1,19	1,01	<LoD	<LoD	<LoD	0,80	<LoD	<LoD	<LoD
Deca-CB	2,77	<LoD								

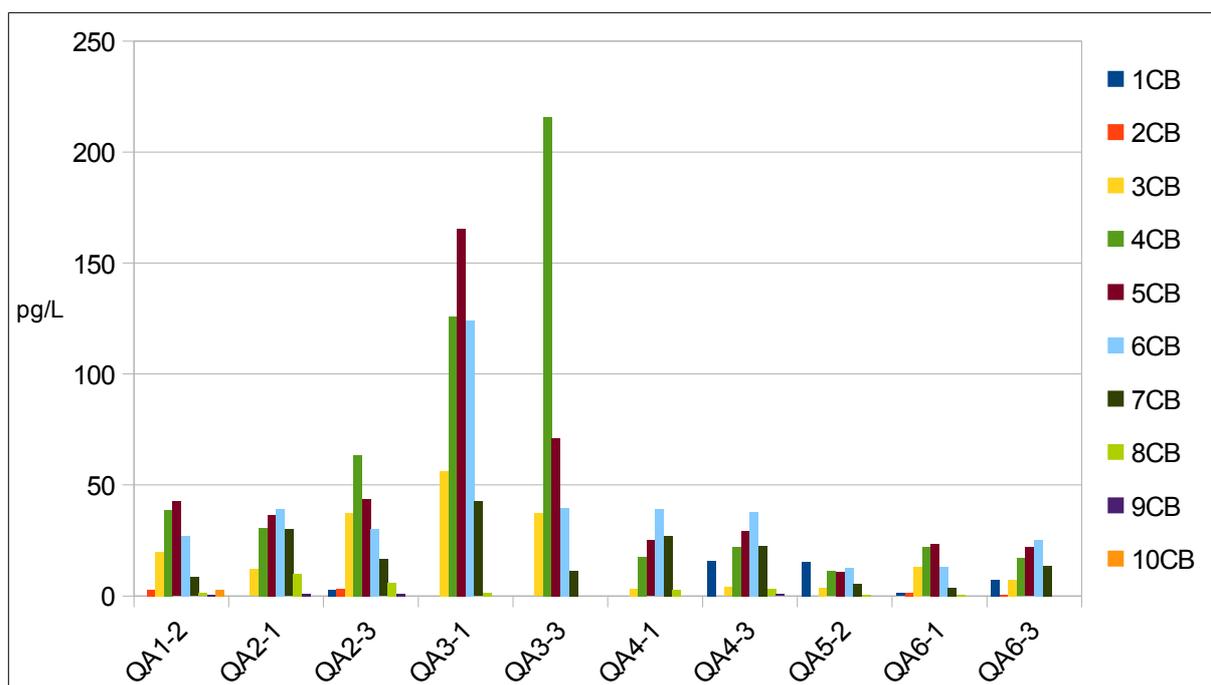


Figura 3.1.6: concentrazioni di ogni famiglia di omologhi di PCB, campagna D.

Questa campagna è quella con i pattern di distribuzione più irregolari: due campioni (QA2-3 e QA3-3) presentano un arricchimento nei congeneri tetra-CB, mentre i rimanenti campioni esibiscono concentrazioni leggermente superiori nei congeneri penta-CB o esa-CB.

3.1.2) PBDE

I risultati sono riassunti in Tabella 3.1.8 come concentrazioni totali espresse in pg/L e illustrati nel grafico di Figura 3.1.7.

Tabella 3.1.8: concentrazioni totali PBDE.

pg/L	A	B	C	D
QA1-2	594	1,00E+03	494	119
QA2-1	581	582	735	118
QA2-2	495	818	838	193
QA3-1	765	475	221	125
QA3-3	389	444	331	202
QA4-1	270	291	319	433
QA4-3	270	314	307	387
QA5-2	230	287	176	49,5
QA6-1	299	237	201	36,6
QA6-3	292	295	160	171

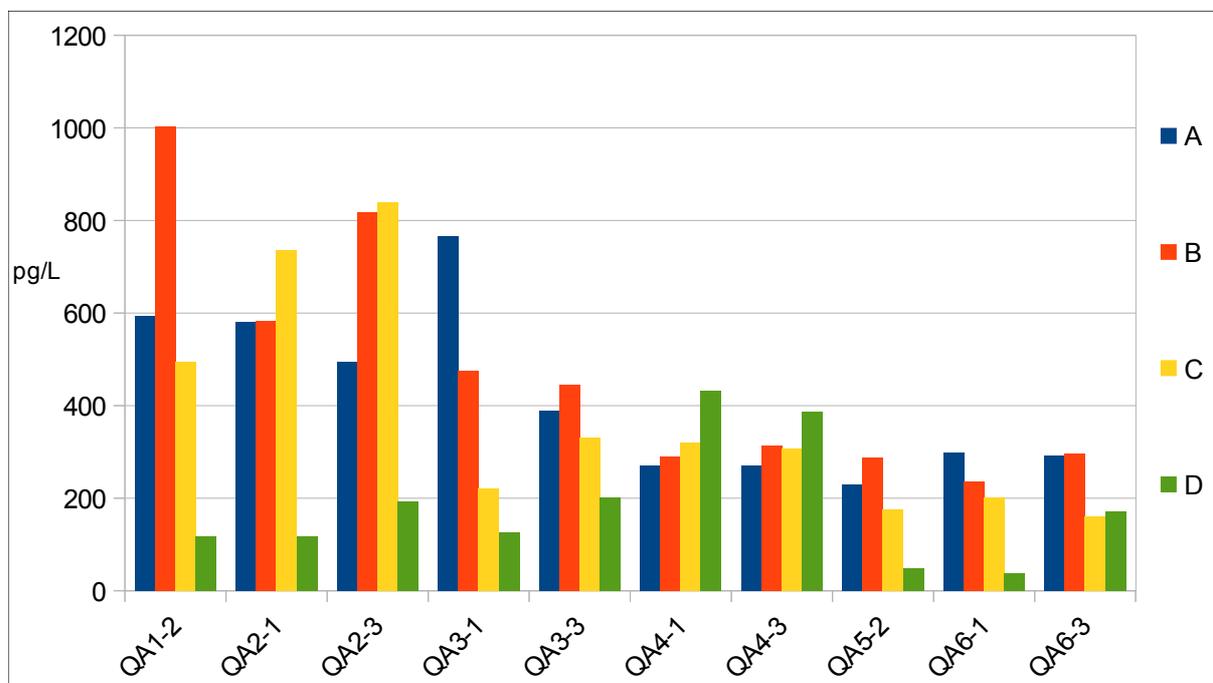


Figura 3.1.7: concentrazioni totali PBDE per ogni campagna.

Per ogni campagna di campionamento vengono di seguito riportate le concentrazioni in pg/L di ogni famiglia di congeneri. Non essendo mai stato rilevato nei campioni, il PBDE-209 non è stato riportato. Questo composto è caratterizzato infatti da un elevato limite di rivelabilità.

Tabella 3.1.9: concentrazioni di ogni famiglia di congeneri di PBDE, campagna A.

pg/L	1-2A	2-1A	2-3A	3-1A	3-3A	4-1A	4-3A	5-2A	6-1A	6-3A
3BDE	5,07	4,96	4,55	<LoD	6,80	3,54	4,98	3,22	3,14	3,58
4BDE	334	309	270	544	265	168	183	149	188	190
5BDE	237	253	209	221	111	96,1	77,9	75,7	105	96
6BDE	11,7	10,4	8,32	<LoD	4,28	2,25	2,92	1,53	2,75	2,83
7BDE	5,80	4,65	2,97	<LoD	1,29	0,27	1,26	<LoD	0,29	0,04

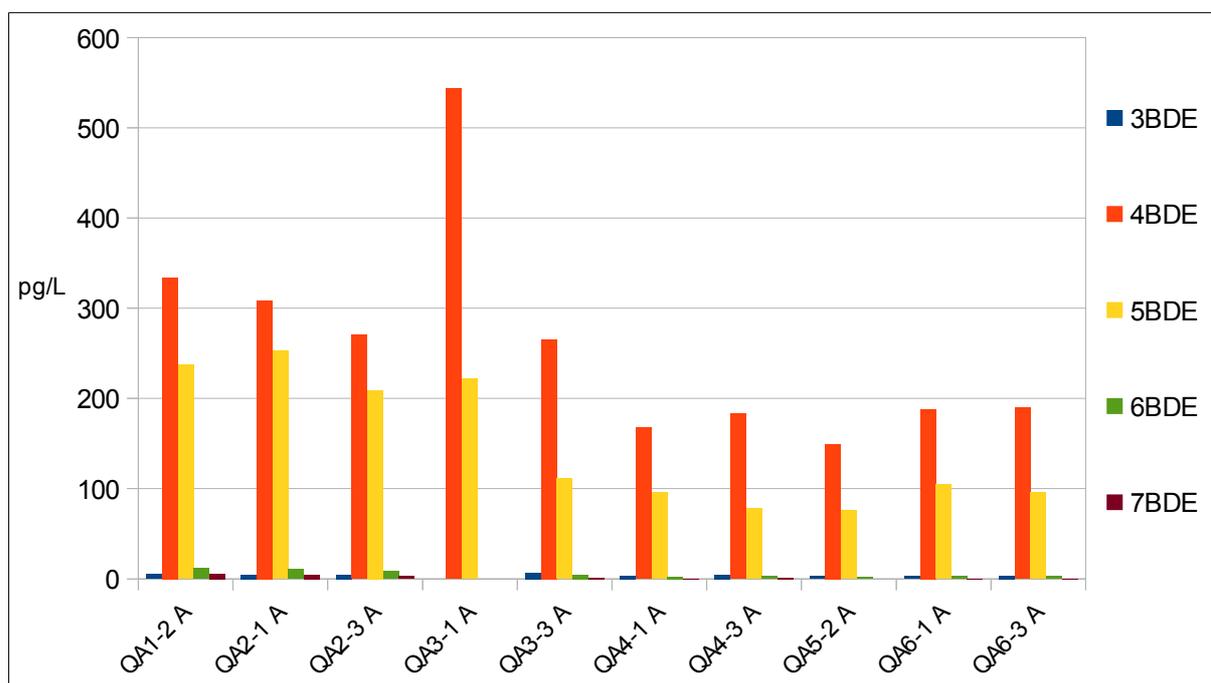


Figura 3.1.8: concentrazioni di ogni famiglia di congeneri di PBDE, campagna A.

Tabella 3.1.10: concentrazioni di ogni famiglia di congeneri di PBDE, campagna B.

pg/L	1-2B	2-1B	2-3B	3-1B	3-3B	4-1B	4-3B	5-2B	6-1B	6-3B
3BDE	6,78	6,39	5,86	4,35	6,97	4,91	8,87	3,86	2,94	3,45
4BDE	345	272	300	196	265	179	173	178	147	189
5BDE	628	281	489	268	166	99,0	117	101	83,2	100
6BDE	20,0	16,2	23,6	5,46	5,96	6,91	9,92	3,45	3,02	2,72
7BDE	3,12	5,65	0,17	1,12	0,20	0,61	4,77	0,61	<LoD	0,87

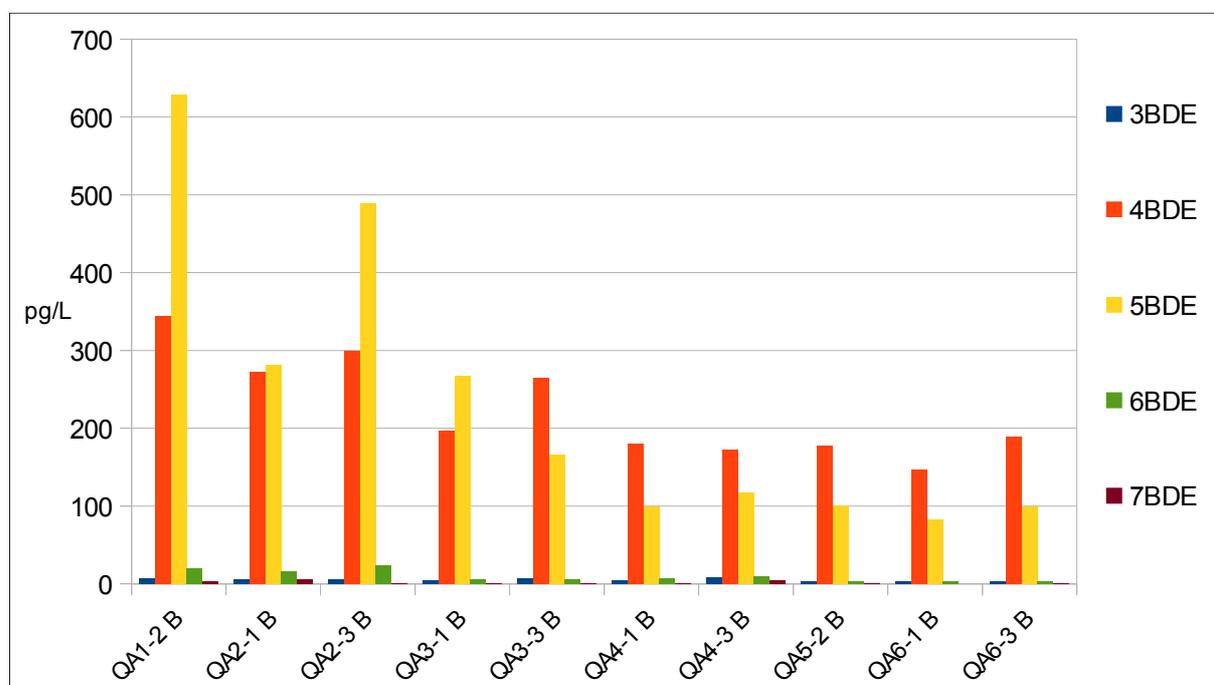


Figura 3.1.9: concentrazioni di ogni famiglia di congeneri di PBDE, campagna B.

Tabella 3.1.11: concentrazioni di ogni famiglia di congeneri di PBDE, campagna C.

pg/L	1-2C	2-1C	2-3C	3-1C	3-3C	4-1C	4-3C	5-2C	6-1C	6-3C
3BDE	5,60	9,48	8,64	1,70	1,88	1,34	4,56	1,30	1,39	1,38
4BDE	284	489	505	136	140	137	191	119	88,6	105
5BDE	193	226	312	81,5	187	171	106	55,3	109	52,2
6BDE	9,83	7,19	12,2	2,15	2,84	8,18	4,65	1,14	2,40	1,20
7BDE	1,63	3,40	<LoD	<LoD	<LoD	0,87	0,16	<LoD	<LoD	<LoD

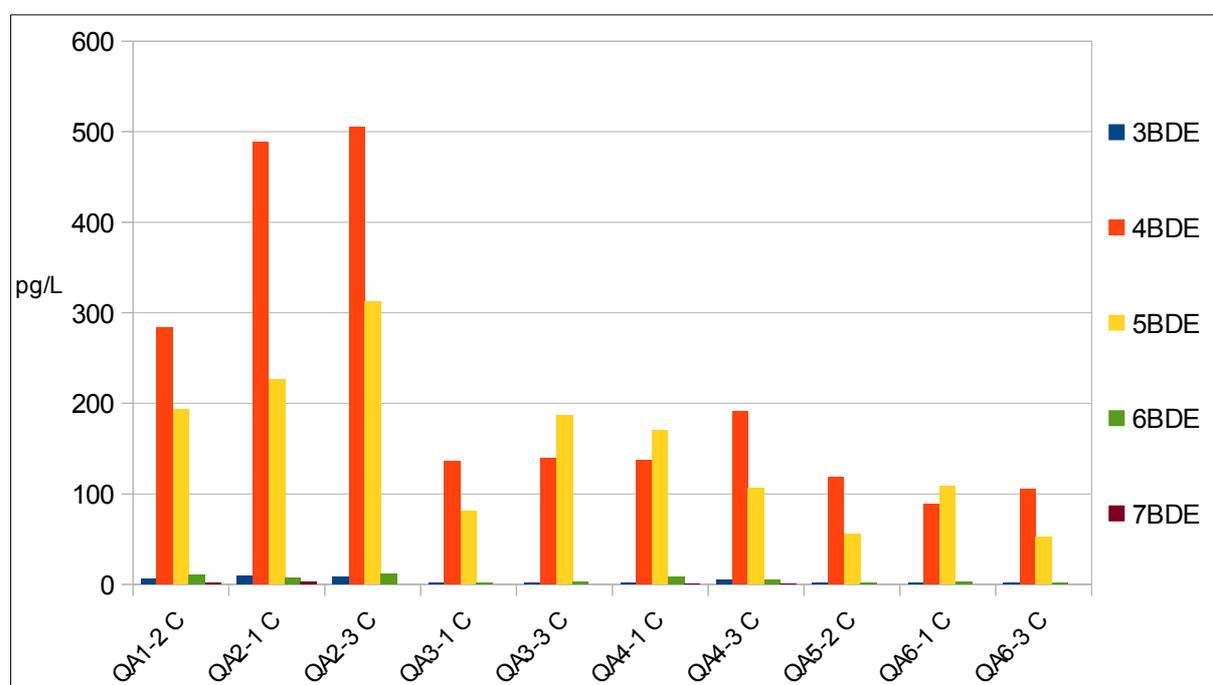


Figura 3.1.10: concentrazioni di ogni famiglia di congeneri di PBDE, campagna C.

Tabella 3.1.12: concentrazioni di ogni famiglia di congeneri di PBDE, campagna D.

pg/L	1-2 D	2-1 D	2-3 D	3-1 D	3-3 D	4-1 D	4-3 D	5-2 D	6-1 D	6-3 D
3BDE	1,32	0,74	1,08	6,76	4,57	1,37	1,27	0,70	0,64	1,45
4BDE	41,3	40,5	54,9	37,1	29,6	193	176	25,4	16,6	86,2
5BDE	62,1	68,2	124	45,3	166	229	202	22,5	17,7	78,5
6BDE	11,8	4,91	6,39	20,1	1,10	8,86	7,14	0,85	1,59	4,58
7BDE	2,04	4,13	6,62	16,2	0,68	0,47	0,13	<LoD	0,10	0,10

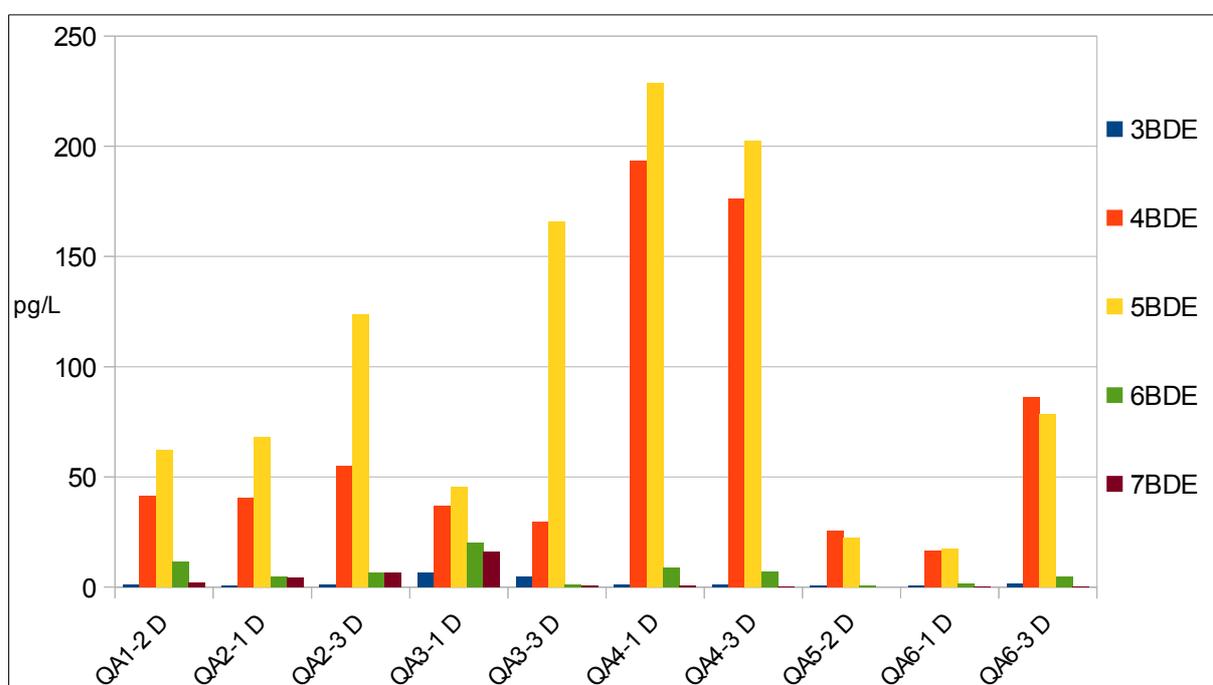


Figura 3.1.11: concentrazioni di ogni famiglia di congeneri di PBDE, campagna D.

Come si nota da un rapido esame dei grafici, i profili risultano molto regolari nelle prime tre campagne, con una netta predominanza dei congeneri tetra- e pentabromodifenileteri, ovvero i congeneri PBDE-47, PBDE-66 e PBDE-61 e i congeneri PBDE-85, PBDE-99 e PBDE-100 dei quali sono nettamente più abbondanti il 47, il 99 e in minor misura il 100. Nella campagna “D” i profili non mostrano la stessa regolarità e generalmente le concentrazioni di analiti sono più basse, pur mantenendo un arricchimento negli stessi congeneri.

Si noti inoltre come non sia evidente la differenza fra i campioni raccolti alle foci dei fiumi e gli altri, come invece si riscontrava nei PCB. Va ricordato infatti che i PBDE pur presentando delle analogie con i PCB, sono inquinanti di origine molto diversa.

3.1.3) IPA

I risultati per ogni campione di ogni campagna sono riassunti in Tabella 3.1.13 come la sommatoria delle concentrazioni di tutti gli IPA ricercati e quantificati espressa in ng/L.

Tabella 3.1.13: concentrazioni totali IPA.

ng/L	A	B	C	D
QA1-2	3,11	2,49	2,29	26,29
QA2-1	9,13	4,10	2,72	31,69
QA2-2	4,36	3,05	2,45	10,76
QA3-1	12,34	4,02	2,71	58,47
QA3-3	2,74	2,00	1,88	19,20
QA4-1	1,36	1,25	1,42	40,24
QA4-3	1,63	1,03	1,87	61,21
QA5-2	1,58	1,06	1,39	60,22
QA6-1	1,40	1,15	1,67	7,99
QA6-3	2,27	1,23	1,55	1,80

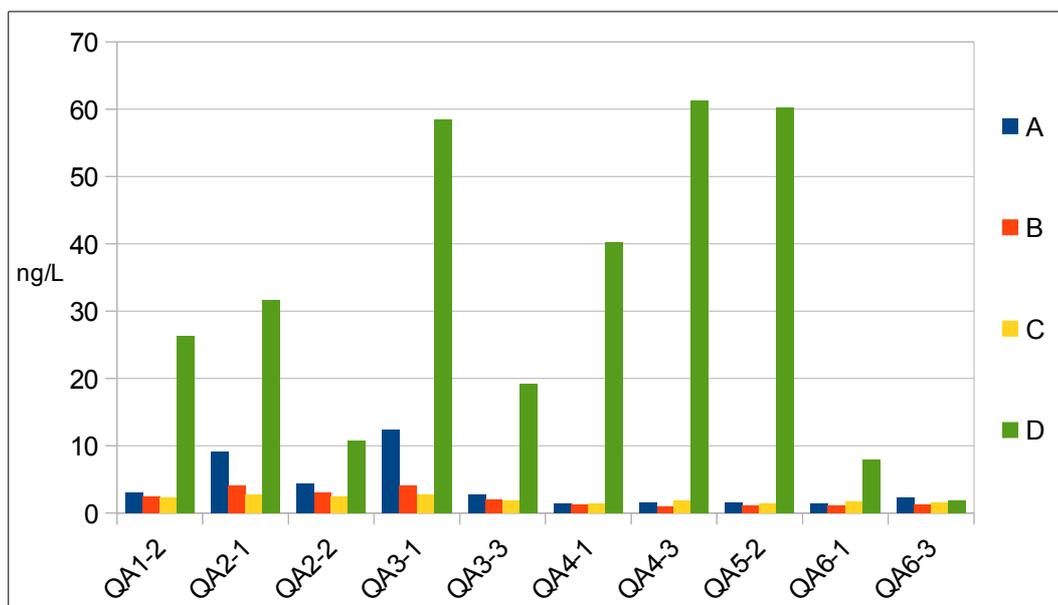


Figura 3.1.12: concentrazioni totali di IPA per ogni campagna.

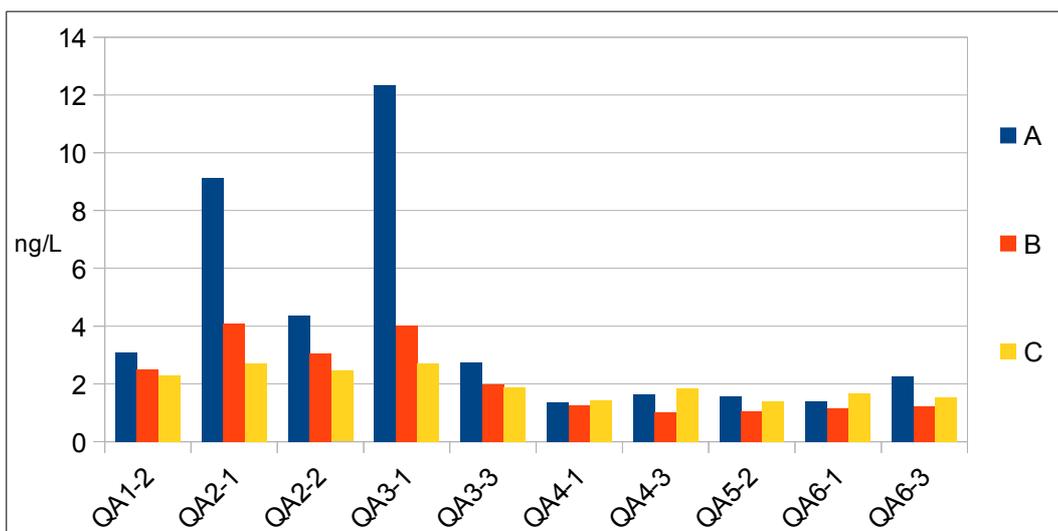


Figura 3.1.13: concentrazioni totali di IPA senza campagna D.

Osservando i valori di concentrazione riportati in Tabella 3.1.13 e mettendoli a confronto con le concentrazioni totali di PCB e PBDE ritrovate nei campioni, si può immediatamente notare come gli Idrocarburi Policiclici Aromatici siano presenti generalmente a concentrazioni maggiori.

Ponendo ora l'attenzione sul grafico in Figura 3.1.12, risulta evidente come i livelli totali di IPA in quasi tutti i campioni della campagna invernale (D), superino di un ordine di grandezza i valori delle altre campagne. Considerando il periodo in cui sono stati raccolti i campioni, è ragionevole pensare che una parte di questo incremento possa essere dovuto all'accensione dei vari impianti di riscaldamento domestici. Non si dimentichi infatti che tutta l'area di studio è vicina a zone densamente popolate e che la deposizione atmosferica è una delle principali fonti di questi inquinanti nei corpi idrici.

In Figura 3.1.13 si riportano gli stessi dati della Figura 3.1.12 senza però la campagna D in quanto, avendo concentrazioni di molto superiori, impedisce il confronto tra le altre tre campagne; si noti che, come nel caso dei PCB anche si in minor misura, i primi 5 campioni presentino valori più alti rispetto agli altri.

Seguono ora i dati relativi ad ogni campagna con le concentrazioni di tutti i congeneri ricercati.

Tabella 3.1.14: concentrazioni di ogni congenere di IPA, campagna A.

pg/L	1-2A	2-1A	2-3A	3-1A	3-3A	4-1A	4-3A	5-2A	6-1A	6-3A
ACY	232	138	215	391	166	164	163	146	145	132
ACE	558	352	506	1,46E+03	297	155	418	514	180	1,05E+03
FL	348	330	306	1,17E+03	412	254	277	272	232	291
PHE	741	1,40E+03	873	2,29E+03	763	431	429	402	389	513
ANT	8,54	105	41,3	132	32,7	13,6	10,1	4,25	8,94	7,81
FLA	260	1,78E+03	493	1,73E+03	240	100	90,8	63,5	167	77,7
PYR	284	1,76E+03	510	2,29E+03	229	85,9	74,7	38,5	95,1	50,9
BaA	26,5	451	129	323	43,7	8,13	7,48	18,6	7,86	0,44
CHR	156	1,38E+03	465	1,87E+03	198	56,1	62,2	36,5	77,4	40,6
BbF	55,1	277	136	1,59	42,3	6,20	7,65	3,22	7,17	4,45
BkF	14,3	125	68,1	198	28,9	6,11	8,30	5,58	11,3	10,3
BaP	78,4	294	168	82,8	100	63,0	71,5	75,4	72,9	70,4
BghiP	69,6	237	131	56,7	46,1	6,23	2,98	<LoD	3,49	2,51
IcdP	263	345	252	278	121	10,6	4,42	<LoD	<LoD	11,6
DahA	14,0	155	66,0	55,2	20,2	1,82	1,91	2,59	2,94	5,21

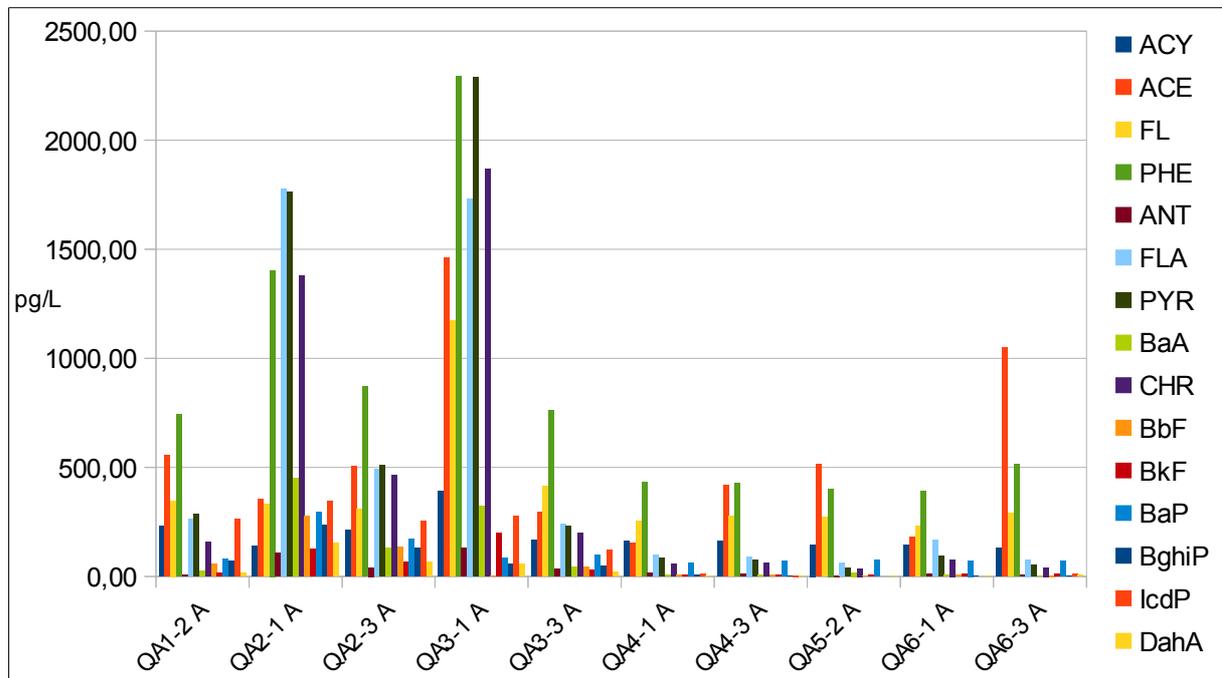


Figura 3.1.14: concentrazione di ogni congenere di IPA, campagna A.

Tabella 3.1.15: concentrazioni di ogni congenere di IPA, campagna B.

pg/L	1-2B	2-1B	2-3B	3-1B	3-3B	4-1B	4-3B	5-2B	6-1B	6-3B
ACY	236	328	216	356	252	209	236	207	223	235
ACE	154	304	397	281	18,2	<LoD	58,5	38,0	<LoD	193,5
FL	232	228	457	496	262	253	219	230	255	251
PHE	408	1,57E+03	801	944	462	303	275	300	329	310
ANT	18,8	<LoD	21,4	41,2	13,9	4,18	3,32	4,13	0,20	2,91
FLA	414	415	431	719	280	133	62,6	67,7	83,7	74,8
PYR	376	576	304	585	218	117	21,9	44,1	84,9	25,2
BaA	74,2	90,3	44,4	57,5	38,5	12,1	4,96	7,90	6,54	3,13
CHR	242	225	181	297	165	73,9	57,1	60,7	65,7	48,4
BbF	69,0	34,2	28,4	44,8	42,1	12,8	7,17	6,81	10,5	5,67
BkF	68,2	<LoD	42,4	34,2	49,4	7,16	0,56	24,7	6,57	9,01
BaP	107	119	86,3	100	103	76,7	71,1	68,2	73,7	71,6
BghiP	22,9	111	11,2	20,6	25,9	10,9	7,98	0,35	2,94	0,44
IcdP	48,7	64,7	25,4	42,4	54,3	33,0	2,98	<LoD	1,87	<LoD
DahA	16,2	29,0	8,44	4,80	11,7	2,27	4,40	2,21	1,28	<LoD

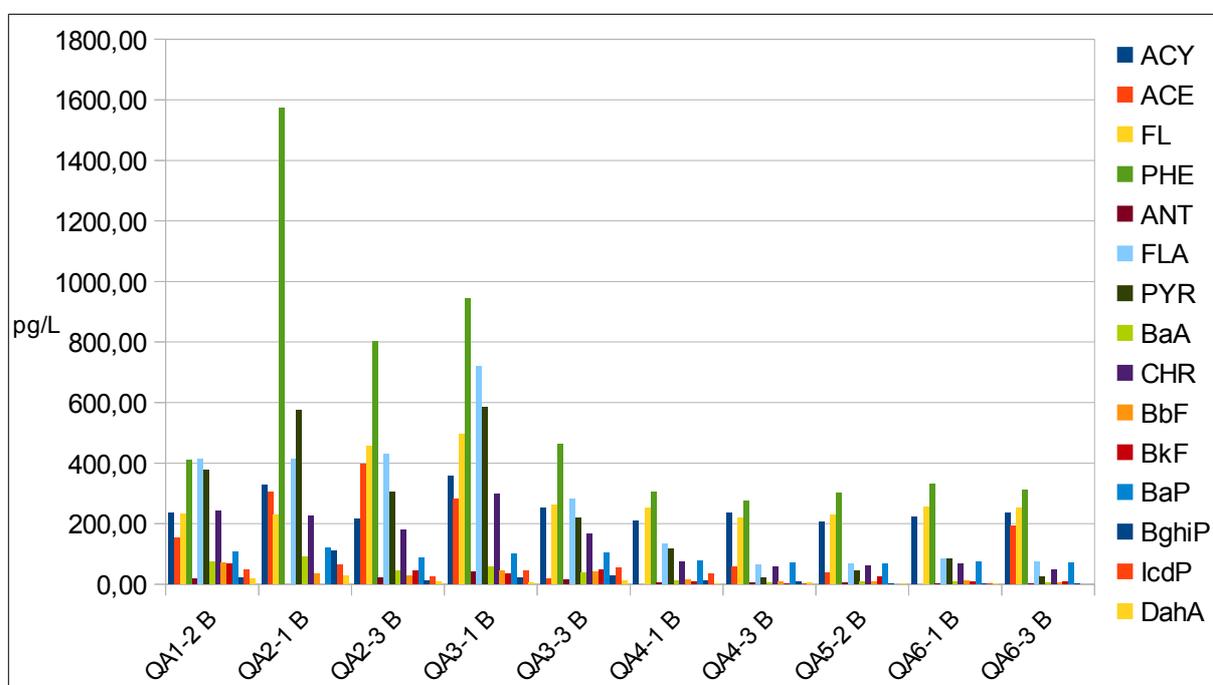


Figura 3.1.15: concentrazione di ogni congenere di IPA, campagna B.

Tabella 3.1.16: concentrazioni di ogni congenere di IPA, campagna C.

pg/L	1-2C	2-1C	2-3C	3-1C	3-3C	4-1C	4-3C	5-2C	6-1C	6-3C
ACY	440	441	477	415	459	364	438	371	416	388
ACE	440	211	128	273	45,5	149	39,4	128	129	259
FL	289	241	238	258	214	169	243	140	255	201
PHE	560	624	648	650	504	256	485	311	355	389
ANT	3,28	21,2	7,64	6,04	4,41	6,15	1,34	1,29	7,99	3,96
FLA	254	394	373	350	274	144	278	195	195	141
PYR	89,7	302	241	262	110	121	111	78,6	130	34,4
BaA	5,33	35,6	22,7	33,6	7,40	11,8	10,1	3,03	10,2	0,93
CHR	116	231	198	284	170	84,3	169	91,7	63,0	55,3
BbF	10,1	33,9	15,9	28,9	<LoD	10,5	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD
BkF	13,2	29,7	15,0	19,5	7,75	7,42	8,59	6,24	5,85	4,64
BaP	56,4	86,9	74,2	73,2	68,6	78,9	62,5	57,0	73,7	64,0
BghiP	3,01	17,7	2,46	15,0	3,27	4,87	5,18	<LoD	7,92	<LoD
IcdP	4,57	34,7	9,06	39,3	10,0	14,7	11,7	<LoD	10,7	2,65
DahA	4,51	10,6	4,75	5,37	0,42	3,19	3,79	4,02	9,81	5,01

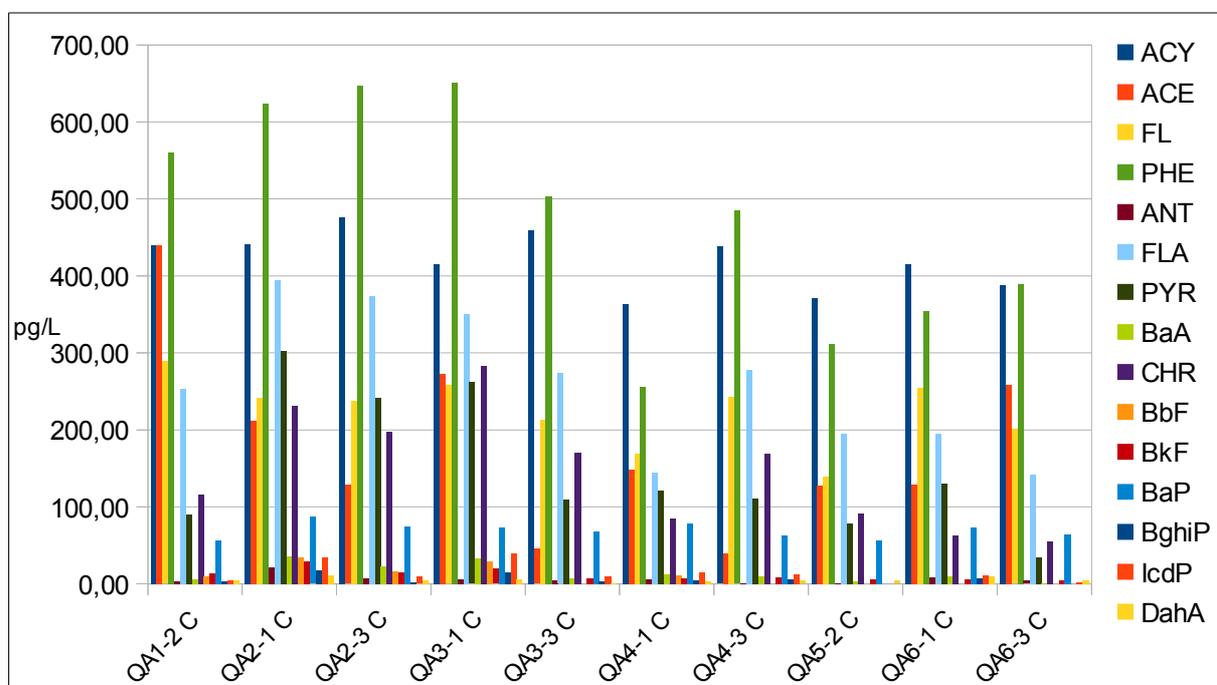


Figura 3.1.16: concentrazione di ogni congenere di IPA, campagna C.

Tabella 3.1.17: concentrazioni di ogni congenere di IPA, campagna D.

pg/L	1-2 D	2-1 D	2-3 D	3-1 D	3-3 D	4-1 D	4-3 D	5-2 D	6-1 D	6-3 D
ACY	4,40E+03	2,28E+03	2,91E+03	4,82E+03	2,90E+03	2,55E+03	3,06E+03	3,82E+03	1,37E+03	<LoD
ACE	839	1,57E+03	<LoD	1,48E+03	2,78E+03	655	1,29E+03	1,27E+03	846	<LoD
FL	352	470	1,35E+03	386	29,0	112	317	343	437	275
PHE	6,26E+03	3,74E+03	4,09E+03	5,72E+03	3,83E+03	3,86E+03	4,40E+03	5,66E+03	3,26E+03	865
ANT	177	32,8	133	239	72,1	97,7	133	216	39,4	75,9
FLA	8,50E+03	9,95E+03	1,24E+03	1,86E+04	5,82E+03	1,49E+04	2,21E+04	2,78E+04	1,48E+03	<LoD
PYR	3,91E+03	5,84E+03	689	1,61E+04	2,97E+03	7,31E+03	1,20E+04	1,48E+04	355	8,44
BaA	352	1,78E+03	<LoD	3,00E+03	148	3,32E+03	5,69E+03	1,65E+03	<LoD	0,28
CHR	1,20E+03	5,61E+03	<LoD	7,66E+03	487	6,67E+03	1,17E+04	4,40E+03	<LoD	<LoD
BbF	74,3	100	81,2	101	29,1	245	216	35,8	40,9	67,6
BkF	37,2	51,3	35,6	39,4	10,0	111	95,2	17,7	12,4	27,2
BaP	136	139	148	181	119	248	214	124	125	170
BghiP	31,9	57,7	26,7	50,0	9,58	54,4	35,5	3,73	9,44	50,4
IcdP	31,0	79,8	49,3	66,6	2,38	60,1	34,5	15,7	12,2	262
DahA	<LoD	1,78	0,58	6,78	<LoD	0,07	<LoD	<LoD	<LoD	2,67

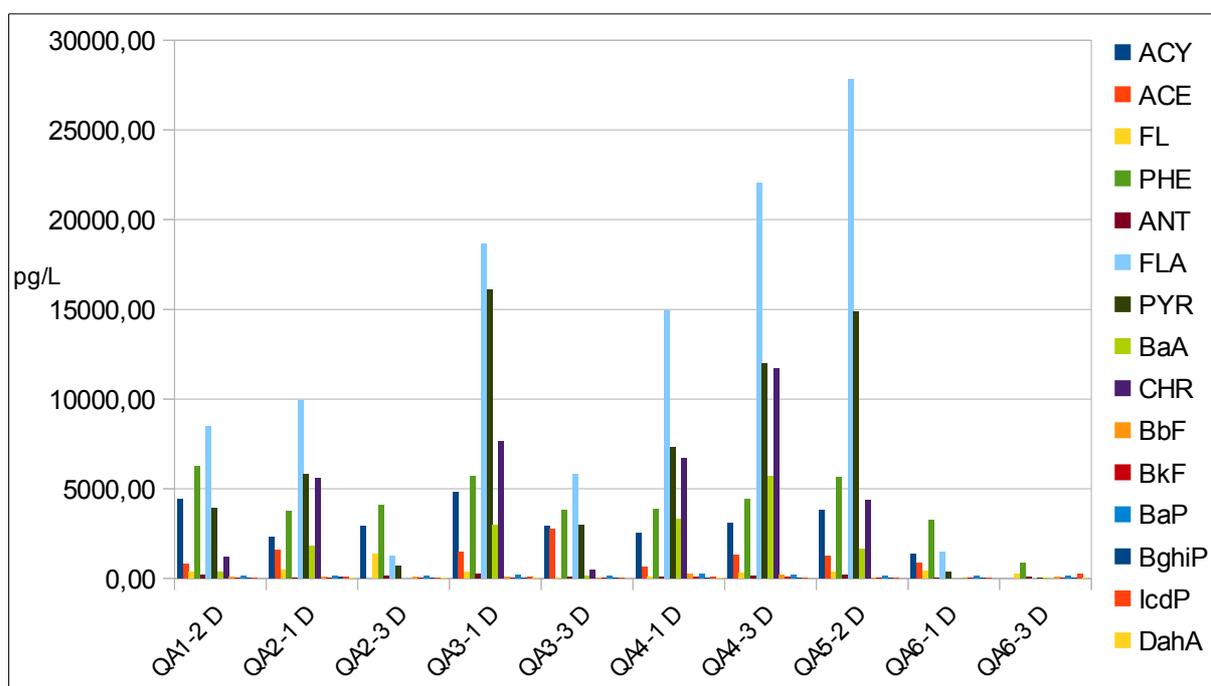


Figura 3.1.17: concentrazione di ogni congenere di IPA, campagna D.

Nella campagna A i congeneri più abbondanti sono generalmente l'acenaftilene, il fenantrene e il fluorene. Vi sono però due importanti eccezioni nei campioni QA2-1 e QA3-1, ovvero i più abbondanti in termini di concentrazione: i congeneri presenti in quantità maggiore sono infatti fluorantene, pirene e crisene, presenti negli altri campioni in quantità decisamente minori.

La campagna B presenta pattern piuttosto regolari, in particolare per i campioni a partire dal QA4-1 e concentrazioni in genere minori rispetto alla campagna A.

Così come in quella precedente, anche la campagna C presenta pattern regolari, con fenantrene e acenaftilene come congeneri più abbondanti; le concentrazioni sono generalmente più basse.

La campagna D, come già accennato, si discosta notevolmente dalle altre anzitutto per le concentrazioni molto più alte in quasi tutti i campioni. È interessante notare che questa differenza è determinata dalle concentrazioni di due-tre congeneri in particolare (fluorantene, pirene e in qualche caso crisene) mentre per gli altri IPA le concentrazioni rimangono confrontabili con quelle degli altri periodi dell'anno.

Per questa classe di composti va inoltre notato come le acque superficiali prelevate alla foce del fiume (QA2-1 e QA3-1) risultino tendenzialmente più inquinate delle corrispondenti prelevate a circa un km dalla costa (QA2-3 e QA3-3).

3.1.4) Confronto dei dati con limiti di legge

Ricordando che con il decreto legislativo n. 219 del 10 dicembre 2010, l'Italia ha recepito la Direttiva 2008/105/CE del 16 dicembre 2008 (paragrafo 1.4.2, Tabella 1.4.1), si propone di seguito il confronto dei valori ritrovati in questo studio con i limiti di concentrazione espressi da questa norma.

Per il benzo(a)pirene il limite SQA-CMA (concentrazione massima ammissibile) è di 0,1 µg/L pari a 100000 pg/L, valore enormemente superiore a qualunque valore ritrovato in questo studio, così come il limite SQA-AA (concentrazione media annua) di 0,05 µg/L pari a 50000 pg/L. Il valore più alto per questo congenere è infatti di 294 pg/L nel campione QA2-1 A.

Per la sommatoria di benzo(b)fluorantene e benzo(k)fluorantene esiste solo il limite SQA-AA di 0,03 µg/L, cioè 30000 pg/L. Anche qui i valori non sono nemmeno confrontabili, rimanendo quasi sempre nell'ordine delle decine di pg/L.

Per la sommatoria di benzo(g, h, i)perilene e indeno(1,2,3-c,d)pirene il limite SQA-AA è di 0,002 µg/L pari a 2000 pg/L; la situazione è analoga ai precedenti casi.

Per l'antracene lo SQA-AA è di 0,1 µg/L e lo SQA-CMA di 0,4 µg/L (pari rispettivamente a 100000 e 400000 pg/L) mentre per il fluorantene sono di 0,1 µg/L e 1 µg/L (pari rispettivamente a 100000 e 1000000 pg/L). Anche in questo caso i valori ritrovati in questo studio sono di gran lunga minori ai limiti di legge.

Per i PBDE si prevede un SQA-AA (per i congeneri PBDE-28, -47, -99, -100, -153 e -154) di 0,0002 µg/L pari a 200 pg/L. Secondo la Tabella 1.4.1, se non specificato, la concentrazione limite si riferisce alla somma dei congeneri.

Ricordando che per SQA-AA si intende la concentrazione media annua, utilizzeremo come valore da confrontare, la media delle concentrazioni rilevate durante le quattro campagne. Le concentrazioni medie così ottenute sono riportate in Tabella 3.1.18.

*Tabella 3.1.18: concentrazioni medie per le quattro campagne, per la somma dei congeneri
28+47+99+100+153+154.*

pg/L	Valore medio
QA1-2	536
QA2-1	489
QA2-3	569
QA3-1	383
QA3-3	333
QA4-1	319
QA4-3	308
QA5-2	181
QA6-1	189
QA6-3	224

Come si vede in Tabella 3.1.18, in questo caso i valori sono superati sempre tranne nel caso dei punti QA5-2 e QA6-1, i cui valori sono di poco inferiori al limite di 200 pg/L previsto dalla legge italiana.

Non essendo disponibile un valore soglia di PCB nelle acque di mare nella legislazione italiana, si confrontano le concentrazioni trovate con il limite previsto per le acque sotterranee dal D.lgs. 152/2006 di 0,01 µg/L pari a 10000 pg/L (il medesimo valore è proposto dalle linee guida canadesi come concentrazione soglia per i PCB in ambiente marino). In nessun caso si supera questo limite dato che il campione con la concentrazione maggiore è il QA3-1A, con una concentrazione di PCB totali di 777 pg/L.

Pur non comprendendo i PBDE, le linee guida americane redatte dall'EPA, si dimostrano in genere più restrittive (con riferimento ai valori soglia per la protezione della salute umana Tabella 1.4.4). La concentrazione limite per i PCB è di 0,000064 µg/L (64 pg/L), valore superato in quasi tutti i campioni di tutte le campagne. Fanno eccezione solamente i campioni QA5-2B, QA6-1B, QA6-3B, QA6-3C e QA5-2D.

Esaminando sempre Tabella 1.4.4, per gli IPA si possono notare diverse concentrazioni limite; in particolare, per i congeneri più tossici è previsto un limite soglia di 1800 pg/L. Questo viene superato per il crisene nei campioni QA3-1 A, QA2-1 D, QA3-1 D, QA4-1 D, QA4-3 D e QA5-2 D e per il benzo(a)pirene nei campioni QA3-1 D, QA4-1 D e QA4-3 D. Per gli altri IPA le concentrazioni riscontrate nei campioni sono tutte abbondantemente al di sotto dei limiti consigliati dall'EPA.

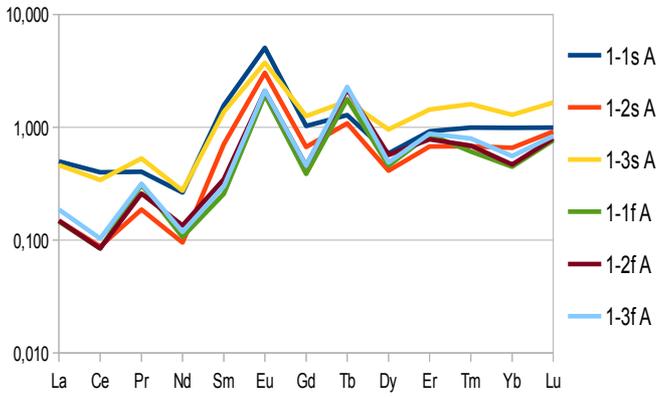
3.2) RISULTATI DELLE ANALISI DELLE TERRE RARE

Le terre rare analizzate sono lantanio (La), cerio (Ce), praseodimio (Pr), neodimio (Nd), samario (Sm), europio (Eu), gadolinio (Gd), terbio (Tb), disprosio (Dy), erbio (Er), tulio (Tm), itterbio (Yb) e lutezio (Lu).

Di seguito vengono riportati i grafici (Figure 3.2.1, 3.2.2, 3.2.3, 3.2.4) relativi ai risultati delle analisi di questi elementi, per le campagne “A” e “D”, la prima effettuata in tarda primavera e preceduta da un periodo di intense precipitazioni e la seconda svolta nel periodo invernale successivamente ad un periodo di siccità. I dati di concentrazione sono stati normalizzati per le Post-Archean Australian Shale (PAAS) e riportati su scala logaritmica. Nei grafici che seguono si porranno quindi a confronto le due campagne, presentando a sinistra i dati della campagna A e a destra quelli della D, riportando per primi i dati relativi all'acqua filtrata e poi quelli all'acqua non filtrata. Ogni grafico ha una legenda alla propria destra in cui il primo numero indica il numero del transetto, il secondo la posizione del punto sul transetto e la lettera se si tratta di campione di superficie (s) o fondo (f).

Acqua filtrata

Campagna A



Campagna D

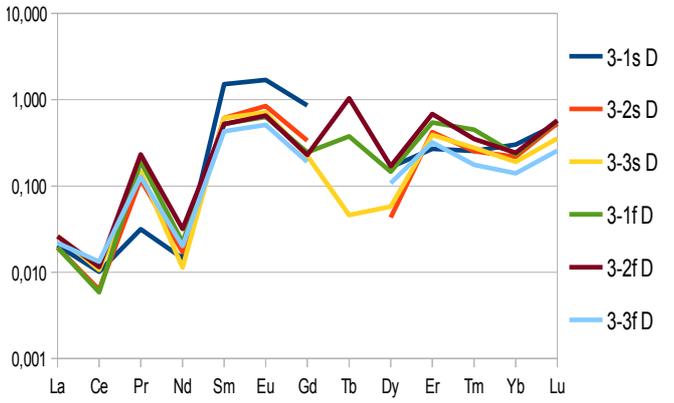
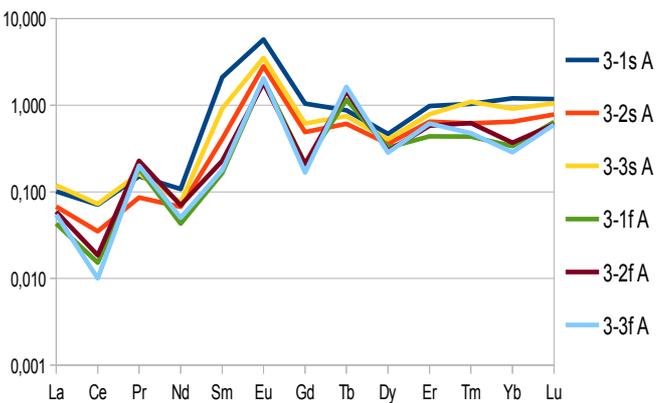
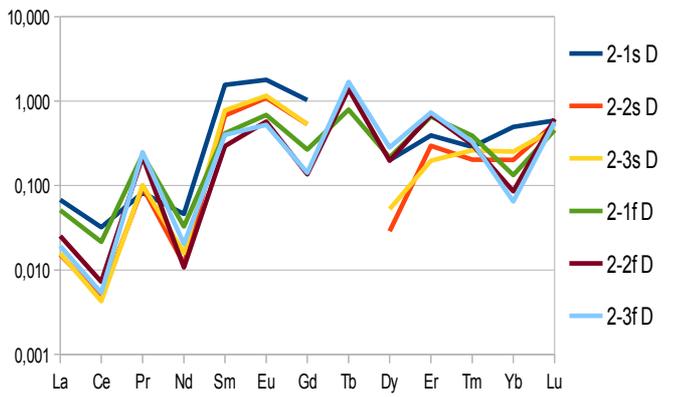
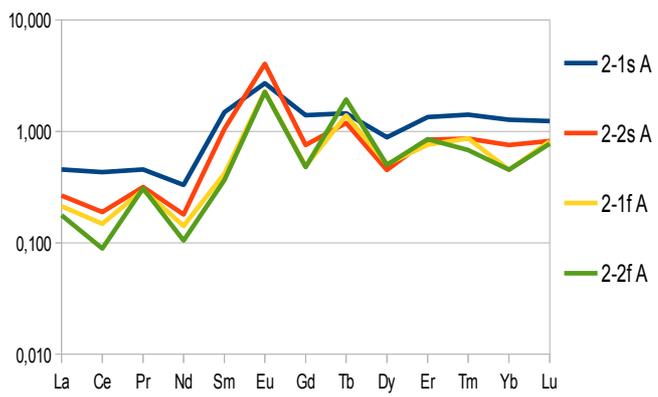
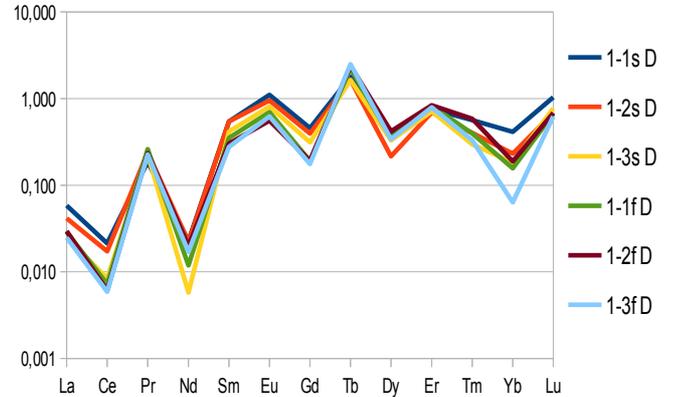


Figura 3.2.1: profili di distribuzione delle REE, acqua filtrata, transetti da 1 a 3.

Campagna A

Campagna D

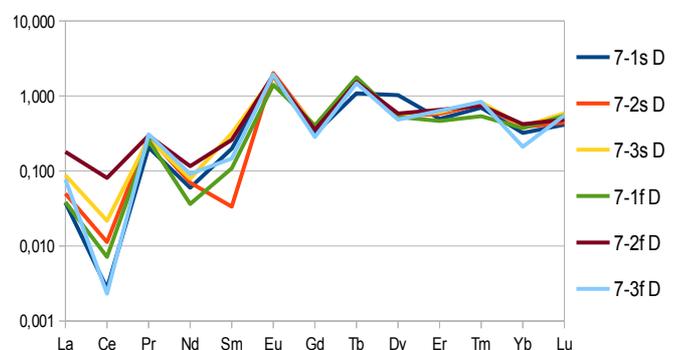
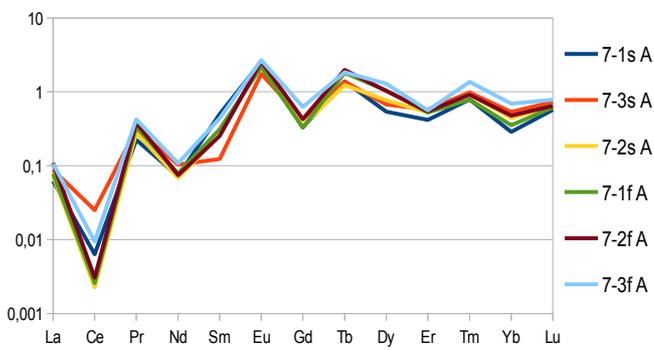
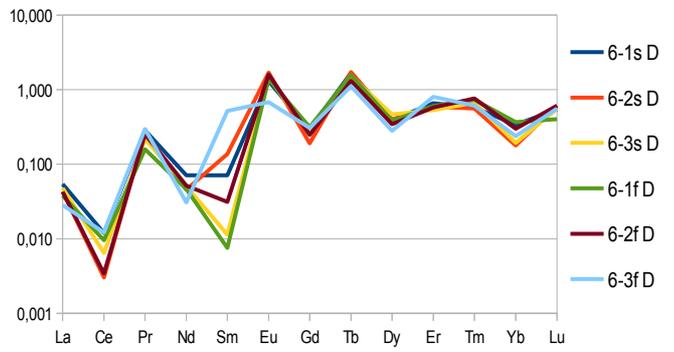
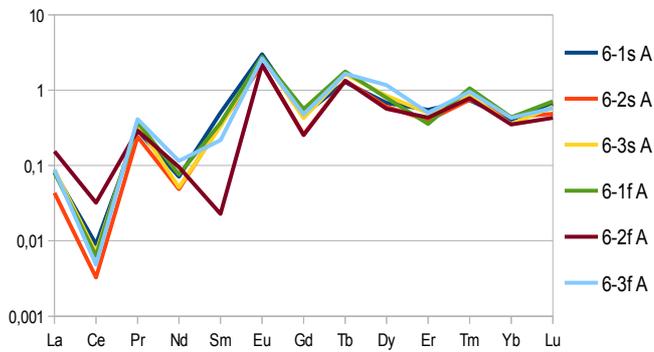
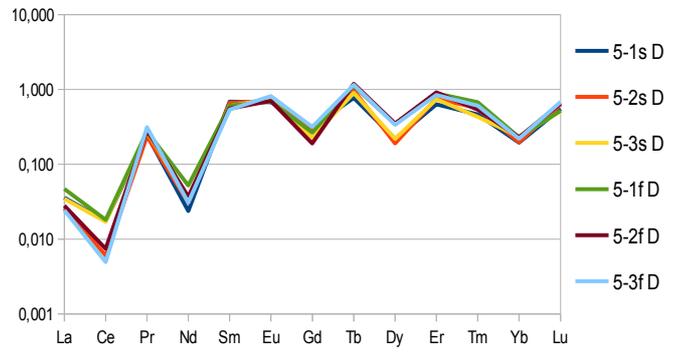
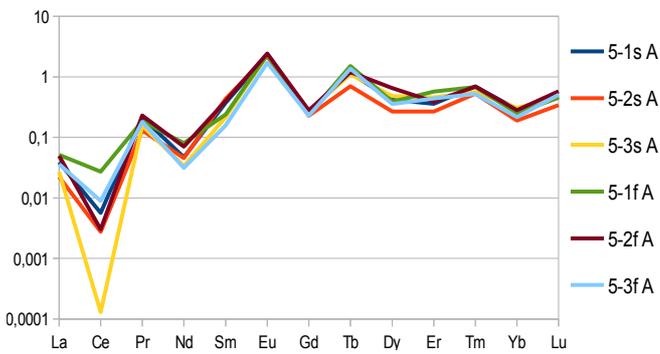
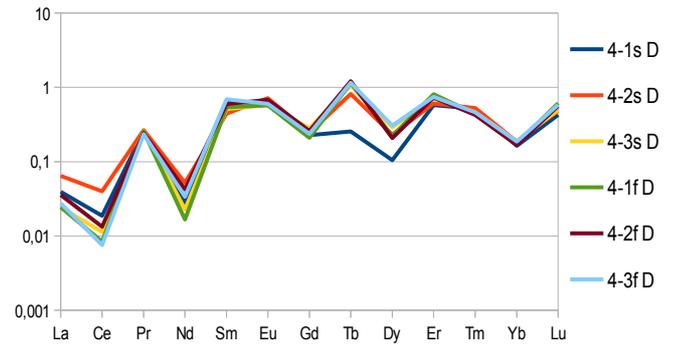
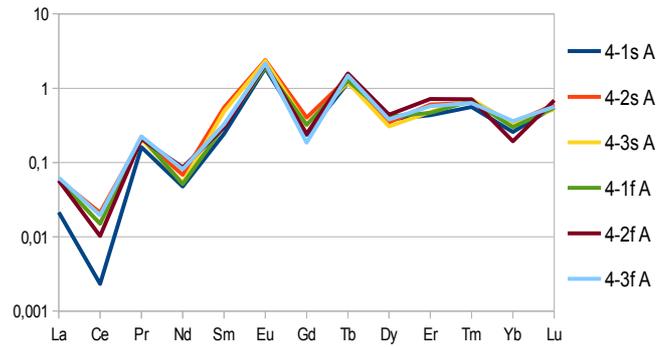
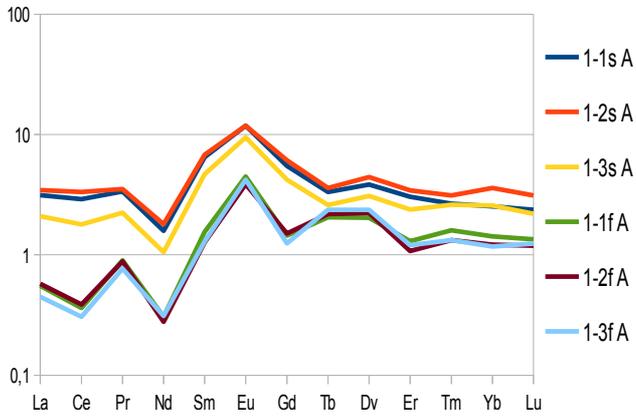


Figura 3.2.2: profili di distribuzione delle REE, acqua filtrata, transetti da 4 a 7.

Acqua non filtrata

Campagna A



Campagna D

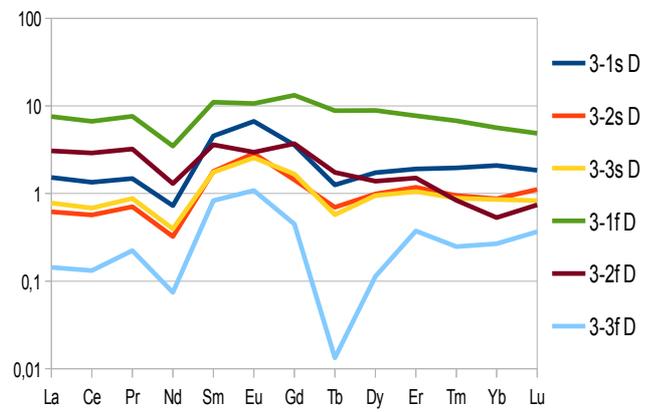
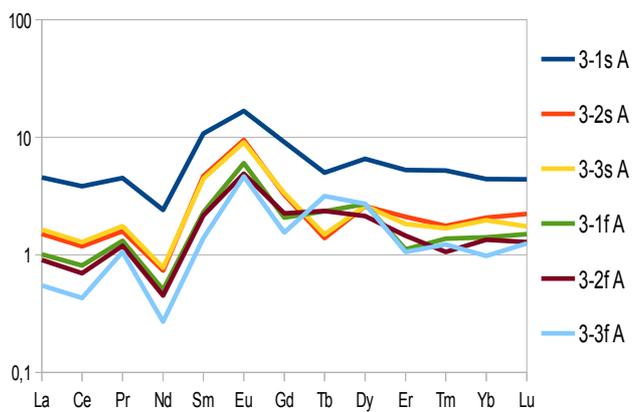
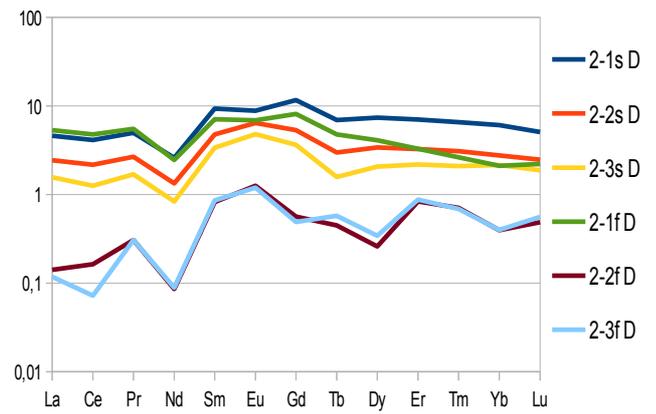
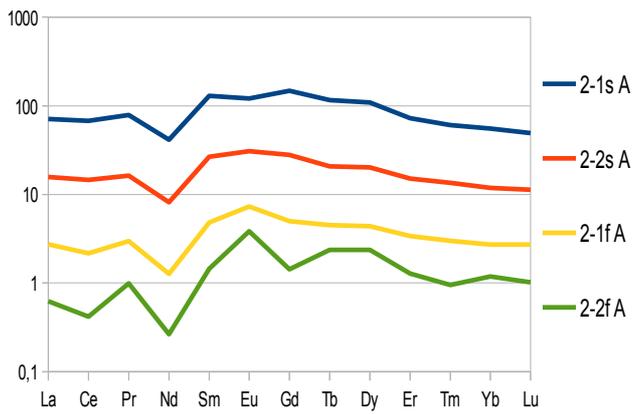
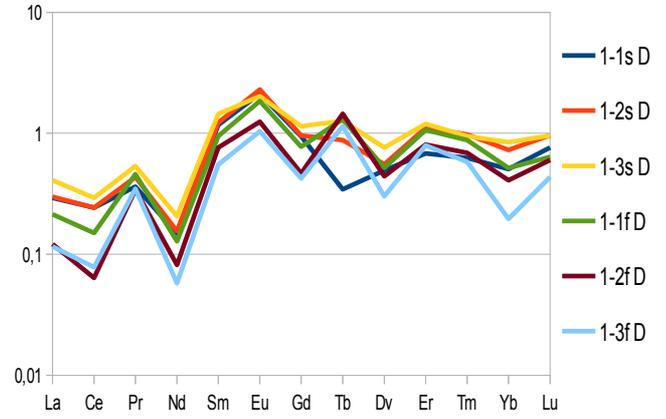
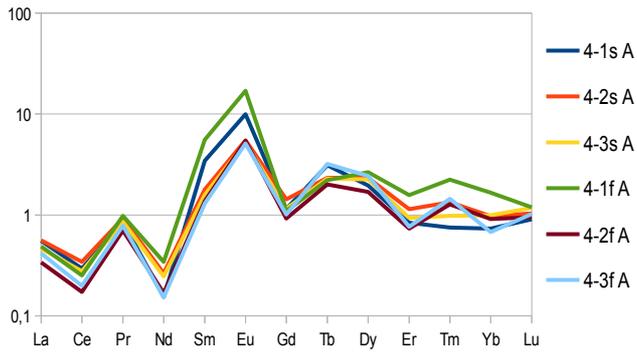


Figura 3.2.3: profili di distribuzione delle REE, acqua non filtrata, transetti da 1 a 3.

Campagna A



Campagna D

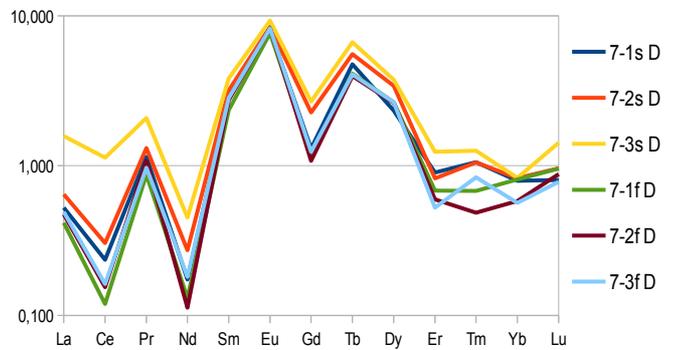
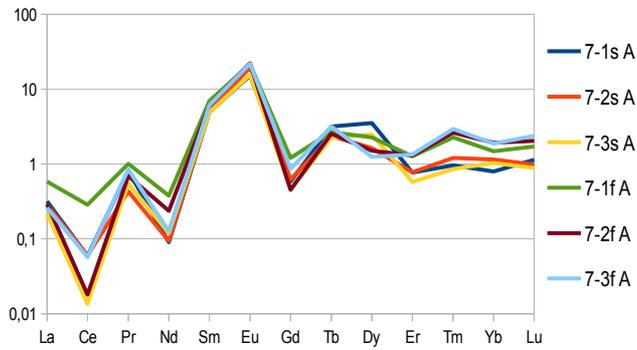
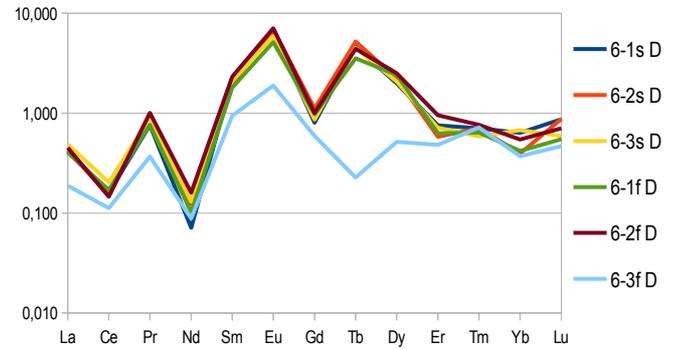
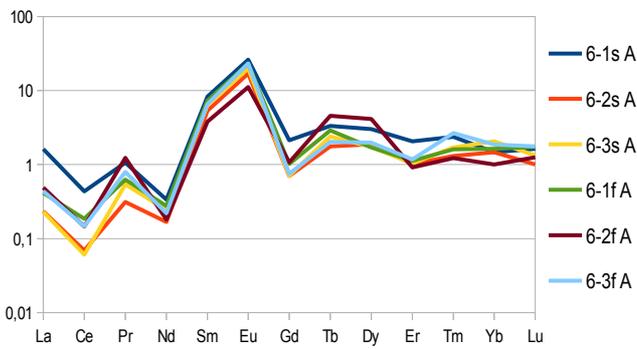
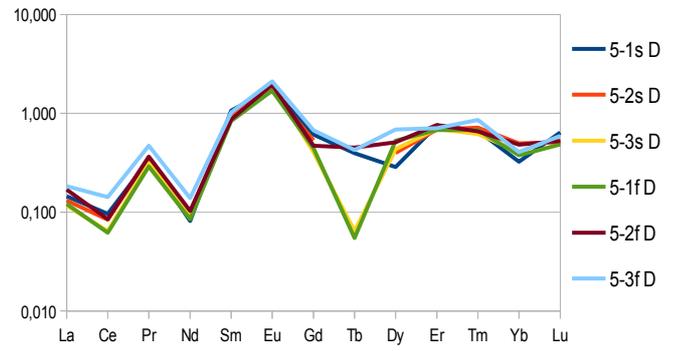
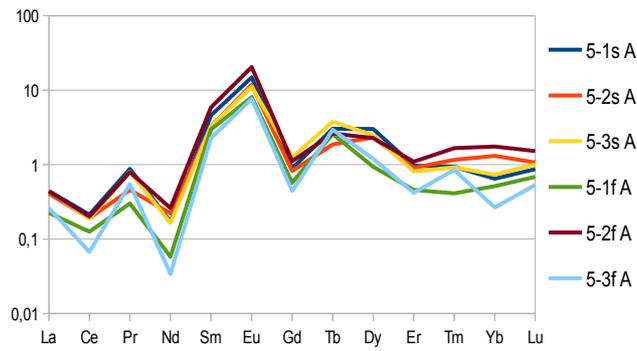
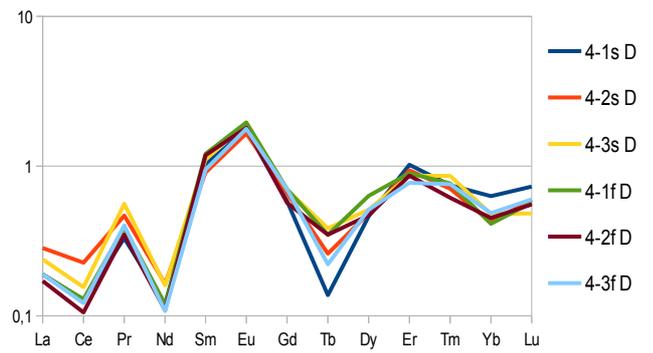


Figura 3.2.4: profili di distribuzione delle REE, acqua non filtrata, transetti da 4 a 7.

In entrambe le matrici (acqua filtrata e non filtrata) si notano due raggruppamenti di transetti: dall'1 al 3 e dal 4 al 7. Nei primi tre transetti, che corrispondono alle foci del Brenta, dell'Adige e ad un sito poco a sud della foce dell'Adige, risulta evidente, specie nel caso dell'acqua non filtrata (Figura 3.2.3), l'importanza dell'apporto delle acque dei fiumi nella composizione delle acque litoranee. In particolare la mancanza del tipico picco negativo del cerio, caratteristico delle acque marine, e l'andamento pressoché lineare intorno al valore 1 (senza evidenti impoverimenti di LREE soprattutto nei campioni non filtrati) specie nel caso del transetto 2 (foce dell'Adige), evidenzia l'importanza dell'apporto delle acque dolci da parte dei fiumi.

Osservando i dati della campagna D, sempre nel transetto 2, si può notare come le variazioni siano più contenute; questo può essere dovuto al fatto che nel periodo di raccolta dei campioni della campagna D, l'apporto dei fiumi era ridotto rispetto alla prima campagna per la scarsità delle precipitazioni ed il mescolamento con le acque provenienti da nord risulta quindi più marcato. Si accentua infatti il picco negativo del neodimio che è sempre ben marcato nei transetti più a nord (4-7), indicando probabilmente un maggior mescolamento.

I transetti da 4 a 7 mostrano un diffuso impoverimento di terre rare leggere (La-Nd), indicativo del frazionamento che tipicamente si verifica nelle acque marine, un evidente picco negativo del cerio, un arricchimento delle terre rare intermedie (Sm-Dy) ed un andamento lineare delle terre rare pesanti (Er-Lu) con una marcata differenza tra i transetti 4-5 e 6-7. Nei primi due si riconosce un forte picco negativo del terbio (per tutti i campioni del transetto 4 e solo in parte per il transetto 5) mentre nei transetti 6 e 7 il terbio mostra un forte picco positivo. Queste ultime caratteristiche sono evidenti solo nei campioni di acqua non filtrata (Figura 3.2.4) indicando così il loro legame diretto con il particolato e i punti di emissione verso il mare (le foci dei fiumi e le bocche lagunari).

In conclusione si può affermare che le acque provenienti da nord esercitano la loro influenza prevalentemente nei periodi siccitosi, imprimendo il loro specifico pattern a tutte le acque del litorale, con caratteristiche più o meno evidenti. Nei periodi piovosi prevale invece il profilo dei fiumi ed in parte delle bocche lagunari. Questo comporta il fatto che, soprattutto se si considera la qualità delle acque litoranee da un punto di vista della fruibilità umana, sarà necessario porre molta attenzione ai periodi di maggiore piovosità poiché gli apporti dei fiumi diventando prevalenti, peggiorano notevolmente le caratteristiche delle acque litoranee specie dalla foce del Brenta andando verso sud

3.3) SALINITA' E pH

Sui campioni prelevati per le analisi delle terre rare, sono stati misurati il pH e la conducibilità. Da quest'ultima si è poi calcolata la salinità.

Di seguito vengono presentati in Tabella 3.3.1 e Tabella 3.3.2 i dati così ottenuti.

Tabella 3.3.1: pH e salinità campagna A.

	pH		Salinità pratica	
	superficie	fondo	superficie	fondo
Q-A 1-1 A	7,45	7,59	13,03	32,94
Q-A 1-2 A	7,86	7,72	16,76	33,09
Q-A 1-3 A	7,80	7,72	17,43	33,01
Q-A 2-1 A	8,20	7,70	0,12	32,43
Q-A 2-3 A	7,79	7,67	13,3	33,09
Q-A 3-1 A	7,87	7,62	2,29	32,87
Q-A 3-2 A	7,76	7,67	16,15	34,93
Q-A 3-3 A	7,77	7,67	17,84	34,85
Q-A 4-1 A	7,91	7,84	22,3	24,75
Q-A 4-2 A	7,76	7,82	29,31	34,63
Q-A 4-3 A	7,83	7,79	30,18	34,78
Q-A 5-1 A	7,84	7,82	27,66	33,53
Q-A 5-2 A	7,90	7,84	17,63	27,37
Q-A 5-3 A	7,84	7,86	25,81	34,48
Q-A 6-1 A	7,69	7,76	34,34	34,93
Q-A 6-2 A	7,48	7,81	28,45	30,9
Q-A 6-3 A	7,84	7,81	29,17	35,22
Q-A 7-1 A	7,82	7,98	32,36	19,61
Q-A 7-2 A	7,83	7,92	32,43	35,37
Q-A 7-3 A	7,99	7,98	35,44	35,52

Tabella 3.3.2: pH e salinità campagna D.

	pH		Salinità calcolata	
	superficie	fondo	superficie	fondo
Q-A 1-1 D	7,56	7,58	19,13	27,59
Q-A 1-2 D	7,61	7,60	21,47	28,09
Q-A 1-3 D	7,60	7,69	22,44	27,66
Q-A 2-1 D	7,78	7,50	6,33	28,59
Q-A 2-2 D	7,66	7,63	16,82	26,38
Q-A 2-3 D	7,72	7,67	14,48	27,45
Q-A 3-1 D	8,27	7,23	5,92	15,02
Q-A 3-2 D	7,51	7,64	22,65	27,52
Q-A 3-3 D	7,18	7,65	19,27	27,45
Q-A 4-1 D	7,64	7,67	28,3	28,59
Q-A 4-2 D	7,71	7,72	28,09	29,09
Q-A 4-3 D	7,61	7,65	27,95	27,66
Q-A 5-1 D	7,71	7,62	28,3	28,45
Q-A 5-2 D	7,64	7,72	28,02	28,95
Q-A 5-3 D	7,64	7,72	28,52	28,45
Q-A 6-1 D	7,63	7,62	27,73	21,33
Q-A 6-2 D	7,58	7,58	27,3	27,45
Q-A 6-3 D	7,65	7,69	25,88	27,59
Q-A 7-1 D	7,58	7,66	27,02	24,96
Q-A 7-2 D	7,58	7,62	26,88	27,3
Q-A 7-3 D	7,63	7,69	27,37	27,3

Esaminando le due tabelle si può notare come nei campioni superficiali, in corrispondenza delle foci dei fiumi, la salinità sia decisamente inferiore rispetto ai campioni marini e delle bocche di porto. Ovviamente ciò è dovuto al mescolamento delle acque dolci con quelle del mare; inoltre, essendo le prime meno dense delle seconde, le acque dolci tendono a scorrere al di sopra di quelle salate, come testimoniato dai dati sulla salinità relativi ai campioni più profondi.

Si riportano di seguito i grafici di distribuzione della salinità relativamente alle due campagne (Figura 3.3.1). Si noti come nella campagna A ci sia una forte stratificazione dell'acqua mentre nella D, pur risultando sempre evidente l'apporto dei fiumi, la stratificazione è meno marcata.

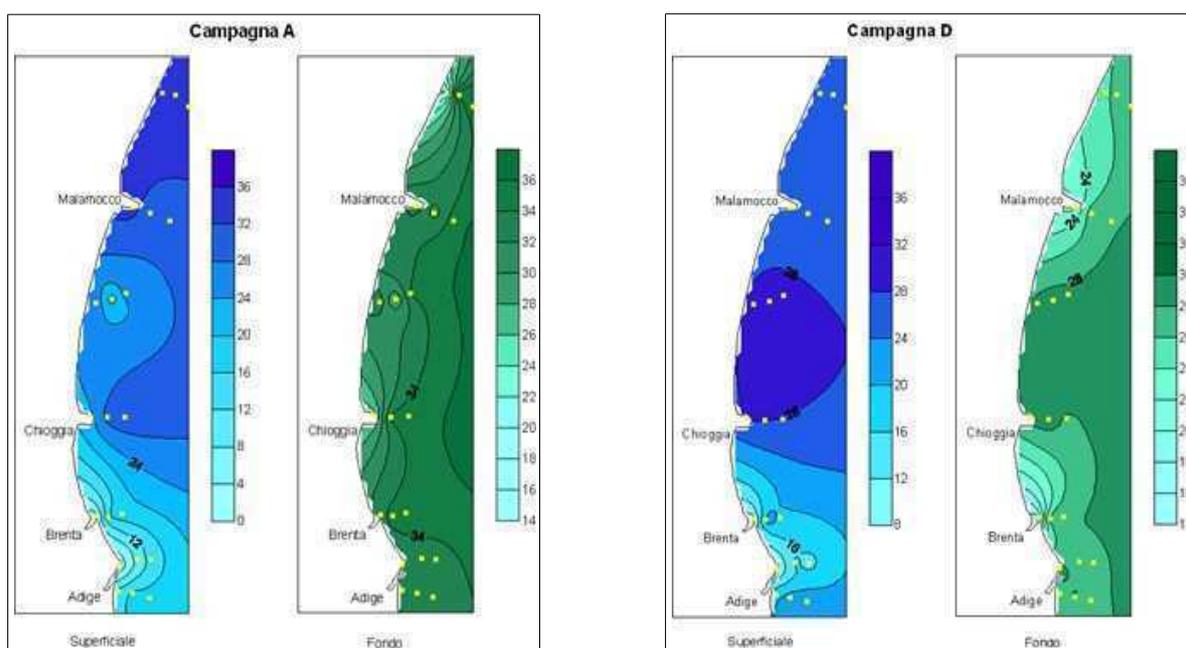


Figura 3.3.1: distribuzione della salinità.

3.4) ANALISI MULTIVARIATA

Per poter meglio interpretare i numerosi dati raccolti e determinare eventuali analogie tra i campioni analizzati, sono state utilizzate due tecniche di *Pattern Recognition*: la *Cluster Analysis* e l'Analisi delle Componenti Principali (*Principal Component Analysis, PCA*). La prima permette di capire in che modo possono essere raggruppati i campioni (oggetti) ad un livello di similarità crescente (o decrescente). Per fare ciò, la *Cluster Analysis* stabilisce delle gerarchie di appartenenza utilizzando una certa metrica (ad esempio la distanza euclidea); per stabilire con che criterio un cluster si unisce ad un altro, viene utilizzata una funzione matematica detta algoritmo di *clustering*. (Piazza, 2011)

La PCA opera una trasformazione delle variabili riducendo la complessità della matrice originaria di dati. Le nuove variabili vengono chiamate componenti principali e, se la base di dati è sufficientemente correlata, la maggior parte dell'informazione contenuta nella matrice originaria viene riassunta nelle prime componenti principali. Oltre al vantaggio di operare con poche e significative variabili, la PCA permette di visualizzare graficamente i dati, cosa molto difficile in uno spazio multivariato. In particolare è possibile costruire diagrammi di dispersione degli oggetti (*score plot*) e diagrammi di dispersione delle variabili (*loading plot*) nelle componenti principali. I grafici sono solitamente bidimensionali per facilitarne l'interpretazione. (Piazza, 2011)

Verranno in seguito riportati i risultati della *Cluster Analysis* e della PCA effettuate su una matrice dei dati di dimensioni 20 oggetti per 45 variabili avente per oggetti i campioni di acqua prelevati per le analisi degli inquinanti organici nella campagna D e nella campagna A, le due più distanti tra loro in termini di condizioni climatiche. Il motivo di questa scelta risiede proprio nell'intenzione di individuare eventuali differenze tra campioni prelevati in così differenti situazioni. Le variabili della matrice sono costituite dagli inquinanti organici (le 10 famiglie di PCB, il PCB-11, i PBDE -47, -99 e -100, tutti i congeneri degli IPA), dalle terre rare e dai valori di salinità e pH. Come algoritmo di *clustering* è stato utilizzato il metodo di *Ward* e come metrica la distanza

Euclidea.

I risultati della Cluster Analysis vengono evidenziati nel dendrogramma in Figura 3.4.1.

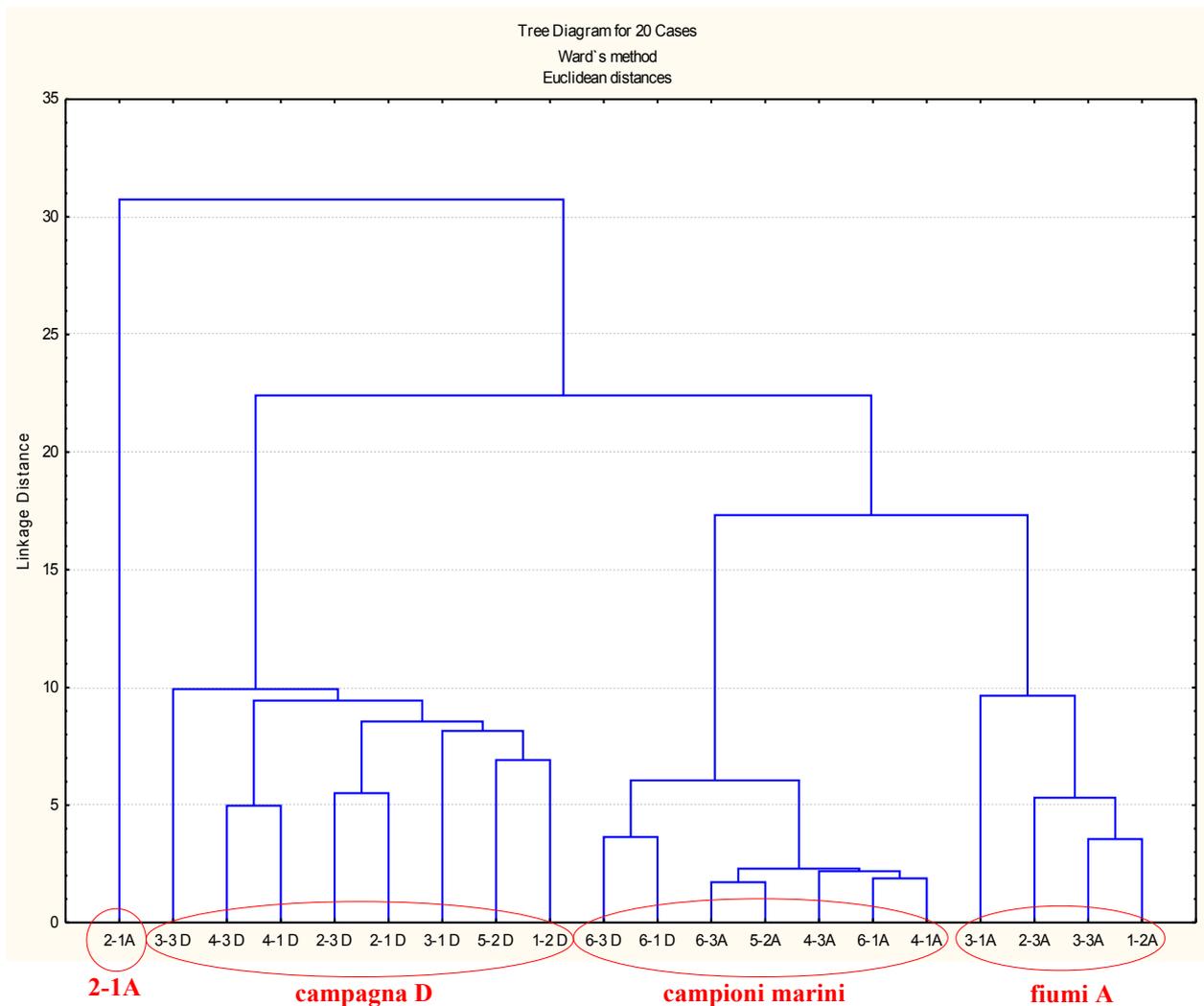


Figura 3.4.1: dendrogramma relativo alla Cluster Analysis effettuata sulla matrice dei dati riportata in Allegato 1, Tabella A1.1.

Ad una prima osservazione appaiono subito quattro cluster ben distinti tra loro. Il primo a partire da sinistra è costituito dal solo campione QA2-1 A, evidentemente un *outlier*. Si tratta di un campione particolare, prelevato alla foce del fiume Adige in seguito a intense precipitazioni avvenute nei giorni precedenti. L'acqua prelevata presentò caratteristiche di torbidità evidenti, indice di una presenza notevole di materiale particolato. Esaminando Tabella 3.3.1 si può notare inoltre come questo campione

presenti una salinità molto bassa rispetto agli altri.

Il secondo cluster è costituito da quasi tutti i campioni della campagna D, con l'eccezione del QA6-3 D e del QA6-1 D i quali si uniscono al terzo cluster contenente i campioni “marini” della campagna A. L'ultimo cluster è costituito invece dai campioni della campagna A prelevati in corrispondenza delle foci dei fiumi e nel punto poco più a sud dell'Adige.

In conclusione la Cluster Analysis ha ben differenziato i campioni della campagna D dai rimanenti, individuando inoltre una netta divisione tra i campioni marini e quelli prelevati alle foci dei fiumi per la campagna A.

Utilizzando la stessa matrice di dati è stata effettuata una analisi delle componenti principali che ha mostrato risultati analoghi. In Figura 3.4.2 si riporta il diagramma di dispersione dei campioni sulle prime due componenti principali che complessivamente spiegano il 63% della varianza totale.

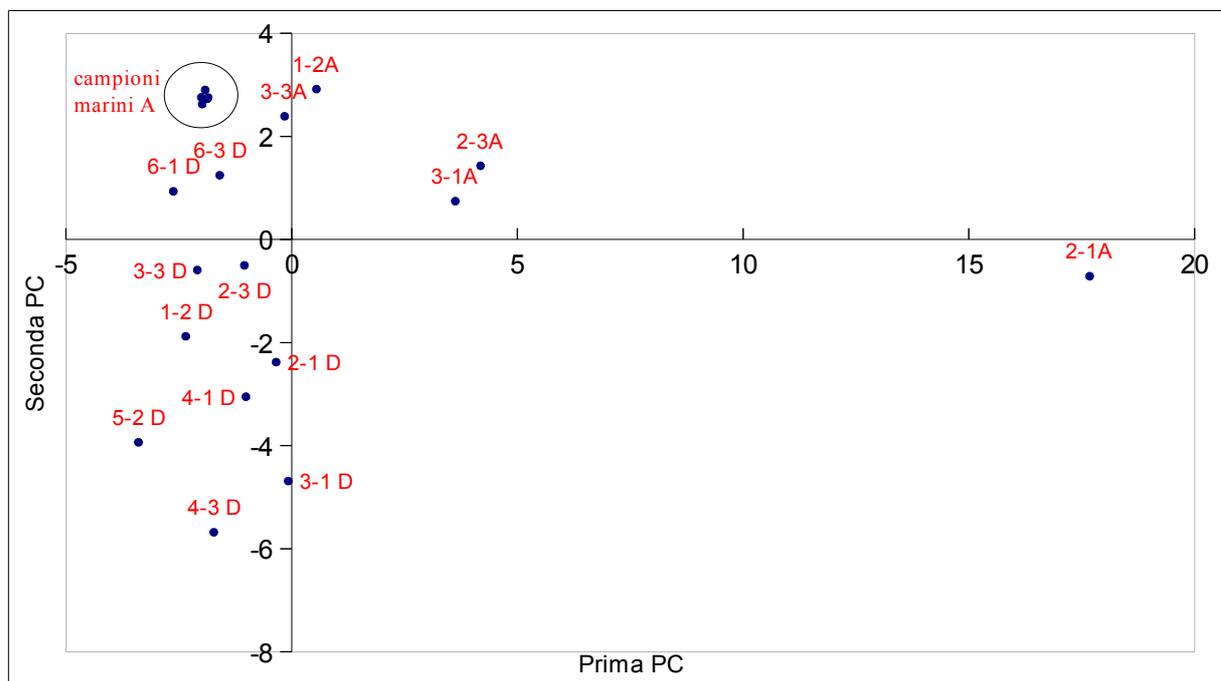


Figura 3.4.2: diagramma di dispersione dei campioni (score plot) sulle prime due componenti principali.

Esaminando il grafico dei *loadings* delle variabili utilizzate riportato in Figura 3.4.3 risulta evidente come la maggior parte degli IPA sia discriminante nella separazione dei campioni in seconda componente principale. Si noti inoltre che il gruppo delle terre rare è molto coerente, “pesando” nella medesima direzione in prima componente principale con l'unica eccezione dell'europio che si discosta leggermente dal gruppo. Il PCB-11 e il PBDE-47 hanno un peso intermedio (positivo) in tutte e due le componenti. In seconda componente principale pesa molto e negativamente la salinità.

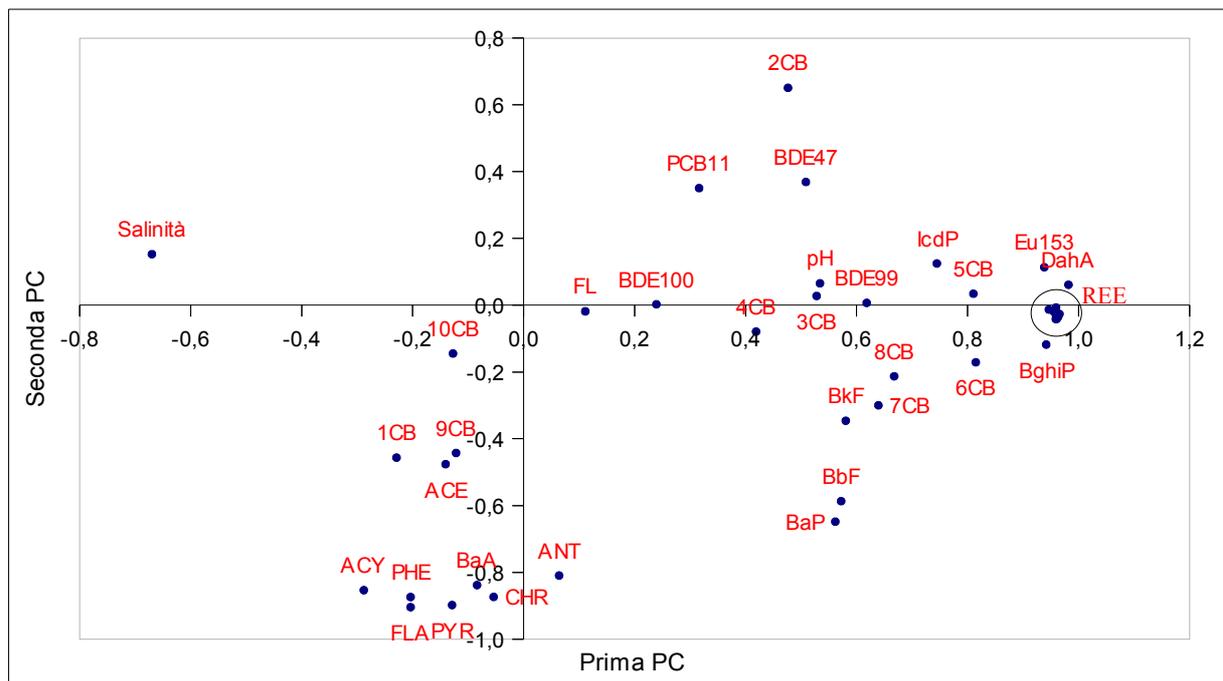


Figura 3.4.3: diagramma di dispersione delle variabili (loading plot) nelle prime due componenti principali.

Per la realizzazione della Cluster Analysis e della PCA è stato utilizzato il software *Statistica*® versione 6.0 (StatSoft®).

3.5) CONCLUSIONI

I dati raccolti relativi ai POPs e alle REE sono caratterizzati da alcune analogie (confermate dall'analisi multivariata) ed in particolare la possibilità di distinguere la zona costiera analizzata in due sottosistemi:

- i transetti dall'uno al tre, cioè le foci dei fiumi ed un punto più a sud di queste;
- i transetti dal quattro al sette, cioè le bocche di porto a nord delle foci ed i punti intermedi.

In generale, tra i due sistemi i livelli di contaminazione risultano essere piuttosto differenti. Le concentrazioni di inquinanti organici e di REE misurate alle foci dei fiumi sono infatti quasi sempre maggiori di quelle misurate nella zona a loro settentrionale, talvolta anche di qualche ordine di grandezza (soprattutto per quel che riguarda gli inquinanti organici); inoltre il punto di campionamento situato a sud del fiume Adige (cioè il transetto QA1) rivela valori più simili a quello delle foci dei fiumi piuttosto che a quelli tra Chioggia e Malamocco.

Da questi risultati si deduce che i fiumi Adige e Brenta esercitano un notevole impatto sulla qualità del litorale in corrispondenza e più a sud delle loro foci, ma non rappresentano una fonte significativa di contaminazione per le acque antistanti le bocche di porto di Chioggia e Malamocco e la spiaggia di Pellestrina.

La costa a sud dei fiumi deve quindi essere oggetto di attenta valutazione poiché risente direttamente dell'apporto di questi corpi idrici e può facilmente diventare punto di deposizione del materiale trasportato e dei contaminanti presenti, mentre la zona antistante la laguna di Venezia risente principalmente degli apporti provenienti da nord.

I risultati delle determinazioni dei POPs nelle quattro campagne sono stati confrontati con le concentrazioni limite previste dalla legislazione italiana e, ove mancante, con le linee guida redatte dall'EPA. La somma totale di tutti i congeneri di PCB risulta essere superiore al limite consigliato dall'EPA in gran parte dei campioni analizzati. Un limite così basso è dovuto al fatto che l'ente americano intende proteggere anzitutto la salute umana.

Per i PBDE la situazione appare più preoccupante in quanto come già notato, solamente le concentrazioni medie dei campioni prelevati nei punti QA5-2 e QA6-1 risultano di poco inferiori al limite di legge (espresso come concentrazione media annua). In alcuni casi tale limite è superato di oltre due volte. Inoltre il maggior contributo ai livelli di concentrazione è dovuto ai congeneri PBDE-47, -99 e -100, ritenuti tossici.

Nel caso degli IPA, le concentrazioni limite vengono quasi sempre rispettate. Si riscontrano dei superamenti solamente nella campagna D, che presenta in generale valori piuttosto elevati di concentrazioni di IPA. I superamenti in questione riguardano però due congeneri tra i più tossici, il crisene e il benzo(a)pirene.

Dai dati presentati in questo lavoro emerge uno scenario riguardante la qualità delle acque certamente degno di attenzione, con la conseguente necessità di monitorare la situazione degli inquinanti organici in questa zona dell'Adriatico. In particolare, per i PBDE sono necessari ulteriori studi per meglio caratterizzarne i livelli di concentrazione durante tutto l'anno, dato che la normativa italiana prevede un limite di concentrazione espresso come media annua.

Questo studio ha permesso di mettere in evidenza come siano da tenere sotto controllo sia gli apporti locali che quelli “long-range”: restano in sospeso alcuni punti ed in particolare la definizione dell'importanza degli apporti provenienti da nord (Sile, Tagliamento, costa friulana), la determinazione precisa della qualità del carico (naturale e/o antropico) proveniente dai fiumi e la valutazione dell'estensione verso sud dell'influenza delle foci di Adige e Brenta.

Bibliografia

- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR), 1995. *Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons u.s. department of health and human services*. U.S. department of health and human services, public health service.
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR), 1997. *Toxicological Profile for Polychlorinated Biphenyls: Aroclors-1260, -1254, -1248, -1242, -1232, -1221, and -1016 (Update)*. ATSDR, Atlanta, GA, ATSDR/TP-88121; NTIS No. PB/98/101173/AS (Settembre, 1997), p. 429 e appendici.
- ALAE M, WENNING R.J., 2002. *The significance of brominated flame retardants in the environment: current understanding, issues and challenges*. Chemosphere 46(5):579-582.
- ALAE M., ARIAS P., ANDREAS S., BERGMAN A., 2003. *An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release*. Environment InternaKonal 29: 683-689.
- ALI SARAFRAZ-YAZDI, AMIRHASSAN AMIRI, 2010. *Liquid-phase microextraction*. Trends in Analytical Chemistry, Vol. 29, No. 1, 2010
- ALIBO, D.S., NOZAKI, Y., 2004. *Dissolved rare earth elements in the eastern Indian Ocean: chemical tracers of the water masses*. Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers 51, 559-576.
- ANDERSSON AND BLOMKVIST, 1981. *Polybrominated aromatic pollutants found in fish in sweden*. Chemosphere, Vol.10, No.9, pp 1051-1060.
- ARIAS P., 1992. *Brominated diphenyloxides as flame retardants; bromine based chemicals*. Consultant report to the OECD Paris France, 1992.
- ARTEGIANI A., BREGANT D., PASCHINI E., PINARDI N., RAICICH F., RUSSO A., 1997. *The Adriatic Sea General Circulation. Part I: Air-Sea Interactions and Water Mass Structure*. Journal of Physical Oceanography, volume 27, 1492-1514.
- ATHANASIOS B., CONSTANTINI S., . *Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the indoor and outdoor environments e A review on occurrence and human exposure*.
- BALLSCHMITER M. & ZELL K., 1980. *Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas*. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 302, 20-31.
- BERNARDELLO M., SECCO T., PELLIZZATO F., CHINELLATO M., SFRISO A., PAVONI B., 2006. *The changing state of contamination in the Lagoon of Venice. Part 2: Heavy metals*. Chemosphere 64 (2006) 1334-1345
- BERNARDI, CECCHI, COSTA, GHERMANDI E VAZZOLER, 1986. *Trasferimento di acqua dolce e di inquinanti nella laguna di Venezia*. Inquinamento, 1/2, 46-64.
- BIRNBAUM L.S., STASKAL D.F., 2004. *Brominated flame retardants: cause for concern?* Environmental Health Perspectives, 112 : 9-17.
- BOERS J.P., DE LEER E.W.B., GRAMBERG L. AND DE KONING L. 1993. *Levels of co-planar PCBs in flue gases of high temperature processes and their occurrence in environmental samples*. Short Papers of the 13th International Symposium on Chlorinated Dioxins and Related Compounds, (September 1993 Vienna, Austria.). Organohalogen Compounds 11: pp. 233-236.
- BOULOUBASSI I. and SALIOT A., 1991. *Composition and Sources of Dissolved and Particulate PAH in Surface Waters from the Rhone Delta (NW Mediterranean)*. Marine Pollution Bulletin, Volume 22, No. 12. pp. 588-594.

- BREIVIK, K., SWEETMAN, A., PACYNA, J.M., JONES, K.C., 2002. *Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners – a mass balance approach. 2 Emissions*. Sci. Total. Environ. 290, 199-224.
- BRUHN R., MCLACHLAN M.S., 2002. *Seasonal variation of polychlorinated biphenyl concentrations in the southern part of the Baltic Sea*. Marine Pollution Bulletin 44, 156 e 163.
- BYRNE R.H., KIM K.H., 1990. *Rare earth element scavenging in seawater*. Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 54, Issue 10, October 1990, Pages 2645-2656.
- CARICCHIA A.M., CHIAVARINI S., CREMISINI C., MARTINI F., MORABITO R., 1993. *PAHs, PCBs, and DDE in the Northern Adriatic Sea*. Marine Pollution Bulletin, Volume 26, No. 10, pp. 581-583.
- CASTOR S. B. AND HEDRICK J.B. *Rare Earth Elements*.
- CASTRO-JIMÉNEZ J., DEVILLER G., GHIANI M., LOOS R., MARIANI G., SKEJO H., UMLAUF G., WOLLGAST J., LAUGIER T., HÉAS-MOISAN K., LÉAUTÉ F., MUNSCHY C., TIXIER C., TRONCZYNSKI J., 2008. *PCDD/F and PCB multi-media ambient concentrations, congener patterns and occurrence in a Mediterranean coastal lagoon (Etang de Thau, France)*. Environmental Pollution 156 (2008) 123 e 135.
- CIABATTI M., DEL MONTE M. *Elementi di Mineralogia e Geologia* CLUEB, Bologna, 1092.
- CONNELL W., 1997. *Basic concept of environmental chemistry*. Lewis Publisher, USA.
- CORNELL D. H., 1993. *Rare earths from supernova to superconductor*. Pure & Appl. Chem., Vol. 65, No. 12, pp. 2453-2464.
- COSSU R., DE FRAYA FRANGIPANE E., 1985. *Stato delle conoscenze sull'inquinamento della Laguna di Venezia*. Magistrato alle Acque, Consorzio Venezia Nuova.
- DARNERUD P.O., ERIKSEN G.S., JOHANNESSEN T., LARSEN P.B., VILUKSELA M., 2001. *Polybrominated diphenyl ethers: occurrence, dietary exposure, and toxicology*. Environ Health Perspect 109(Suppl 1):49–68.
- DE BOER J., STRONCK C.J.N., TRAAG W.A., VAN DER MEER J., 1993. *Non-ortho and mono-ortho substituted chlorobiphenyls and chlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in marine and freshwater fish and shellfish from the Netherlands*. Chemosphere 26 (10), 1823-1842.
- de WIT C.A., 2002. *An overview of brominated flame retardants in the environment*. Chemosphere 46: 583-624.
- DI DOMENICO A., TURRIO BALDASSARRI L., ZIEMACKI G., 1996. *Relazione di perizia tecnica – Impatto antropico nella Laguna di Venezia – Microinquinanti tossici*. Procedimento No. 7105/95/N R.G.N.R., Procura della Repubblica presso la Pretura Circondariale di Venezia.
- DICKHUT R.M., CANUEL E.A., GUSTAFSON K.E., LIU K., ARZAYUS K.M., WALKER S.E., EDGEcombe G., GAYLOR M.O., MACDONALD E.H., 2000. *Automotive sources of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particulate matter in the Chesapeake Bay region*. Environmental Science and Technology 34, 4635-4640.
- DOMINGO JOSÉ L., 2012. *Polybrominated diphenyl ethers in food and human dietary exposure: A review of the recent scientific literature*. Food and Chemical Toxicology 50 238–249
- ERICKSON M.D., 1997. *Analytical Chemistry of PCBs*. Second edition, Boca Raton, FL: CRC Press/Lewis Publishers, USA.
- ERICKSON M.D., 2001. *Introduction: PCB Properties, Uses, Occurrence, and Regulatory History*. In *PCBs-Recent Advances in Environmental Toxicology and Health Effects*. Robertson, L.W. e Hansen, L.G., Eds., The University Press of Kentucky. I-xxx.

- FISHBEIN L., 1973. *Chromatography of environmental hazards, vol.2*. Ed Elsevier Scientific Publishing Company Amsterdam.
- FOCARDI S., FRANCHI E., 1990 *PCBs e il rischio per l'uomo in Italia: review*. *Acqua-Aria* 45, 477-481.
- FRANCA, E.J., NADAI FERNANDES, E.A., BACCHI, M.A., TAGLIAFERRO, F.S., 2002. *Pathway of rare earth elements in a Brazilian forestry fragment*. *Journal of Alloys and Compounds* 344, 21-26.
- FREDERIKSEN, M., VORKAMP, K., THOMSEN, M., KNUDSEN, L.E., 2009. Human internal and external exposure to PBDEs e a review of levels and sources. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 212, 109e134.
- GERECKE A.C., SCHMIDT P., BOGDAL C., KOHELER M., ZENNEGG M., HEBB N.V., 2008. *Brominated Flame Retardants – Endocrine disrupting chemicals in the Swiss Environment*. *Chimia* 62(5), 352-357.
- GOUIN T., THOMAS G.O., CHAEMFA C., HARNER T., MACKAY D., JONES K.C., 2006. *Concentrations of PBDEs in air from Southern Ontario: implications for particle-bound transport*. *Chemosphere*, 64 (2), 256-261.
- GROMET L., DYMEK R., HASKIN L., & KOROTEV R., 1984. *The North American Shale Composite: Its compilation, major and trace element characteristics*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48: 2469-2482.
- GROSSO P., LE MENN M., DE BOUGRENET DE LA TOCNAYE J.L., WU Z.Y., MALARDÉ D., 2010. *Practical versus absolute salinity measurements: New advances in high performance seawater salinity sensors*. *Deep-Sea Research I* 57 (2010) 151–156.
- GUERRA ROBERTA, 2012. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Polychlorinated Biphenyls and Trace Metals in Sediments from a Coastal Lagoon (Northern Adriatic, Italy)*. *Water Air Soil Pollut* (2012) 223:85 – 98.
- GUMIERO B., MAIOLINI B., RINALDI M., SURIAN N., BOZ B., MORONI F., 2009. *Rivers of Europe, Chapter 12 - The Italian Rivers*. Pages 467-495.
- HANBERG A., STAHLBERG M., GEORGELLIS A., DE WIT C., AHLBORG U.G., 1991. *Swedish dioxin survey: evaluation of the H-4-II E bioassay for screening environmental samples for dioxin-like enzyme induction*. *Pharmacol Toxicol*; 69:442–9.
- HARDY M.L., 2002. *A comparison of the properties of the major commercial PBDPO/PBDE product to those of major PBB and PCB products*. *Chemosphere* 46 (5), 717–728.
- HARDY M.L., 2002. *The toxicology of the three commercial polybrominated diphenyl oxide (ether) flame retardants*. *Chemosphere* 46:757–77.
- HARITASH A.K., KAUSHIK C.P., 2009. *Biodegradation aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A review*. *Journal of Hazardous Materials* 169, 1–15.
- HEDRICK J.B. *Rare-Earth Metals*. USGS.
- HELLEDAY T, TUOMINRN KL, BERGMAN A, JENSSON D., 1999. *Brominated flame retardants induce intragenic recombination in mammalian cells*. *Mut. Res.* 439: 137 - 147.
- HENNION M.C., 1999. *Solid-phase extraction: method development, sorbents, and coupling with liquid chromatography. Review*. *Journal of Chromatography A*, 856, 3–54
- HOLOUBEK I., 2001. *Polychlorinated Biphenyl (PCB) contaminated Sites Worldwide*. In *PCBs – Recent Advances in Environmental Toxicology and Health Effects*. Robertson, L.W. e Hansen, L.G., Eds., The University Press of Kentucky. 17-26.
- HORNBUCKLE K.C., ACHMAN D.R., EISENREICH S.J., 1993. *Over-water and overland polychlorinated biphenyls in Green Bay, Lake Michigan*. *Environ. Sci. Technol.* 27, 87-98.

- IGOR BRANCHI I., CAPONE F., ALLEVA E., COSTA L.G., .*Polybrominated Diphenyl Ethers: Neurobehavioral Effects Following Developmental Exposure*.
- ISTITUTO SUPERIORE DI SANITÀ, 1995. *Contaminated sediments seminar*: Spoked slide copies, Rapporti ISTISAN 95/3.
- JING JIN, ZHIPING ZHANG, YUN LI, PEIPEI QI, XIANBO LU, JINCHENG WANG, JIPING CHEN, FAN SU, 2010. *Enrichment of polycyclic aromatic hydrocarbons in seawater with magnesium oxide microspheres as a solid-phase extraction sorbent*. *Analytica Chimica Acta* 678 (2010) 183–188.
- KAJIYA, T., AIHARA, M., HIRATA, S., 2004. *Determination of rare earth elements in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry with on-line column pre-concentration using 8-quinolinole-immobilized fluorinated metal alkoxide glass*. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 59, 543-550.
- KJELLEER L.O. AND RAPPE C., 1995. *Time Trends in Levels, Pattern, and Profiles for Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins, Dibenzofurans, and Biphenyls in a Sediment Core from the Baltic Proper*. *Environ. Sci. Technol.* 1995, 29, 346-355.
- KULKARNI, P., CHELLAM, S., FRASER, M.P., 2006. *Lanthanum and lanthanides in atmospheric fine particles and their apportionment to refinery and petrochemical operations in Houston, TX*. *Atmos Environ* 40, 508-520.
- LAFLAMME R.E., HITES R.A., 1978. *The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments*. *Geochim, Cosmochim. Acta* 42, 289-303.
- LAKE J.L., NORWOOD C., DIMOCK C., ROBERT B., 1979. *Origins of polycyclic aromatic hydrocarbons in estuarine sediments*. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 1847-1854.
- LAWRENCE, M.G., KAMBER, B.S., 2007. *Rare Earth Element Concentrations in the Natural Water Reference Materials (NRCC) NASS-5, CASS-4 and SLEW-3*. *Geostandards and Geoanalytical Research* 31 95-103.
- LONG EDWARD R., MACDONALD DONALD D., SMITH SHERRI L. AND CALDER FRED D., 1995. *Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments*. *Environmental Management*, Volume 19, Number 1, pp. 81-97.
- LUCAS R.M., IANNACCHIONE V.G., MELROY D.K., 1982. *Polychlorinated Biphenyls in Human Adipose Tissue and Mother's Milk*. Office of Toxic Substance, US Environmental Protection Agency, D.C., EPA-560/5-83-011.
- MALDONADO C., BAYONA J.M., 2002. *Organochlorine compounds in the northwestern Black Sea water: distribution and water column process*. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 54, 527 e 540.
- MARCHARD M., ABARNOU A., MARCAILLOU-LEBAUT C., 1990. *Les polychlorobiphényles (PCB) en milieu marin. Biogéochimie et écotoxicologie*. Rapports scientifiques et techniques de l'IFREMER.
- MHIRI C., TANDEAU DE MARSAC N., 1997. *Réhabilitation par les organismes de sites contenant du pyralène: problématique et perspectives d'étude*. *Bull. Inst. Pasteur* 95, 3-28.
- MORET I., GAMBARO A., PIAZZA R., FERRARI S., MANODORI L., 2005. *Determination of Polychlorinated Biphenyl Congeners (PCBs) in the Surface Water of the Venice Lagoon*. *Marine Pollution Bulletin*, 50, 164-171.
- NEFF J.M., 1979. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbon in the Aquatic Environment*. Applied Science Publishers LTD, London.
- OLMEZ I., GORDON G.E., 1985. *Rare Earths: Atmospheric signatures for oil-fired power plants and refineries*. *Science* 229, 966-968.

- PALM A., COUSINS I.T., MACKAY D., TYSKLIND M., METCALFE C., ALEE M., 2002. *Assessing the environmental fate of chemicals of emerging concern: a case study of the polybrominated diphenyl ethers*. Environmental Pollution, 117:195-213.
- PANDELOVA M., STANEV I., HENKELMANN B., LENOIR D. AND SCHRAMM K. W., 2009. *Correlation of PCDD/F and PCB at combustion experiments using wood and hospital waste. Influence of (NH₄)₂SO₄ as additive on PCDD/F and PCB emissions*. Chemosphere 75, 685-691.
- PEARSON R.F., HORNBUCKLE C., EISENREICH S.J., SWACKHAMER D.L., 1996. *PCBs in Lake Michigan water revisited*. Environmental Science & Technology 30, 1429 e 1436.
- PEREIRA W. E., ROSTAD C. E., TAYLOR H. E., 1980. *Mount St. Helens, Washington, 1980 volcanic eruption: Characterization of organic compounds in ash samples*. Geophysical Research Letters, VOL. 7, NO. 11, P. 953, 1980 doi: 10.1029/GL007i011p00953
- PÉREZ-CARRERA E, LEÓN VML, PARRA AG, GONZÁLEZ-MAZO E., 2007. *Simultaneous determination of pesticides, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in seawater and interstitial marine water samples, using stir bar sorptive extraction-thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry*. Journal of Chromatography A;1170:82–90.
- PÉREZ-CARRERA E., LÉON LÉON V.M., GOMEZ PARRA A., GONZÁLEZ-MAZO E., 2007. *Simultaneous determination of pesticides, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in seawater and interstitial marine water samples, using stir bar sorptive extraction–thermal desorption–gas chromatography–mass spectrometry*. Journal of Chromatography A, 1170 (2007) 82–90
- PERKIN R.G., LEWIS E.L., 1980. *The Practical Salinity Scale 1978: fitting the data*. J. Ocean Eng. OE-5, 14.
- PHILLIPS L.F., 1997. *The physical chemistry of air-sea gas exchange*. In *The sea surface and global change*, pp. 207-250. Liss, P.S. e Duce, P.A., Eds., Cambridge University Press, UK.
- PIAZZA R., 2001. Dispense di lezione.
- PIAZZA R., GAMBARO A., CESCO P., MORET I., 1999. *Metodologie preanalitiche e strumentali per la determinazione di policlorobifenili (PCB) in acque superficiali della Laguna di Venezia: analisi della matrice acquosa e del materiale particellato sospeso*. Atti di “Le nuove frontiere della separazione”, Convegno del Gruppo di cromatografia della Società Chimica Italiana, in memoria del prof. Corrado Bighi. 12-13 Ottobre 1999, Ferrara, p. 24.
- PIAZZA, R., EL MOUMNI, B., BELLUCCI, L., FRIGNANI, M., VECCHIATO, M., GIULIANI, S., ET AL. (2009). Polychlorinated biphenyls in sediments of selected coastal environments in Northern Morocco. ELSIEVER Marine Pollution Bulletin. ISSN 0025-326X. Vol 58, pp. 431-438.
- PICER N. AND PICER M., 1992. *Inflow, levels and the fate of some persistent chlorinated hydrocarbons in the Rijeka bay area of the Adriatic sea*. War. Res. Vol. 26, No. 7, pp. 899-909.
- PICER, M., 2000. *DDTs and PCBs in the Adriatic Sea*. Croatica Chemica Acta 73, 123–186.
- POULAIN PIERRE-MARIE, 2001. *Adriatic Sea surface circulation as derived from drifter data between 1990 and 1999*. Journal of Marine Systems 29, 3-32.
- PRIETO A, ZULOAGA O, USOBIAGA A, ETXEBARRIA N, FERNÁNDEZ LA., 2007. *Development of a stir bar sorptive extraction and thermal desorption–gas chromatography–mass spectrometry method for the simultaneous determination of several persistent organic pollutants in water samples*. Journal of Chromatography A Volume 1174, Issues 1–2, 7 December 2007, Pages 40-49.
- RAHMAN F., LANGFORD K. H., SCRIMSHAW M. D., LESTER J. N., 2001. *Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants*. The Science of the Total Environment 275: 1 - 17.

- RAPPE C., 1980. *Chloroaromatic compounds containing oxygen*. The Handbook of Environmental Chemistry. Anthropogenic Compounds, Vol 3, Part A, Hutzinger, O., Ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, NY. 157-179.
- RAVERA, 2000. *The Lagoon of Venice: the result of both natural factors and human influence*. J.Limnol., 59 (1), 19-30.
- RICKLUND N., KIERKEGAARD A., MC LACHLAN M., 2010. *Levels and Potential Sources of Decabromodiphenyl Ethane (DBDPE) and Decabromodiphenyl Ether (DecaBDE) in Lake and Marine Sediments in Sweden*. Environmental science and technologies.
- ROBINSON A.L., SUBRAMANIAN R., DONAHUE N.M., BERNARDO-BRICKER A., ROGGE W.F., 2006b. *Source apportionment of molecular markers and organic aerosols 1. Polycyclic aromatic hydrocarbons and methodology for data visualization*. Environmental Science and Technology 40, 7813-7820.
- RODENBURG L. A., GUO J., DU S., CAVALLO G.J., 2010. *Evidence for Unique and Ubiquitous Environmental Sources of 3,3'-Dichlorobiphenyl (PCB-11)*. Environ. Sci. Technol. 2010, 44, 2816–2821.
- ROSE N.L., ROSE C.L., BOYLE J.F., APPLEBY P.G., 2004. *Lake-sediment evidence for local and remote sources of atmospherically deposited pollutants on Svalbard*. Journal of Paleolimnology 31: 499–513.
- SAFE S., 1990. *Polychlorinated biphenyls, dibenzodioxins, dibenzofurans and related compounds: environmental and mechanistic considerations which support the development of toxic equivalent factors*. Crit Rev Toxicol 21: 51 – 88.
- SAFE, S., 1980. *Metabolism, uptake, storage and bioaccumulation*. In *Halogenated biphenyls, terphenyls, naphthalenes, dibenzodioxins and related products*, cap. 4, pp. 81-107. Kimbrough, R.D., Ed., Elsevier/North Holland Biomedical Press, NY.
- SÁNCHEZ-AVILA J., TAULER R., LACORTE S., 2012. *Organic micropollutants in coastal waters from NW Mediterranean Sea: Sources distribution and potential risk*. Environment International 46, 50–62.
- SCHOONENBOOM M.H., TROMP P.C. AND OLIE K., 1995. *The formation of coplanar PCBS, PCDDS and PCDFS in a fly ash model system*. Chemosphere, Vol. 30, No. 7, pp. 1341-1349.
- SECCO T., PELLIZZATO F., SFRISO A., PAVONI B., 2005. *The changing state of contamination in the Lagoon of Venice. Part 1: organic pollutants*. Chemosphere 58, 279-290.
- SFRISO, A., FACCA, C., GHETTI, P.F., 2003a. *Temporal and spatial changes of macroalgae and phytoplankton in a Mediterranean coastal area: the Venice lagoon as a case study*. Mar. Environ. Res. 56, 617–636.
- SFRISO, A., MARCOMINI, A., 1996. *Decline of Ulva growth in the lagoon of Venice*. Bioresour. Technol. 58, 299–307.
- SHEN J., HONG B., SCHUGAM L., ZHAO Y., WHITE J., 2012. *Modeling of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the Baltimore Harbor*. Ecological Modelling 242 (2012) 54–68.
- SJÖDIN A., PATTERSON D.G., BERGMAN A., 2003. *A review on human exposure to brominated flame retardants - particularly polybrominated diphenyl ethers*. Environment International 29: 829-839.
- SOMMERFREUND J.K., GANDHI N., DIAMOND M.L., MUGNAI C., FRIGNANI M., CAPODAGLIO G., GERINO M., BELLUCCI L.G., GIULIANI S., 2009. *Contaminant fate and transport in the Venice Lagoon: Results from a multi-segment multimedia model*. Ecotoxicology and Environmental Safety.
- STEMBERG U., ALSBERG T., BLOMBERG L., WANNMAN T., 1979. *Gas chromatographic separation of high-molecular polynuclear aromatic hydrocarbons in samples from different sources, using temperature stable glass capillary columns*. In: Jones, P.W., Leber, P. (Eds), *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons*, 3rd International Symposium. Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, pp. 313-326.

- TAYLOR S.R., AND McCLENNAN S.M., 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Oxford, UK: Blackwell Scientific Publications, 312 pp.
- TOBISZEWSKY, M., NAMIEŚNIK, J., 2012. *PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources*. *Environmental Pollution* 162, 110-119.
- TOLOSA, I., READMAN, J.W., FOWLER, S.W., VILLENEUVE, J.P., DACHS, J., BAYONA, J.M., ALBAIGES, J., 1997. *PCBs in the western Mediterranean. Temporal trends and mass balance assessment*. *Deep-Sea Research II* 44, 907-928.
- UNEP (United Nations Environment Programme) CHEMICALS (1999). *Guidelines for the Identification of PCBs and Materials Containing PCBs*.
- VAHID KHALILI-FARD, KAMAL GHANEMI, YADOLLAH NIKPOUR, MEHDI FALLAH-MEHRJARDI, 2012. *Application of sulfur microparticles for solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from sea water and wastewater samples*. *Analytica Chimica Acta* 714 (2012) 89-97.
- VALAVANIDIS A, VLACHOGIANNI T, TRIANTAFILLAKI S, DASSENAKIS M, ANDROUTSOS F, SCOULLOS M., 2008. *Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface seawater and in indigenous mussels (Mytilus galloprovincialis) from coastal areas of the Saronikos Gulf (Greece)*. *Estuar Coast Shelf Sci*;79:733-9.
- VAN DEN BERG M., BIRNBAUM L.S., DENISON M., DE VITO M., FARLAND W., FEELEY M., FIEDLER H., HAKANSSON H., HANBERG A., HAWS L., ROSE M., SAFE S., SCHRENK D., TOHYAMA C., TRITSCHER A., TUOMISTO J., TYSKLIND M., WALKER N., PETERSON R.E., 2006. *The 2005 World Health Organization Reevaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-Like Compounds*. *Toxicological Sciences* 93(2), 223-241.
- VENKATESAN, M.I., 1988. *Occurrence and possible sources of perylene in marine sediments - a review*. *Mar. Chem.* 25, 1-27.
- von MEYERINCK L., HUFNAGEL B., SCHMOLDT A., BENTHE H.F., 1990. *Induction of rat liver microsomal cytochrome P-450 by the pentabromo diphenyl ether Bromkal 70 and half-lives of its components in the adipose tissue*. *Toxicology*; 61:259-74.
- WATANABE I, SAKAI S., 2003. *Environmental release and behavior of brominated flame retardants*. *Environment Internat* 29: 665-682.
- WHO-IPCS, 1994. *Environmental Health Criteria 162: Brominated Diphenyl Ethers*.
- WHO, 1993. *Assessment of Health Risk in Infants Associated with Exposure to PCBs, PCDD and PCDFs in Breast Milk*. Report 29, World Health Organization, Regional Office of Europe, Copenhagen, DK.
- WHO, 2003. *Health risks of persistent organic pollutants from long-range transboundary air pollution*.
- WILLIE, S.N., STURGEON, R.E., 2001. *Determination of transition and rare earth elements in seawater by flow injection inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry*. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 56, 1707-1716.
- WODARG D., KOMP P., MCLACHLAN M.S., 2004. *A baseline study of polychlorinated biphenyl and hexachlorobenzene concentrations in the western Baltic Sea and Baltic Proper*. *Marine Chemistry* 87, 23 e 36.
- WONG A., LEI Y.D., M. A. 2001. *Vapor pressures of the polybrominated diphenyl ethers*. *Journal of Chemical and Engineering Data* 46: 239-242.
- ZANDER, M., 1980. *Polycyclic Aromatic and Hetroaromatic Hydrocarbons*. In the *Handbook of Environmental Chemistry. Anthropogenic Compounds*, Vol 3, Part A, pp.109-131. Hutzinger, O., Ed., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, NY.

- ZENG, E.Y., PENG, J., TSUKADA, D., KU, T.-L., 2002. *In situ measurements of polychlorinated biphenyls in the waters of San Diego Bay, California*. Environmental Science & Technology 36, 4975 e 4980.
- ZHANG J., LIU C.Q., 2004. *Major and rare earth elements in rainwaters from Japan and East China Sea: Natural and anthropogenic sources*. Chem Geol 209, 315-326.
- ZHANG, X.L., TAO, S., LIU, W.X., YANG, Y., ZUO, Q., LIU, S.Z., 2005. *Source Diagnostics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Based on Species Ratios: A Multimedia Approach*. Environmental Science and Technology 39, 9109-9114
- ZHOU, J.L., MASKAOUI, K., QIU, Y.W., HONG, H.S., WANG, Z.D., 2001. *Polychlorinated biphenyl congeners and organochlorine insecticides in the water column and sediments of Daya Bay, China*. Environmental Pollution 113, 373 e 384.

Tesi consultate

ARGIRIADIS ELENA

Determinazione di composti organici persistenti (POPs) in campioni di aerosol provenienti da aree urbane e remote. Università Ca' Foscari Venezia, Facoltà di Scienze MM. FF. NN., Corso di Laurea Magistrale in Scienze Ambientali, Anno Accademico 2009/2010.

CELLA ANDREA

Determinazione di idrocarburi policiclici aromatici (IPA) nei sedimenti di una laguna tropicale (Las Matas, Messico): studio di un profilo verticale. Università Ca' Foscari Venezia, Facoltà di Scienze MM. FF. NN., Corso di Laurea in Scienze Ambientali, Anno Accademico 2011/2012.

MARCHIORI ENRICO

Analisi di Policlorodibenzodiossine (PCDD) e Policlorodibenzofurani (PCDF) in campioni d'acqua: messa a punto di un metodo analitico. Università Ca' Foscari Venezia, Facoltà di Scienze MM. FF. NN., Corso di Laurea in Scienze Ambientali, Anno Accademico 2011/2012.

POLO FABIO PAOLO

Studio della contaminazione chimica nella laguna di Nador (Marocco) attraverso l'analisi di microcontaminanti organici ed inorganici in campioni di sedimento. Università Ca' Foscari Venezia, Facoltà di Scienze MM. FF. NN., Corso di Laurea Magistrale in Scienze Ambientali, Anno Accademico 2010/2011.

RIZZATO GIOVANNI

Livelli di contaminazione da policlorobifenili (PCB) in sedimenti della Laguna di Las Matas (Messico): analisi di un profilo verticale. Università Ca' Foscari Venezia, Facoltà di Scienze MM. FF. NN., Corso di Laurea in Scienze Ambientali, Anno Accademico 2008/2009.

Siti internet consultati:

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR)

<http://www.atsdr.cdc.gov/substances/indexAZ.asp>

ARPAV, AGENZIA REGIONALE PER LA PREVENZIONE E PROTEZIONE AMBIENTALE DEL VENETO

<http://www.arpa.veneto.it/temi-ambientali/acqua>

AUTORITA' DI BACINO DEL FIUME ADIGE

<http://www.bacino-adige.it/>

AUTORITA' DI BACINO DEI LIVENZA E DEL FIUMI ISONZO TAGLIAMENTO PIAVE BRENTA-BACCHIGLIONE

http://www.adbve.it/Documenti/brenta_bacchiglione2.htm

BASEL CONVENTION

<http://www.basel.int/>

CCME, CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT

<http://www.ccme.ca/about/>

<http://st-ts.ccme.ca/>

DIOXIN 2012 32ND INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON HALOGENATED PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS

<http://www.dioxin2012.org/>

EUROPA.EU, SITO UFFICIALE DELL'UNIONE EUROPEA

http://europa.eu/legislation_summaries/environment/water_protection_management/index_it.htm

http://europa.eu/legislation_summaries/environment/water_protection_management/128084_it.htm

http://europa.eu/legislation_summaries/environment/water_protection_management/121279_it.htm

GEOREM

http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/sample_query_pref.asp

MINISTERO DELLA SALUTE

[http://www.salute.gov.it/sicurezzaChimica/paginaMenuSicurezzaChimica.jsp?](http://www.salute.gov.it/sicurezzaChimica/paginaMenuSicurezzaChimica.jsp?menu=reach&lingua=italiano)

[menu=reach&lingua=italiano](http://www.salute.gov.it/sicurezzaChimica/paginaMenuSicurezzaChimica.jsp?menu=reach&lingua=italiano)

REGIONE VENETO

<http://www.regione.veneto.it/Ambiente+e+Territorio/Ambiente/Acqua+e+difesa+del+suolo/Difesa+del+suolo/Autorit%C3%A0+di+Bacino+nel+Veneto.htm>

ROTTERDAM CONVENTION

<http://www.pic.int/>

Stockholm convention on persistent organic pollutants

<http://chm.pops.int/Default.aspx>

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA)

<http://water.epa.gov/scitech/swguidance/standards/criteria/current/index.cfm>

<http://www.epa.gov/epawaste/hazard/tsd/pubs/index.htm>

<http://www.epa.gov/oppt/existingchemicals/pubs/actionplans/pbde.html>

Allegati

Allegato 1: matrice utilizzata nell'analisi multivariata

Tabella A1.1: matrice contenente le concentrazioni in ppt delle REE, le concentrazioni in ng/L dei POPs e del PCB11, i valori di salinità e pH.

	La	Ce	Pr	Nd	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Er	Tm	Yb	Lu	Y
QA1-2 A	131,43	265,35	31,10	61,09	73,22	37,60	12,75	28,41	2,78	20,70	9,80	1,26	10,15	1,35	76,18
QA2-1 A	2711,94	5374,70	696,12	1406,92	1623,81	721,01	130,54	690,46	89,57	510,69	206,31	24,53	156,42	21,31	1611,13
QA2-2 A	602,57	1164,22	143,57	277,13	328,12	147,23	33,21	130,01	16,06	94,74	42,96	5,46	33,47	4,90	625,24
QA3-1 A	174,15	305,46	39,89	81,64	98,89	59,60	18,08	42,36	3,88	30,67	15,03	2,11	12,47	1,90	114,76
QA3-3 A	62,53	101,93	15,49	26,36	37,17	24,65	9,77	15,60	1,15	12,22	5,21	0,68	5,54	0,76	53,95
QA4-1 A	21,14	23,40	7,48	5,21	10,62	19,12	10,75	5,35	2,40	9,16	2,39	0,30	2,06	0,39	61,68
QA4-3 A	17,76	22,02	7,57	8,32	12,77	8,79	5,61	5,37	1,77	10,55	2,65	0,40	2,80	0,51	38,73
QA5-2 A	15,55	15,26	4,04	7,51	10,43	18,33	12,76	3,84	1,44	10,79	2,57	0,47	3,71	0,46	57,48
QA6-1 A	61,76	34,63	9,40	11,43	24,39	46,07	28,14	9,92	2,58	14,07	5,88	0,96	4,15	0,71	109,19
QA6-3 A	8,78	4,82	4,77	8,22	13,22	35,28	21,44	3,31	1,85	8,10	2,94	0,69	5,79	0,58	85,51
QA1-2 D	11,42	19,29	3,83	5,26	9,18	6,80	2,48	4,46	0,68	2,59	3,15	0,40	2,05	0,42	22,11
QA2-1 D	175,35	328,65	44,00	88,04	116,11	51,71	9,50	54,13	5,37	34,58	20,04	2,66	17,11	2,20	239,17
QA2-2 D	59,65	99,84	14,88	28,28	38,08	18,67	5,17	16,95	1,22	9,64	6,21	0,85	6,05	0,81	39,22
QA3-1 D	58,19	107,20	13,14	24,58	36,04	25,14	7,21	16,67	0,97	8,10	5,44	0,80	5,90	0,80	30,91
QA3-3 D	29,78	54,25	7,74	13,44	18,22	9,77	2,76	7,76	0,44	4,43	2,99	0,36	2,40	0,36	24,16
QA4-1 D	7,23	10,17	2,91	4,05	6,25	5,68	1,90	2,71	0,11	2,16	2,91	0,30	1,78	0,32	27,08
QA4-3 D	9,09	12,37	4,94	5,42	10,50	6,14	2,10	3,23	0,30	2,39	2,46	0,35	1,35	0,21	26,24
QA5-2 D	4,99	6,66	3,16	3,25	6,08	5,31	1,83	2,48	-0,01	1,86	1,95	0,29	1,40	0,22	24,06
QA6-1 D	15,73	12,63	6,68	2,41	5,60	12,25	6,95	3,73	3,59	9,31	2,15	0,29	1,79	0,38	63,67
QA6-3 D	18,69	16,16	8,00	4,41	6,41	11,64	6,37	4,01	3,50	9,71	2,04	0,24	1,90	0,26	59,64

Tabella A1.1, continua.

	Salinità	pH	ACY	ACE	FL	PHE	ANT	FLA	PYR	BaA	CHR	BbF	BkF	BaP	BghiP	IcdP	DahA
QA1-2 A	16,76	7,86	232,15	557,60	347,65	741,42	8,54	260,00	283,71	26,47	155,81	55,06	14,35	78,36	69,56	263,46	14,05
QA2-1 A	0,12	8,20	138,12	352,20	330,01	1403,56	105,31	1775,52	1763,43	450,57	1377,69	276,86	125,11	293,55	236,70	345,26	155,22
QA2-2 A	13,30	7,79	214,68	506,27	306,34	873,10	41,34	492,69	510,48	128,93	464,80	136,28	68,06	168,38	131,49	251,59	66,01
QA3-1 A	2,29	7,87	390,81	1459,24	1171,59	2293,99	131,80	1733,10	2289,95	323,49	1869,59	1,59	197,94	82,78	56,67	278,04	55,24
QA3-3 A	17,84	7,77	165,68	296,55	412,44	763,19	32,67	240,33	228,54	43,71	198,32	42,26	28,88	99,60	46,14	120,81	20,23
QA4-1 A	22,30	7,91	163,52	155,03	254,26	431,27	13,64	100,01	85,89	8,13	56,15	6,20	6,11	63,00	6,23	10,63	1,82
QA4-3 A	30,18	7,83	163,22	418,05	277,23	429,13	10,06	90,83	74,72	7,48	62,20	7,65	8,30	71,48	2,98	4,42	1,91
QA5-2 A	17,63	7,90	145,55	513,53	272,08	402,09	4,25	63,52	38,51	18,61	36,49	3,22	5,58	75,44	0,00	0,00	2,59
QA6-1 A	34,34	7,69	145,16	180,22	231,83	389,50	8,94	167,23	95,15	7,86	77,43	7,17	11,32	72,87	3,49	0,00	2,94
QA6-3 A	29,17	7,84	131,76	1048,95	290,93	513,10	7,81	77,70	50,92	0,44	40,57	4,45	10,28	70,43	2,51	11,59	5,21
QA1-2 D	21,47	7,61	4400,45	838,70	351,58	6257,51	176,55	8502,19	3907,33	351,55	1198,19	74,32	37,20	136,32	31,91	30,96	0,00
QA2-1 D	6,33	7,78	2283,44	1565,48	469,83	3738,32	32,79	9945,57	5837,07	1780,68	5608,11	99,87	51,25	139,06	57,74	79,81	1,78
QA2-2 D	14,48	7,72	2913,79	0,00	1354,40	4088,57	132,91	1235,33	689,20	0,00	0,00	81,22	35,63	148,28	26,73	49,29	0,58
QA3-1 D	5,92	8,27	4815,64	1483,51	385,87	5715,75	238,80	18642,42	16081,97	3002,51	7661,14	101,29	39,44	181,17	50,00	66,64	6,78
QA3-3 D	19,27	7,18	2899,49	2779,84	29,01	3829,05	72,07	5815,51	2970,61	148,01	487,17	29,09	9,98	118,99	9,58	2,38	0,00
QA4-1 D	28,30	7,64	2553,02	655,38	112,38	3859,26	97,72	14936,44	7311,68	3321,60	6671,57	244,81	111,29	248,07	54,39	60,09	0,07
QA4-3 D	27,95	7,61	3064,80	1291,41	317,22	4400,95	132,86	22050,36	11966,51	5686,82	11704,28	215,76	95,22	213,81	35,45	34,47	0,00
QA5-2 D	28,02	7,64	3820,75	1270,85	342,91	5655,49	216,44	27838,28	14836,21	1649,80	4395,82	35,81	17,70	124,36	3,73	15,68	0,00
QA6-1 D	27,73	7,63	1365,06	846,44	437,42	3258,19	39,41	1483,23	355,11	0,00	0,00	40,89	12,45	125,14	9,44	12,24	0,00
QA6-3 D	25,88	7,65	0,00	0,00	275,32	864,89	75,89	0,00	8,44	0,28	0,00	67,60	27,16	170,00	50,40	261,71	2,67

Tabella A1.1, fine.

	PBDE47*	PBDE99*	PBDE100*	1CB	2CB	3CB	4CB	5CB	6CB	7CB	8CB	9CB	10CB	PCB11
QA1-2 A	325,97	183,37	50,25	1,99	10,92	31,79	67,66	92,64	51,04	18,08	0,00	0,00	0,00	53,78
QA2-1 A	298,85	193,28	55,97	0,00	13,04	48,90	119,06	279,07	179,36	43,35	10,91	0,00	0,00	17,25
QA2-2 A	262,93	157,70	46,53	2,10	11,31	39,72	89,02	158,08	92,23	44,05	4,79	0,00	0,00	39,87
QA3-1 A	543,51	135,27	86,22	1,14	18,17	85,58	159,69	251,56	169,17	62,15	9,00	0,00	0,00	20,20
QA3-3 A	256,84	81,65	28,19	1,90	10,57	42,44	80,30	168,51	66,66	20,72	0,00	0,00	0,00	23,96
QA4-1 A	163,16	60,74	34,65	1,34	4,94	9,70	29,77	38,74	19,72	5,86	0,00	0,00	0,00	11,85
QA4-3 A	177,27	56,56	20,77	0,00	9,60	14,82	24,05	48,05	25,26	0,91	5,57	0,00	0,00	15,20
QA5-2 A	145,03	56,72	18,29	1,16	14,07	8,80	15,89	23,70	10,51	4,89	0,00	0,00	0,00	12,14
QA6-1 A	182,75	78,08	26,08	0,92	7,52	6,66	19,85	22,71	11,11	5,11	0,34	0,00	0,18	9,09
QA6-3 A	184,91	72,83	22,10	1,76	10,62	14,04	17,04	49,87	8,48	6,32	0,00	0,00	0,00	15,84
QA1-2 D	40,22	48,07	13,04	0,00	2,94	19,97	38,70	42,53	26,95	8,49	1,24	0,49	2,77	7,27
QA2-1 D	38,82	53,40	13,90	0,00	0,00	11,97	30,55	36,52	39,24	30,03	9,85	1,19	0,00	0,00
QA2-2 D	53,74	68,62	53,87	2,70	3,11	37,31	63,60	43,64	30,08	16,42	5,87	1,01	0,00	11,52
QA3-1 D	31,55	27,74	11,49	0,00	0,00	56,16	126,08	165,52	124,17	42,67	1,46	0,00	0,00	25,67
QA3-3 D	25,56	17,76	148,27	0,00	0,00	37,11	215,77	71,02	39,67	11,42	0,00	0,00	0,00	8,57
QA4-1 D	187,66	174,32	51,44	0,00	0,00	3,18	17,70	25,00	38,97	27,11	2,85	0,00	0,00	7,13
QA4-3 D	172,33	155,39	45,28	15,70	0,00	3,94	22,21	29,31	37,76	22,51	3,00	0,80	0,00	7,62
QA5-2 D	24,48	17,80	4,74	15,32	0,00	3,76	11,04	10,79	12,56	5,27	0,49	0,00	0,00	0,00
QA6-1 D	16,07	13,54	3,94	1,26	1,42	13,05	21,88	23,57	13,15	3,71	0,41	0,00	0,00	2,95
QA6-3 D	83,76	59,72	17,96	7,14	0,49	7,09	16,92	21,83	25,06	13,62	0,00	0,00	0,00	2,79

*tra i PBDE sono stati inseriti solamente i congeneri -47, -99, -100, i più importanti per presenza in ambiente.

Allegato 2: concentrazioni PCB indicatori

Tabella A2.1: concentrazioni PCB indicatori, campagna A.

pg/L	1-2A	2-1A	2-3A	3-1A	3-3A	4-1A	4-3A	5-2A	6-1A	6-3A
PCB-28	7,37	11,0	8,40	18,8	8,65	1,79	2,97	2,03	1,41	1,84
PCB-52	16,4	31,9	19,9	31,8	18,3	5,98	6,11	6,04	5,13	6,19
PCB-101	24,6	74,5	46,2	62,7	45,9	11,1	13,1	7,28	5,31	15,1
PCB-118	7,11	20,8	12,7	25,1	9,29	2,78	1,73	1,07	1,23	0,60
PCB-153	10,4	32,2	18,8	29,0	11,9	3,31	3,93	2,14	2,23	<LoD
PCB-138	11,5	32,9	15,6	32,3	11,6	0,69	3,09	0,95	2,22	<LoD
PCB-180	6,43	20,2	13,4	12,4	3,19	2,22	<LoD	1,08	0,22	<LoD
PCB-209	<LoD	0,18	<LoD							

Tabella A2.2: concentrazioni PCB indicatori, campagna B.

pg/L	1-2B	2-1B	2-3B	3-1B	3-3B	4-1B	4-3B	5-2B	6-1B	6-3B
PCB-28	5,07	4,69	6,24	12,3	2,58	1,22	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD
PCB-52	11,7	19,7	14,1	23,3	8,42	3,99	1,42	2,16	1,76	1,35
PCB-101	44,6	33,5	19,1	54,8	33,1	7,19	9,40	1,78	4,31	0,49
PCB-118	8,08	8,38	7,31	11,6	9,48	3,06	1,86	3,08	1,60	1,82
PCB-153	9,79	12,9	10,6	2,12	11,2	2,12	2,39	2,71	0,97	2,84
PCB-138	10,4	12,2	10,1	19,2	11,9	2,38	3,65	2,09	1,43	1,67
PCB-180	6,05	6,52	4,36	7,61	5,59	1,80	2,49	2,77	2,19	3,21
PCB-209	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	1,54	<LoD	<LoD	<LoD

Tabella A2.3: concentrazioni PCB indicatori, campagna C.

pg/L	1-2C	2-1C	2-3C	3-1C	3-3C	4-1C	4-3C	5-2C	6-1C	6-3C
PCB-28	4,12	5,60	4,90	3,62	3,61	0,23	1,73	0,64	1,21	0,53
PCB-52	5,24	9,89	6,47	6,59	7,19	3,10	4,45	1,96	2,96	1,96
PCB-101	12,6	32,3	24,7	15,5	17,2	3,17	12,2	7,83	4,61	0,50
PCB-118	4,46	9,26	7,73	5,54	5,81	2,37	2,78	2,85	1,86	1,69
PCB-153	6,09	12,0	28,2	10,4	10,9	4,51	9,34	4,99	2,85	2,61
PCB-138	6,46	14,1	24,7	14,2	9,44	6,00	10,7	4,22	4,71	4,28
PCB-180	4,42	9,10	42,8	6,15	7,06	2,91	8,52	2,80	1,59	1,74
PCB-209	<LoD	0,33	<LoD							

Tabella A2.4: concentrazioni PCB indicatori, campagna D.

pg/L	1-2 D	2-1 D	2-3 D	3-1 D	3-3 D	4-1 D	4-3 D	5-2 D	6-1 D	6-3 D
PCB-28	4,58	1,09	5,64	18,2	8,94	0,36	<LoD	<LoD	1,73	0,89
PCB-52	4,44	4,45	5,03	20,9	7,30	2,74	0,45	<LoD	3,06	2,56
PCB-101	11,4	5,92	10,3	46,9	20,0	3,36	6,00	1,30	7,61	5,44
PCB-118	4,54	5,89	5,52	19,2	7,26	4,73	4,46	1,45	2,37	2,26
PCB-153	5,99	10,9	7,83	26,9	8,99	8,11	7,46	2,42	3,10	5,18
PCB-138	6,35	9,46	8,09	29,3	7,99	7,80	9,83	2,29	3,03	7,30
PCB-180	4,10	13,3	5,99	9,26	3,03	8,15	5,99	1,74	1,13	3,04
PCB-209	2,77	<LoD								

Allegato 3: concentrazioni PCB diossina-simile

Tabella A3.1: concentrazioni PCB diossina-simile, campagna A.

pg/L	1-2A	2-1A	2-3A	3-1A	3-3A	4-1A	4-3A	5-2A	6-1A	6-3A
PCB-77	0,96	1,47	1,57	0,62	<LoD	0,19	0,72	<LoD	<LoD	<LoD
PCB-81	<LoD	1,14	<LoD							
PCB-126	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	0,88	<LoD	<LoD	<LoD
PCB-169	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	0,77	<LoD	<LoD	<LoD
PCB-105	2,27	12,8	5,76	11,5	3,27	0,64	0,53	0,62	0,75	0,11
PCB-114	<LoD	<LoD	1,64	<LoD						
PCB-118	7,11	20,8	12,7	25,1	9,29	2,78	1,73	1,07	1,23	0,60
PCB-123	<LoD	2,82	<LoD							
PCB-156	1,38	<LoD	1,58	1,95	<LoD	1,34	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD
PCB-157	<LoD									
PCB-167	<LoD	<LoD	3,54	6,23	2,10	1,07	1,28	<LoD	0,26	<LoD
PCB-189	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	0,30	<LoD	<LoD	<LoD

Tabella A3.2: concentrazioni PCB diossina-simile, campagna B.

pg/L	1-2B	2-1B	2-3B	3-1B	3-3B	4-1B	4-3B	5-2B	6-1B	6-3B
PCB-77	0,92	0,62	0,91	1,06	0,65	0,29	1,51	0,43	0,36	0,34
PCB-81	<LoD	0,60	0,34	0,29	0,31	0,19	0,30	<LoD	0,17	0,23
PCB-126	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	0,47	<LoD	<LoD	<LoD
PCB-169	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	0,18	1,89	<LoD	<LoD	0,15
PCB-105	2,74	3,77	2,55	4,67	3,96	1,54	1,40	1,23	1,03	1,40
PCB-114	<LoD	<LoD	<LoD	0,43	<LoD	<LoD	0,55	0,41	<LoD	<LoD
PCB-118	8,08	8,38	7,31	11,63	9,48	3,06	1,86	3,08	1,60	1,82
PCB-123	<LoD	<LoD	<LoD	1,06	<LoD	<LoD	0,93	<LoD	0,29	0,26
PCB-156	0,33	<LoD	0,17	1,02	0,40	<LoD	1,18	0,09	0,07	<LoD
PCB-157	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	1,23	<LoD	<LoD	0,10
PCB-167	2,98	4,04	2,40	4,50	2,33	<LoD	3,69	<LoD	1,44	0,83
PCB-189	<LoD	<LoD	<LoD	0,48	<LoD	<LoD	2,00	<LoD	0,46	0,15

Tabella A3.3: concentrazioni PCB diossina-simile, campagna C.

	1-2C	2-1C	2-3C	3-1C	3-3C	4-1C	4-3C	5-2C	6-1C	6-3C
PCB-77	0,42	0,66	0,58	<LoD	0,61	<LoD	0,69	0,17	0,35	0,40
PCB-81	0,17	0,21	0,44	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	0,14	0,23
PCB-126	<LoD	0,15	<LoD							
PCB-169	<LoD	0,30	<LoD							
PCB-105	1,70	3,24	2,24	2,42	1,55	0,35	1,66	0,73	0,73	0,53
PCB-114	<LoD	0,34	0,24	<LoD	0,17	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	0,16
PCB-118	4,46	9,26	7,73	5,54	5,81	2,37	2,78	2,85	1,86	1,69
PCB-123	<LoD	0,92	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	0,42	<LoD	0,27	0,18
PCB-156	0,80	1,45	2,47	<LoD	0,98	0,60	0,80	0,37	0,58	0,26
PCB-157	0,12	0,36	0,18	<LoD						
PCB-167	1,38	3,03	4,53	2,40	4,51	1,64	3,69	1,01	1,51	1,22
PCB-189	<LoD	0,35	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	0,18	<LoD

Tabella A3.4: concentrazioni PCB diossina-simile, campagna D.

	1-2 D	2-1 D	2-3 D	3-1 D	3-3 D	4-1 D	4-3 D	5-2 D	6-1 D	6-3 D
PCB-77	0,53	0,46	0,20	1,95	<LoD	0,30	1,06	<LoD	<LoD	0,08
PCB-81	<LoD	<LoD	3,84	<LoD	<LoD	<LoD	0,52	<LoD	<LoD	<LoD
PCB-126	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	0,60	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD
PCB-169	<LoD									
PCB-105	1,21	<LoD	<LoD	5,99	1,49	2,14	1,49	0,86	1,44	<LoD
PCB-114	<LoD	<LoD	0,25	<LoD						
PCB-118	4,54	5,89	5,52	19,25	7,26	4,73	4,46	1,45	2,37	2,26
PCB-123	<LoD									
PCB-156	0,81	1,44	<LoD	2,28	0,74	1,19	1,45	<LoD	0,50	<LoD
PCB-157	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	0,85	<LoD	<LoD	<LoD	0,21
PCB-167	2,05	2,16	1,44	5,82	<LoD	2,30	1,28	1,13	0,42	1,66
PCB-189	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD	0,50	<LoD	<LoD	<LoD	<LoD

Allegato 4: condizioni cromatografiche

Tabella A4.1: condizioni cromatografiche per la determinazione dei PCB.

Injector:	300 deg	310 deg max
Transfer Line:	300 deg	320 deg max
Column:	90 deg at 0.0 minutes	330 deg max
	90 deg at 1.0 minutes	
	150 deg at 4.0 minutes	
	150 deg at 12.0 minutes	
	235 deg at 33.3 minutes	
	235 deg at 43.3 minutes	
	290 deg at 47.8 minutes	
	290 deg at 81.8 minutes	
Stabilize time	0.0 minutes	
Inlet:		
Splitless Mode		
Purge Time	1.00 min	
Purge Flow	50.0 ml/min	
Gas saver is on		
Saver Time	5.00 min	
Saver Flow	15.0 ml/min	
Column:		
Constant Flow	1.2 ml	
Standby Flow	0.7 ml/min	

Tabella A4.2: condizioni cromatografiche per la determinazione dei PBDE.

Oven		Thermal Aux 2 {MSD Transfer Line}	
Equilibration Time	1 min	Heater	On
Oven Program	On	Temperature Program	On
100°C for 2 min		300°C for 0 min	
then 15°C/min to 300°C for 14 min		Run Time	29.333 min
Run Time	29.333 min	320°C: 15 m x 250 µm x 0.25 µm	
15 min (Post Run)	305°C	In: Front SS Inlet He	
Front SS Inlet He		Out: Vacuum	
Mode	Splitless	(Initial)	100°C
Heater	On 290°C	Pressure	4.8385 psi
Pressure	On 4.8385 psi	Flow	1.2 mL/min
Total Flow	On 51.2 mL/min	Average Velocity	57.774 cm/sec
Septum Purge Flow	Off	Holdup Time	0.43272 min
Gas Saver	On 15 mL/min	Flow Program	On
After 5 min		1.2 mL/min for 0 min	
Purge Flow to Split Vent	50 mL/min at	Run Time	29.333 min
1.5 min		15 min (Post Run)	0.92041 mL/min
		MS Source	: 230 C maximum 300 C
		MS Quad	: 150°C maximum 200°C

Tabella A4.3: condizioni cromatografiche per la determinazione degli IPA.

Oven		Thermal Aux 2 {MSD Transfer Line}	
Equilibration Time	1 min	Heater	On
Oven Program	On	Temperature Program	On
70°C for 1.5 min		290°C for 0 min	
then 10°C/min to 150°C for 10 min		Run Time	91.833 min
then 3°C/min to 280°C for 28 min		Column #1	
then 20°C/min to 300°C for 0 min		HP-5MS: 957.48483	
Run Time	91.833 min	HP-5MS	
30 min (Post Run)	305°C	320°C: 60 m x 250 µm x 0.25 µm	
Front SS Inlet He		In: Front SS Inlet He	
Mode	Splitless	Out: Vacuum	
Heater	On 300°C	(Initial)	70°C
Pressure	On 18.544 psi	Pressure	18.544 psi
Total Flow	On 51 mL/min	Flow	1 mL/min
Septum Purge Flow	Off	Average Velocity	26.019 cm/sec
Gas Saver	On 20 mL/min After 20 min	Holdup Time	3.8433 min
Purge Flow to Split Vent	50 mL/min at 1.5 min	Flow Program	On
		1 mL/min for 0 min	
		Run Time	91.833 min
		30 min (Post Run)	0.92041 mL/min
		MS Source	: 230°C maximum 300°C
		MS Quad	: 150°C maximum 200°C

Glossario

IPA, Idrocarburi Policiclici Aromatici:

- ACY: acenaftilene.
- ACE: acenaftene.
- FL: fluorene
- PHE: fenantrene.
- ANT: antracene.
- FLA: fluorantene.
- PYR: pirene.
- BaA: benzo(a)antracene.
- CHR: crisene.
- BbF: benzo(b)fluorantene.
- BkF: benzo(k)fluorantene.
- BaP: benzo(a)pirene
- BghiP: benzo(g,h,i)perilene.
- IcdP: indeno(1,2,3,c,d)pirene.
- DahA: dibenz(a,h)antracene.

LoD: Limit of Detection, limite di rivelabilità.

PBDE, polibromodifenileteri:

- 3BDE: tribromodifenileteri.
- 4BDE: tetrabromodifenileteri.
- 5BDE: pentabromodifenileteri.
- 6BDE: esabromodifenileteri.
- 7BDE: eptabromodifenileteri.
- 8BDE: ottabromodifenileteri.
- 9BDE: nonabromodifenileteri.
- 10BDE: decabromodifeniletere.
- Penta-BDE: miscela commerciale costituita prevalentemente dai congeneri ottabromodifenileteri.
- Otta-BDE: miscela commerciale costituita prevalentemente dai congeneri nonabromodifenileteri.
- Deca-BDE: miscela commerciale costituita prevalentemente dal congenere PDBE 209.

PCB, policlorobifenili:

- 1CB: monoclorobifenili.
- 2CB: diclorobifenili.
- 3CB: triclorobifenili.
- 4CB: tetraclorobifenili.
- 5CB: pentaclorobifenili.
- 6CB: esaclorobifenili.
- 7CB: eptaclorobifenili.
- 8CB: ottaclorobifenili.
- 9CB: nonaclorobifenili.
- 10CB: decaclorobifenile.

RINGRAZIAMENTI

Ringrazio con tutto il cuore:

La mia famiglia, per il grande sostegno avuto durante questi anni e soprattutto in questi ultimi mesi;

Il dott. Stefano Zambon e il dott. Marco Vecchiato per l'infinita pazienza dimostrata e l'aiuto ricevuto costantemente durante il periodo di tirocinio e di stesura della tesi;

Il prof. Rossano Piazza e la Dott.sa Clara Turetta per la disponibilità, per l'aiuto e per quanto mi hanno insegnato;

La dott.sa Chiara Rigo, la dott.sa Elena Argiriadis e tutto il gruppo di ricerca per quello che ho imparato;

I miei compagni di corso e amici tutti.