

Premessa al documento

Tra gli anni 1999 e 2003 ARPAV ha condotto uno studio sull'accumulo di composti organostannici in Laguna. L'indagine, finanziata dalla Regione Veneto, era mirata ad acquisire informazioni sullo stato di contaminazione da composti organostannici, a monitorare nel tempo i livelli di concentrazione in organismi di elevato interesse commerciale e a ricercare le possibili fonti di immissione di tali composti.

L'introduzione nell'ambiente di questi composti può indurre profonde alterazioni nei sistemi biologici quali la mascolinizzazione delle femmine dei gasteropodi (imposex) ed è anche associata ad un rischio potenziale per la salute umana legato al consumo dei prodotti della pesca.

Nel corso dei tre anni di studio si è misurato nei molluschi un aumento costante della presenza di derivati butilici dello stagno ed è stata rilevato che le stazioni più contaminate sono quelle maggiormente interessate dalle attività cantieristiche.

Per valutare il potenziale rischio per la salute umana, i risultati ottenuti sono stati confrontati con il TARL (Tolerable Average Residue Level).

Il recente regolamento sulle sostanze pericolose recepito in Italia con il decreto n° 367 del 6 novembre 2003 pone il TBT tra le sostanze pericolose prioritarie.



Dipartimento Provinciale di Venezia
Servizio Laboratori
Unità Operativa Chimica di base

Direttore: dr. Renzo Biancotto
Responsabile: dr.ssa Emilia Aimò
Responsabile: dr.ssa Francesca Zanon

Studio triennale dell'accumulo di composti organostannici nell'ecosistema lagunare di Venezia

Rapporto finale - Maggio 2004

Con il finanziamento della Regione del Veneto
(Allegato n. 1- DGRV n. 364/99)

Hanno collaborato alla realizzazione del progetto:

Francesca Zanon, Nadia Rado, Enrico Marconato, Sandro Dariol, Attilio Troncon, Enrico Cabras, Sara Coronaro.

Supervisione del rapporto : Renzo Biancotto

La riproduzione anche parziale dei dati riportati deve essere espressamente autorizzata e richiamata

Premessa

I composti organostannici costituiscono un gruppo piuttosto esteso di sostanze che possiede almeno un legame covalente tra un atomo di carbonio e uno di stagno: l'aggiunta di un gruppo organico allo stagno rende questi composti piuttosto volatili, solubili nei lipidi ma soprattutto estremamente tossici.

Il loro utilizzo è alquanto vasto: essi sono impiegati in numerosi settori dell'industria, ad esempio come stabilizzatori del PVC (sali di dibutilstagno); in generale vengono fortemente utilizzate le proprietà di potenti biocidi dei derivati triarililici che svolgono un ruolo fondamentale come agenti attivi nelle vernici antifouling o nei prodotti fitosanitari.

A causa della loro elevata attività biologica nei confronti di numerosi organismi superiori e inferiori, molti composti organostannici (in particolare i triorganostannici) presentano una elevata pericolosità ambientale.

L'introduzione di questi composti nell'ambiente può avere implicazioni profonde per la salute dei sistemi biologici; in particolare la facilità di diffusione di queste sostanze negli ecosistemi acquatici e la conseguente contaminazione degli organismi che in questi ambienti vivono, richiedono lo sviluppo di specifiche ricerche e approfondimenti per la valutazione dei rischi connessi.

La presente indagine è stata impostata per descrivere lo stato di contaminazione dovuto all'accumulo di composti organostannici nell'ecosistema della Laguna di Venezia.

Il programma di lavoro è stato impostato su base triennale; inizialmente l'indagine è stata sviluppata considerando organismi appartenenti a vari livelli trofici e tipi animali, in modo da poter valutare eventuali diverse capacità di accumulo in funzione dei diversi tipi di metabolismo. Oltre a ciò sono state effettuate anche delle analisi nei sedimenti.

I risultati ottenuti dopo il primo anno di attività hanno suggerito di modificare il programma di lavoro iniziale e nei due anni successivi l'attenzione è stata concentrata su un minor numero di organismi ma su un maggior numero di stazioni, effettuando le osservazioni anche con cadenza stagionale.

Nel corso dello studio è emersa inoltre la necessità di eseguire un'indagine sull'attività cantieristica per meglio conoscere la quantità e qualità dei prodotti

utilizzati. Si è considerato infine l'aspetto relativo alla ripartizione dei composti organostannici in acqua.

INDICE

Capitolo 1 INTRODUZIONE

- 1.1 Struttura e proprietà dei composti organostannici
- 1.2 Impieghi dei composti organostannici
 - 1.2.1 Applicazioni a scopo non biocida
 - 1.2.2 Applicazioni a scopo biocida
- 1.3 Tossicità
- 1.4 I composti organostannici nell'ambiente
- 1.5 Cenni sulla Legislazione

Capitolo 2 L'ECOSISTEMA LAGUNARE

Capitolo 3 PROGRAMMA DI LAVORO E STRATEGIE OPERATIVE

- 3.1 Accumulo di composti organostannici nella catena trofica lagunare: scelta degli organismi da analizzare
- 3.2 Stato di contaminazione da composti organostannici nell'area lagunare veneziana: scelta delle aree di campionamento
- 3.3 Monitoraggio della situazione ambientale lagunare anche in funzione della normativa che disciplina l'uso di alcuni composti organostannici

Capitolo 4 MATERIALI E METODI

- 4.1 Preparazione dei campioni di biota da analizzare
- 4.2. Il metodo per l'analisi del biota
 - 4.2.1 Procedura analitica
 - 4.2.2 Espressione dei risultati
 - 4.2.3 Calcolo del limite di rivelabilità
 - 4.2.4 Recupero
- 4.3 Analisi dei composti organostannici in acqua di laguna
- 4.4. Il metodo per l'analisi di acqua e particellato

Capitolo 5 RISULTATI

- 5.1 Analisi effettuate sulla specie Mitilo
 - 5.1.1. Dati relativi al 2° anno
 - 5.1.2. Dati relativi al 3° anno
- 5.2 Analisi effettuate sulla specie Vongola
 - 5.2.1. Dati relativi al 2° anno
 - 5.2.2. Dati relativi al 3° anno
- 5.3 Analisi effettuate sulla specie Ghiozzo gò
 - 5.3.1. Dati relativi al 2° anno
 - 5.3.2. Dati relativi al 3° anno
- 5.4 Studio della ripartizione dei composti butilici in acqua

Capitolo 6

DISCUSSIONE

- 6.1 Stato di contaminazione dell'area lagunare
 - 6.1.1 Mitilo
 - 6.1.2 Vongola
 - 6.1.3 Ghiozzo go'
- 6.2 Stagionalità della contaminazione lagunare
 - 6.2.1 Mitilo
 - 6.2.2 Vongola
 - 6.2.3 Ghiozzo gò
- 6.3 Origini dell'inquinamento lagunare
- 6.4 Potenziale rischio per la salute umana
- 6.5 Confronto con altre indagini

Capitolo 7

CONCLUSIONI

APPENDICE: ATTIVITA' CANTIERISTICA NELLA LAGUNA DI VENEZIA

BIBLIOGRAFIA

Capitolo 1

INTRODUZIONE

Due “incidenti” hanno attratto l'attenzione sugli effetti incontrollati degli organostannici sia sulla salute umana che sull'ambiente marino e la sua popolazione biologica. Inizialmente, sono stati i casi di mortalità (100) e di intossicazioni gravi (200), avvenuti nel 1954 in pazienti sottoposti ad un trattamento medico a base di stalinon (dioduro di dietil-stagno), farmaco che tratteneva delle impurezze altamente tossiche: tri-ioduro di etil-stagno, ioduro di tri-etil-stagno. Più recentemente, l'utilizzo del tributilstagno (TBT) come materiale attivo nelle vernici antivegetative (antifouling) ad uso marittimo è stato all'origine di gravi perturbazioni nella produzione di alcuni allevamenti francesi di ostriche. La Francia è stata il primo paese a prendere, dal 1982, delle misure restrittive nell'uso delle vernici antifouling a base di organostannici.

Queste misure regolamentari, che hanno suscitato un ampio dibattito a livello internazionale, hanno motivato degli importanti lavori di ricerca sia in Europa che in America del Nord. A partire da allora, le conoscenze scientifiche sullo stagno nell'ambiente marino hanno progredito rapidamente (19).

1.1 Struttura e proprietà dei composti organostannici

Il TBT appartiene al gruppo degli organostannici trisostituiti. I composti organostannici, sono costituiti da un atomo di stagno centrale al quale sono legati covalentemente da uno a quattro gruppi organici e da zero a tre gruppi inorganici. La loro formula generale è $R_nSnX_{(4-n)}$ dove R indica un sostituyente organico, che può essere alchilico, arilico o cicloalchilico, mentre X indica un anione come Cl, F, Br, COOH ed n è un numero compreso tra 1 e 4 (1).

Il legame Sn-C è stabile in ambiente acquoso ed in presenza di ossigeno a temperatura ambiente, ed è relativamente stabile al calore (2). Le proprietà chimico-fisiche dei composti organostannici per un determinato radicale inorganico, sono strettamente dipendenti dal numero e dalla natura dei sostituenti organici. In generale con l'allungarsi della catena alchilica e con l'aumentare del numero dei sostituenti organici la solubilità in acqua diminuisce, mentre aumenta la solubilità nei solventi organici poco polari e nei lipidi (3).

1.2 Impieghi dei composti organostannici

I composti organostannici sono sostanze di natura antropogenica, fatta eccezione per i metil derivati che possono essere prodotti nell'ambiente attraverso un processo di biometilazione (4).

Nonostante sia possibile ottenere un elevato numero di composti al variare della natura dei radicali organici, poco più di 25 ne sono tutt'oggi prodotti e usati (1).

La prima sintesi di un composto organico dello stagno risale al 1853, quando Edward Frankland (1825-1899) preparò lo ioduro di dietilistagno. Da allora altri composti organici dello stagno furono sintetizzati, ma per circa 100 anni rimasero poco più che curiosità di laboratorio, in quanto non venne intuata nessuna possibile applicazione commerciale (2).

Negli anni '50 con la scoperta dell'attività biocida, che caratterizza alcuni di questi composti, si aprì la strada ad un loro vasto impiego come fungicidi, battericidi ed insetticidi (5). A seguito di ciò si è assistito, dal 1950 ad oggi ad una crescita esponenziale della produzione mondiale che ha raggiunto le 30000 tonnellate annue all'inizio degli anni '80 ed è attualmente stimata in oltre 60000 tonnellate annue (6). A tutt'oggi tra i composti organometallici quelli dello stagno sono i più usati (7).

La vasta gamma di proprietà posseduta da tale classe di composti si riflette nei numerosi impieghi che interessano diversi settori industriali. Nella tabella 1.2 sono riportati i principali prodotti di interesse commerciale e la loro relativa applicazione (2), mentre in figura 1.2.1 è rappresentato il consumo annuale, riferito al 1985, dei composti organostannici nei differenti settori in cui trovano impiego.

Le applicazioni dei composti organostannici possono essere classificate in: usi a scopo biocida e usi a scopo non biocida.

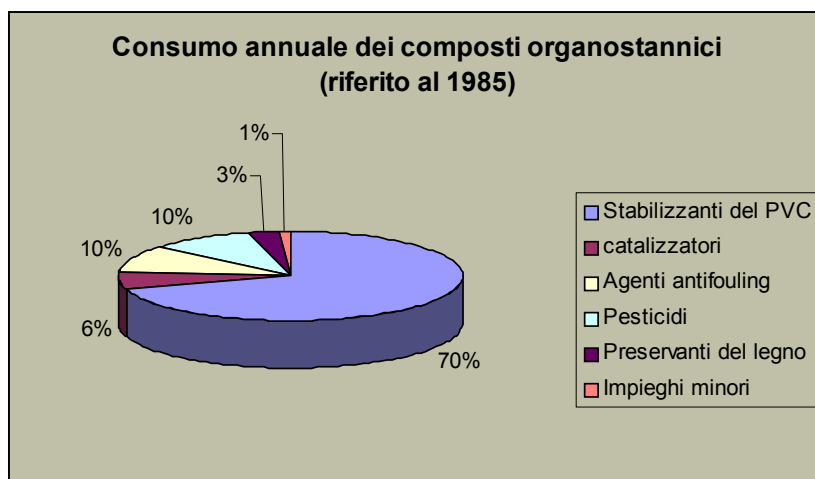


Figura 1.2.1: Consumo annuale, riferito al 1985, dei composti organostannici nei differenti settori dove trovano impiego (6).

1.2.1 Applicazioni a scopo non biocida

La produzione mondiale annua di composti organostannici destinati a non essere usati come biocidi copre circa l'80% della produzione totale. Vengono impiegati a tal scopo soprattutto i composti mono- e di- sostituiti.

Stabilizzanti del PVC

L'applicazione a scopo non biocida più importante è l'uso come stabilizzante per il PVC. Infatti circa il 70% della produzione mondiale annua è destinata a tale impiego (6,8). Negli anni '40 iniziò a svilupparsi l'industria della plastica e nel contempo venne scoperto il PVC. Ma nonostante fosse chiara l'importanza di questo polimero, le sue applicazioni sembravano destinate ad essere molto limitate, in quanto, il polimero allo stato puro ha il grosso svantaggio di degradarsi per effetto dell'esposizione alla luce e al calore (9).

Tabella 1.2: Principali applicazioni dei composti organostannici (1).

Applicazione	Funzione	Principali composti usati
Stabilizzanti del PVC	Contrastano l'azione della luce e del calore	R_2SnX_2 , R_3SnX R = metile, butile, ottile; X = isooctilatioglicolato, malato
Vulcanizzazione delle schiume poliuretaniche e dei siliconi RTV	Catalizzatori omogenei	R_2SnX_2 Dibutilstagno diacetato Dibutilstagno dilaurato
Esterificanti	Catalizzatori omogenei	Acido butanstagnoico Dibutilstagno diacetato Dibutilstagno ossido
Trattamento delle superfici dei vetri	Precursori del film dell'ossido di stagno IV	Dimetilstagno cloruro Butilstagno triclورو Metilstagno triclورو
In veterinaria	Antelmintici del pollame	Dibutilstagnolaurato
Preservanti del legno	Fungicidi	Bistributilstagno ossido Tributilstagno naftanato Tributilstagno fosfato
Pesticidi	Fungicidi Insetticidi Miticidi Antiparassitari	Trifenilstagno acetato Trifenilstagno idrossido Tricicloesilstagno ossido
Vernici antivegetative	Biocida	Trifenilstagnocloruro, fluoruro Bistributilstagno ossido Tributilstagno fluoruro, cloruro Tributilstagno acrilato
Protezione di materiali (pelle, carta, ecc)	Fungicida, alghicida, battericida	Tributilstagno benzoato
Trattamenti antitarmici e disinfezione dei tessuti	Insetticidi, antiparassitari, batteriostatici	Trifenil cloruro, trifenil acetato, tributil benzoato

In seguito a vari studi effettuati con lo scopo di trovare sostanze in grado di stabilizzare il PVC, furono scoperte le proprietà stabilizzanti dei composti organici mono e disostituiti dello stagno. L'aggiunta di questi composti in concentrazioni comprese tra lo 0.5 e 2% in peso, consentì di superare i problemi di degradazione (9,10).

La degradazione del PVC avviene con un meccanismo di tipo radicalico. La fase iniziale, catalizzata dalla luce, consiste in una reazione di deidroclorinazione e di formazione di un doppio legame, che a sua volta provoca una reazione a catena portando ad un prodotto poco trasparente e fragile.

L'efficacia dei composti di- e mono-alcilstagno (questi ultimi hanno funzione sinergica) deriva dalle seguenti proprietà:

- inibiscono le reazioni di deidroclorinazione, scambiando i loro gruppi anionici con gli atomi di cloro attivi del polimero;
- reagiscono con l'acido cloridrico prodotto che indurrebbe altrimenti ulteriori eliminazioni;
- prevengono la rottura del polimero indotta dall'ossigeno atmosferico agendo come antiossidanti (9).

Gli stabilizzanti più efficaci contro la degradazione termica sono quelli che contengono un legame Sn-S, mentre i carbossilati di dialcilstagno sono più efficaci per prevenire la degradazione fotochimica.

Il PVC stabilizzato con i composti organostannici è soprattutto usato come materiale di costruzione e per la fabbricazione di contenitori di alimenti (9,7). In quest'ultimo caso viene impiegato come stabilizzante il n-octilstagnocisbutenediodato, che grazie alla sua moderata attività biologica è caratterizzato da una tossicità molto bassa.

Additivi e catalizzatori

Altre importanti applicazioni dei composti organostannici sono gli impieghi come catalizzatori nella sintesi di schiume di poliuretano, sia rigide che flessibili e come additivi nelle gomme al silicone (10,11).

Nel primo caso svolgono funzione di catalizzare l'addizione degli alcoli agli isocianati per produrre i poliuretani, sostanze ampiamente utilizzate nei materiali per l'arredamento e negli isolanti. Nel secondo caso, aggiunti al silicone liquido a temperatura ambiente, catalizzano la formazione di legami che impegnano i gruppi carbossilati attivi con produzione di un elastomero solido e flessibile.

Alcuni composti mono e disostituiti inoltre, vengono utilizzati in luogo del SnCl_4 per ricoprire i vetri di un sottile strato di SnO_2 . Questa copertura conferisce al vetro resistenza e lucidità e ne aumenta la conducibilità elettrica.

Impieghi minori

I composti disostituiti sono utilizzati nei trattamenti di impermeabilizzazione della carta e dei tessuti, e in alcuni farmaci veterinari come antelmintici per il pollame. I composti tetrasostituiti trovano pochi impieghi industriali. Sono usati nella stabilizzazione a caldo di prodotti quali olii lubrificanti (11), polietilene e polipropilene (12), ma la loro maggiore applicazione è nella sintesi di altri composti organostannici.

1.2.2 Applicazioni a scopo biocida

La produzione dei composti organostannici usati come biocidi ammonta circa al 20% della produzione totale. Le proprietà tossicologiche di questi composti sono correlate al grado di sostituzione, e alla natura dei sostituenti organici. La tossicità aumenta parallelamente alla progressiva introduzione di un gruppo organico e raggiunge un valore massimo, per ogni serie omologa, per i trisostituiti (13), che in virtù di questa caratteristica, vengono usati essenzialmente a scopo biocida.

Questi composti vengono quindi impiegati principalmente come pesticidi e insetticidi in agricoltura, come preservanti del legno e come biocidi nelle vernici antivegetative.

Pesticidi per l'agricoltura

Generalmente nelle formulazioni dei pesticidi vengono impiegati 7 composti organostannici. Il tipo di attività, alcune colture alle quali sono destinati e il nome commerciale sono riassunti in tabella 1.2.2 (6, 14). L'impiego in agricoltura di questi pesticidi presenta numerosi aspetti positivi. Infatti i composti organostannici destinati a tale impiego sono caratterizzati da una bassa fototossicità e da una elevata e selettiva capacità antiparassitaria. Il loro impiego, quindi, non crea particolari problemi ad organismi che non siano lo specifico bersaglio della loro azione biocida. Inoltre per questi composti non si è osservata ancora nessuna resistenza indotta nelle specie trattate (2) e pur essendo l'immissione nell'ambiente diretta, sono facilmente degradabili e non lasciano residui nocivi nel terreno. Tutti questi vantaggi hanno determinato un aumento vertiginoso dell'impiego di questi composti in agricoltura.

Preservanti del legno

La degradazione biologica del legno è un processo naturale provocato da insetti, funghi e batteri e consiste nella decomposizione della cellulosa e di altre sostanze complesse, di cui il legno stesso è composto. La naturale resistenza alla degradazione dipende dalla presenza di sostanze a carattere preservante, come ad esempio i tannini. I legni “duri” come il tek e la quercia hanno un elevato contenuto di sostanze preservanti naturali e il loro tempo di resistenza alla degradazione è stato stimato essere rispettivamente di 25 e 15 anni. Mentre legni “morbidi”, non trattati, hanno un tempo naturale di resistenza alla degradazione che può variare da 1 a 5 anni.

Tabella 1.2.2: composti organostannici usati come pesticidi (5).

Composti	Attività	Tipi di colture cui sono comunemente destinati	Alcuni nomi commerciali
TPhTAcO	Fungicida	Caffè, luppolo, patate	Bastan [®] , Brestan [®] VP1940 [®] (Hoechst), Fentol [®] (Bayer), Chimate [®] (Chimac-Agriphar)
TPhTOH	Fungicida Battericida	Patate	Brestan Flow [®] (Hoechst), Du-Ter [®] (Duphar) Duter [®] (Shell) Flo Tin [®] (Agtrol)
TPhTCI	Fungicida Molluschicida		Brestanol [®] (Hoechst) Aquatini [®] , Phenostat- C [®] (Nitto Kasei)
TcyTAcO TCyTOH TCyTX	Acaricida	Mela, pera, limine	Plictran [®] , Plictran 25W [®] , Plictran 600F [®]
FBTO	Acaricida	Pomodoro, zucca	Vendex [®] , Torque [®] , Torque-L [®] , Torque- Plus [®] , Osadan [®] , SD14114 [®]

Il naturale decadimento del legno viene ulteriormente ritardato trattando le superfici esposte con preservanti chimici. La preservazione chimica è un'operazione necessaria nell'industria dell'arredamento e delle costruzioni e presenta il grande vantaggio di permettere l'uso di legni morbidi, limitando così i costi e l'uso di legni "duri" più pregiati. Negli anni '60 furono introdotte le formulazioni a base di ossido di tributilstagno (TBTO) e naftanato di Tributilstagno (TBTN) il cui uso si diffuse in tutto il mondo durante i 30 anni successivi. I livelli di concentrazione dei composti tributilici dello stagno che sono generalmente dispersi in solventi organici come il cherosene, è dell'ordine del 1-3%. Dal 1980 furono introdotti in commercio preservanti alterantivi che dal punto di vista ambientale sono meno nocivi e dal 1990 l'uso di preservanti a base di composti organostannici è stato vietato nelle formulazioni destinate ad uso domestico, mentre è ancora consentito per usi professionali (15).

Vernici antivegetative

Le vernici antivegetative o "antifouling" vengono usate per proteggere dal fouling le superfici immerse di navi, imbarcazioni da diporto, banchine, vasche di raffreddamento di impianti industriali e centrali elettriche cavi telefonici ed elettrici (16).

Il fouling, fenomeno naturale negli ambienti acquatici, consiste nella colonizzazione permanente delle superfici di oggetti in ambienti acquatici da parte di un complesso di organismi. Nel 1952 furono identificate circa 2000 specie di organismi incrostanti, tra cui batteri e vegetali quali diatomee e alghe. Si tratta di organismi sedentari che si stabiliscono su substrati in grado di fornire loro un supporto stabile per l'insediamento e un ambiente idoneo al completamento del loro ciclo vitale. L'intensità e la distribuzione degli organismi che danno luogo al fouling dipendono sia dalla natura del substrato che dal particolare tipo delle popolazioni locali, dal clima e dalla stagione. Sotto condizioni climatiche particolarmente favorevoli la crescita e la riproduzione può essere di una entità tale, che su navi molto grandi, ad esempio petroliere, alcune centinaia di tonnellate di organismi incrostanti possono accumularsi in un periodo minore di un anno (15). La presenza delle incrostazioni sugli scafi delle imbarcazioni provoca una diminuzione della massima velocità ottenibile, sia per il maggiore attrito tra la superficie dello scafo non più liscia e l'acqua, sia per il peso aggiuntivo.

Una volta applicate, le vernici antivegetative costituiscono un rivestimento in grado di liberare sostanze tossiche da un legante. L'estrema varietà delle comunità degli organismi che danno luogo al fouling determina l'esigenza di impiegare un biocida ad ampio spettro d'azione. Il rivestimento che lo contiene deve aderire allo scafo senza determinare punti di corrosione assicurando una protezione di lunga durata. Inoltre la sostanza tossica non dovrebbe essere dannosa per gli organismi marini, né produrre inquinamento ambientale a lungo termine (17). Le vernici a base di composti organostannici, in particolar modo delle vernici polimeriche (SFC: self polishing copolimer) sono particolarmente efficaci nel tempo (fino a 5 anni).

Sono state messe in commercio vernici con tre tipi di formulazioni. A seconda della natura delle interazioni tra il principio attivo e la sostanza in cui tale principio è disperso, possiamo distinguere le vernici convenzionali da quelle polimeriche (5). Tra quelle convenzionali si distinguono ancora quelle ad associazione libera o contact leaching dalle vernici ablativo.

Le prime sono costituite da una resina sintetica, clorurata o vinilica insolubile in acqua, in cui è disperso il biocida dando origine alla così detta libera associazione. Il principio attivo, una volta disciolto, si diffonde in acqua lasciando dei microscopici pori nella matrice (18) nei quali la diffusione dell'acqua causa un' ulteriore dissoluzione del biocida. Tuttavia in tempi relativamente brevi, si forma sulla superficie della resina in contatto con l'acqua, un film di CaCO_3 , che impedisce l'ulteriore dispersione del principio attivo dagli strati sottostanti di vernice e lo sfruttamento dello strato applicato. Il rilascio del biocida segue un andamento esponenziale nel tempo, per cui l'azione biocida delle vernici ad associazione libera diventa inefficace in tempi brevi.

Le vernici ablativo o self-polishing, sono costituite da una matrice, una resina naturale solubile in acqua, in cui è disperso il biocida. La naturale dissoluzione della resina permette sia il rilascio del principio attivo (18) che lo sfruttamento dell'intero strato di vernice. La resina è un prodotto naturale costituito da una miscela di sostanze acide ottenute dagli alberi. La variabilità naturale della qualità della resina influisce sulla qualità del prodotto, rendendone non prevedibile la durata nel tempo. L'efficacia di queste vernici si esaurisce in tempi molto brevi (1-2 anni). Le vernici polimeriche hanno permesso di superare tutti questi svantaggi. In questo caso il biocida TBT acrilato, è incorporato chimicamente in un polimero a base di metacrilato. Questo sistema viene definito come self-polishing copolimer (SPC). Il rilascio del biocida avviene per idrolisi sulla superficie di contatto. Una volta esaurito

lo strato superficiale, la dissoluzione, sempre per idrolisi del polimero, permette allo strato sottostante di venire in contatto con l'acqua. Il meccanismo di erosione e di idrolisi ripetuto durante tutto il tempo di vita della vernice, assicura un rilascio controllato e uniforme del principio attivo e rende possibile lo sfruttamento di tutto lo strato applicato.

1.3 Tossicità

I composti trisostituiti sono quelli caratterizzati dal maggior grado di tossicità. Lo stagno inorganico e i suoi composti sono praticamente privi di tossicità verso gli esseri viventi: a causa della loro scarsa liposolubilità essi non si accumulano negli organismi. L'introduzione di gruppi organici nella molecola, cambia completamente le caratteristiche chimico-fisiche, la reattività biologica e la persistenza nell'ambiente di questi composti.

I processi di bioaccumulo dei composti organostannici dipendono dalla lipofilia della sostanza e dalla resistenza al metabolismo e ai processi di eliminazione. Diversi studi mostrano che i molluschi bivalvi accumulano rapidamente anche se esposti a basse concentrazioni disciolte nell'acqua.

All'aumentare della lunghezza della catena alchilica diminuisce la tossicità. I composti etilici sono caratterizzati dalla maggiore tossicità, mentre i derivati di n-octilstagno sono praticamente non tossici.

Gli studi relativi all'ecotossicità dei composti organostannici si sono in gran parte svolti negli ultimi 20 anni a seguito del loro massiccio impiego. In particolare è stata studiata la tossicità sugli organismi marini, soprattutto molluschi bivalvi, come mitili e ostriche. Il Tributilstagno (TBT) è tra i composti maggiormente tossici per gli organismi marini, assieme ai composti del trifenilstagno e del tricicloesilstagno (TCyT). La prima evidenza della tossicità esercitata da questi composti nell'ambiente si è avuta in Francia nei primi anni '80, quando la produzione di un importante allevamento di ostriche venne drasticamente ridotta dalla presenza di elevate concentrazioni di TBT presenti nell'acqua correlate all'intenso traffico marittimo in quella zona.

La natura lipofila conferita al TBT dal gruppo alchilico tende a facilitare il suo bioaccumulo negli organismi viventi. I molluschi sono tra gli organismi marini più sensibili e tendono ad accumulare grandi quantità.

Alcuni risultati indicano che la bioconcentrazione avviene per arricchimento lungo la catena alimentare. E' noto che crostacei e pesci sono capaci di trasformare enzimaticamente il TBT prima nell'idrossibutilstagno e poi in dibutil e monobutil (48). In ogni caso l'esposizione ad alte concentrazioni di TBT in aree estremamente contaminate può inibire il meccanismo di detossificazione come al TBT e ai contaminanti poliaromatici.

A concentrazioni di micromoli, i composti triarilchil stagno provocano malformazioni della membrana mitocondriale.

Dati di ecotossicologia indicano che molluschi, bivalvi e gasteropodi sono le specie più sensibili all'esposizione al TBT. In tabella 1.3.1 sono riportati alcuni effetti della presenza di TBT in acqua negli organismi acquatici (19).

Tabella 1.3.1: effetti sugli organismi acquatici legati alla presenza di TBT in acqua.

Concentrazione TBT	Effetti sugli organismi acquatici
< 1 ng/l	comparsa di caratteri maschili nelle femmine di gasteropodi (Imposex)
> 1 ng/l	limitazioni alla divisione cellulare nel fitoplancton e la riproduzione dello zooplancton
> 2 ng/l	sono responsabili delle calcificazioni anomale nelle ostriche
> 20 ng/l	causano disturbi nella riproduzione dei molluschi bivalvi
1-10 µg/l	influenzano negativamente la riproduzione dei pesci
1-1000 µg/l	alterano il comportamento dei pesci

1.4 I composti organostannici nell'ambiente

E' stato stimato che una imbarcazione rilasci da 1 a 10 µg TBT per cm² cioè una quantità di 0.2-2 g al giorno per una piccola barca e fino a 50-500 g giorno per una barca mercantile (9).

Il TBT è lentamente solubile in acqua di mare: 1-10 mg/l per TBTO e sotto i 20 mg/l per i sali più solubili. In soluzione acquosa sembra che la forma cationica del TBT sia in equilibrio con l'idrossido e la forma clorurata. In condizioni normali di pH e salinità il TBT è essenzialmente trovato nella forma TBTOH idrochelata (19). In questa forma è più facilmente biodisponibile.

Per quanto riguarda la persistenza dei campioni ambientali, essa varia in relazione alle condizioni ambientali di pH, temperatura, torbidità e luce. Microorganismi e raggi

UV rompono il legame Sn-Carbonio e quindi gli alchil stannici degradano per dealchilazioni successive.

Di solito l'emivita varia da pochi giorni o qualche settimana (13) e dipende dalla torbidità dell'acqua e dal grado di insolazione.

La degradazione è più lenta nei sedimenti in cui i composti organostannici hanno un tempo di emivita di diversi anni. Nella Baia di Arcachon (Francia) la concentrazione di TBT nei sedimenti eccede 1 mg/kg, 8 anni dopo la messa al bando (19).

Formattato

Vie di immissione

Le fonti di immissione ambientale dei composti organostannici sono numerose, in quanto questi composti trovano impiego in un gran numero di settori. In figura 1.4.1.1 sono schematizzate le principali vie di immissione (19).

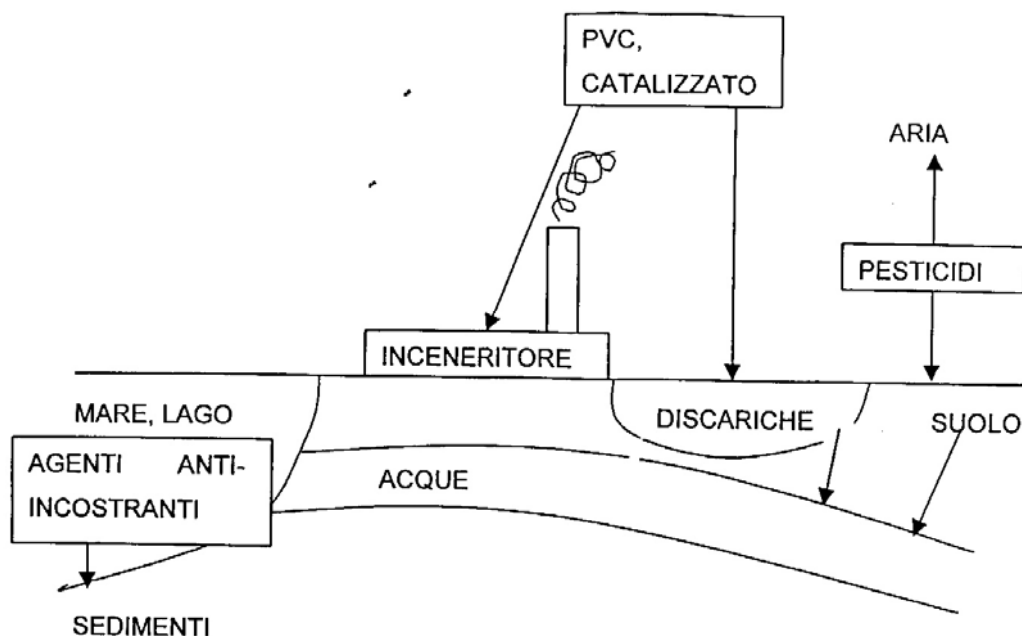


Figura 1.4.1.1: principali vie di immissione dei composti organostannici nell'ambiente.

L'immissione nell'ambiente dei composti organostannici impiegati a scopo non biocida è indiretta e può avvenire in seguito al rilascio per volatilizzazione nei processi di incenerimento o per lisciviazione dai rifiuti contenenti altri composti. L'entità delle immissioni da queste fonti non è però significativa, nonostante la produzione dei composti destinati a scopo non biocida sia molto superiore rispetto

alla produzione dei composti organostannici destinati ad altri scopi. Infatti, l'immissione dagli inceneritori è pressoché nulla, visto che alle temperature di esercizio raggiunte da questi impianti i composti organostannici vengono degradati a Sn inorganico (6). Il rilascio per lisciviazione inoltre è trascurabile, sia perché la concentrazione di questi composti nelle sostanze quali ad esempio il PVC non supera mai il 2%, sia perché i tempi di rilascio sono molto lunghi. Infine cosa più importante, i composti organostannici utilizzati a scopo non biocida sono i derivati mono e disostituiti.

Per quanto riguarda i composti organostannici destinati a scopo biocida, le diverse fonti di immissione sono i preservanti del legno, i pesticidi per l'agricoltura e le vernici antivegetative a base di tali composti.

Attraverso l'impiego di vernici antivegetative i composti butilici e fenilici dello stagno vengono introdotti direttamente nell'ambiente acquatico. Si stima che per le superfici dipinte di fresco il rilascio del principio attivo sia di $6 \mu\text{g Sn per cm}^2$ al giorno, che si riduce a un livello costante per le vernici SFC, di $1.6 \mu\text{g per cm}^2$ al giorno (20). Altre fonti significative di immissione, in particolare per quanto riguarda la contaminazione dei sedimenti portuali sono le operazioni di disincrostazione e verniciatura. L'impiego delle vernici produce elevati problemi di contaminazione in particolare nelle zone ad elevata attività portuale e industriale e con un ridotto ricambio idrico. Infatti nonostante queste sostanze stiano assumendo carattere ubiquitario è solo in queste zone che si sono incontrati i più gravi fenomeni di inquinamento.

1.5 Cenni sulla Legislazione

I primi provvedimenti riguardanti la regolamentazione dell'uso dei composti organostannici risalgono al 1972, quando nel corso della Convenzione di Oslo furono promulgate due liste di sostanze pericolose per le quali l'immissione nell'ambiente doveva essere strettamente regolata. I criteri con i quali i prodotti venivano assegnati all'una o all'altra lista si basavano su dati di tossicità, di persistenza nell'ambiente e di tendenza al bioaccumulo. Ma a causa delle scarse conoscenze che si avevano allora nei riguardi dei composti organostannici, questi furono posti inizialmente nella lista grigia, e solo successivamente furono inclusi nella lista nera, riconoscendo a questi composti un fattore di rischio ambientale.

La classificazione articolata in liste è stata successivamente adottata anche in alcune direttive emanate dalla CEE, ma per quanto riguarda la legislazione dei singoli stati

bisogna attendere fino agli anni '80, quando fu compreso che l'immissione dei composti organostannici e in particolare dei tributilici e trifenilici poteva rappresentare un alto rischio per la salute dell'ecosistema acquatico.

La Francia fu il primo paese a varare una legge restrittiva dell'uso dei composti organostannici. Ciò avvenne nel 1982, a seguito del pesante calo della produzione di ostriche in uno dei più importanti impianti di marinocoltura della Francia sito nella Baia di Arcachon. L'uso delle vernici antivegetative a base di TBT fu proibito per 3 anni alle imbarcazioni con scafi di lunghezza inferiore ai 25 m che non fossero di alluminio. Nel 1984 la legge fu rivisitata e fu vietato l'uso delle vernici antivegetative contenenti più dello 0.4% in peso di stagno. I divieti riguardarono l'uso ma non la vendita di questi prodotti; questo rende molto difficoltoso il controllo sull'applicazione di queste leggi. Nonostante ciò nella Baia di Arcachon dal 1982 si è registrato un aumento della produzione di ostriche e una riduzione sostanziale delle malformazioni delle conchiglie in concomitanza di una diminuzione della concentrazione di TBT.

Per la legislazione britannica l'obiettivo da raggiungere era mantenere la concentrazione del TBT disciolto nelle acque britanniche al di sotto di 20 ng/l. A tale scopo nel 1987 la concentrazione massima nelle vernici polimeriche fu ridotta al 5.5 %. Ulteriori ricerche dimostrarono che il limite di qualità di 20 ng/l non era sufficiente ad evitare effetti negativi sugli organismi marini, per cui tale limite fu ulteriormente ridotto a 2 ng/l nel 1988.

In Italia il primo intervento legislativo risale al 1982 quando il DPR n. 904 del 10/09/82 recepi una direttiva CEE, la n. 75/769 relativa alla immissione sul mercato ed all'uso di talune sostanze e preparati pericolosi. Tale legge si distingue da quelle varate in altri paesi poiché i divieti imposti non riguardano unicamente l'uso, ma anche la vendita delle vernici antivegetative in questione. In particolare la legge afferma che:

1. Le vernici antivegetative non sono ammessi come antiincrostanti su:

- Imbarcazioni con lunghezza inferiore ai 25 m.
- Apparecchiature o impianti utilizzati in piscicoltura o molluschicoltura
- Qualsiasi apparecchiatura o impianto totalmente o parzialmente sommerso.

2. I composti organostannici non sono ammessi come sostanze componenti di preparati destinati ad essere usati per il trattamento di acque per uso industriale.

Nella normativa varata a tutela delle acque della laguna di Venezia, vi è il Decreto Ministeriale 23 aprile 1998 che fissa la concentrazione del TBT come "obiettivo di qualità imperativo" per la laguna pari a 0.1 µg/l, mentre come "valore di qualità guida"

di 0.01 µg/l. Il DM 30/7/99 del Ministero dell'Ambiente, che fissa i limiti degli scarichi industriali e civili che afferiscono in Laguna di Venezia e nei corpi idrici del bacino scolante, stabilisce che il livello del TBT deve essere inferiore ai limiti di rilevabilità strumentali, precisando che il metodo analitico per misurarne la concentrazione arrivi almeno ai 0.03 µg/l. Infine il decreto n. 367 del 6 novembre 2003, *“Regolamento concernente la fissazione di standard di qualità nell'ambiente acquatico per le sostanze pericolose”*, pone il TBT tra le sostanze prioritarie, ne stabilisce un monitoraggio mensile e prevede che la concentrazione massima presente in acqua non superi il valore di 0.001 µg/l entro il 2008 e di 0.0001 µg/l entro il 2015; purtroppo questo provvedimento non considera le problematiche analitiche connesse alla capacità di raggiungere tali limiti di rilevamento.

Capitolo 2

L'ECOSISTEMA LAGUNARE

2.1 Cenni

La laguna di Venezia è un sistema naturale che si è originato circa 6000 anni fa, in seguito all'azione di correnti e moti ondosi e all'apporto di solidi dai fiumi che determinarono la formazione di banchi sabbiosi a poca distanza dalla costa.

Tali banchi di sabbia consolidandosi hanno isolato un bacino lagunare che, con successive evoluzioni naturali, si è definito circa 1000 anni fa nelle forme e dimensioni attuali, pur con più alto numero di bocche di comunicazione con il mare rispetto alle tre odierne.

Dopo tale periodo le trasformazioni dell'ambiente lagunare che si sono susseguite, sono legate alla presenza ed attività dell'uomo.

La laguna si estende a forma di mezzaluna tra la foce del Sile, a Nord, e la foce del Brenta Bacchiglione, a Sud. Ha una lunghezza massima di 52 km, ed una superficie complessiva di circa 550 km² (49). Gran parte di questa è occupata da specchi d'acqua liberi all'espansione delle maree, da barene (zone dove il fondo affiora nei periodi di bassa marea) e da valli da pesca, le quali ultime hanno una regolazione artificiale degli scambi idrici. Da un punto di vista idrologico la laguna risulta ripartita in tre bacini, separata da spartiacque.

Ognuno dei tre bacini, denominati bacino di Lido (o Laguna settentrionale), bacino di Malamocco (o laguna Centrale), bacino di Chioggia (o laguna meridionale), è collegato all'alto Adriatico attraverso una bocca di Porto aperta sul cordone litoraneo ed ha un comportamento idraulico completamente indipendente.

Dalle bocche di porto si snoda una fitta rete di canali che si diramano tra paludi, isole, barene, diventando sempre meno profondi e ampi fino ai margini estremi della laguna verso la terraferma.

Il bacino di Lido risulta il più grande (circa 276 km²) seguito da quello di Malamocco (162,1 km²) e da quello di Chioggia (110,7 km²).

La maggior percentuale di superficie occupata dalle terre emerse, si registra nel bacino di Lido, ed è pari a circa il 7% della superficie totale (49).

Le valli da pesca sono presenti in una percentuale di circa il 20% della superficie totale sia nel bacino di Malamocco sia in quello di Lido. Più bassa (circa il 12%) l'estensione delle valli nel bacino di Chioggia che è quello nel quale si ha anche la più vasta percentuale di superficie idrica non confinata (75.5 %).

Per quanto riguarda gli aspetti batimetrici, la laguna di Venezia presenta una profondità distribuita in modo disomogeneo. Escludendo le valli da pesca, nelle aree soggette all'espansione delle maree circa il 75% della superficie ha profondità variabile tra 0 e 2 m, mentre solo il 5% presenta profondità superiori ai 5 m, come si ha nei canali più profondi.

La laguna di Venezia, per quanto detto, si configura quindi come un ecosistema marino caratterizzato da limitata superficie e profondità, relativamente chiuso rispetto al mare aperto.

Per una valutazione dei livelli di inquinamento di un tale ecosistema occorre considerare le sue componenti fondamentali (matrici) e cioè l'acqua, i sedimenti e gli organismi animali e vegetali che vivono e si riproducono nell'ambiente lagunare.

Le caratteristiche qualitative di queste matrici e la loro evoluzione nel tempo dipendono in particolar modo dalla velocità degli scambi di massa (acqua, inquinanti, sostanze diverse) e di energia alle interfacce dell'ecosistema e dai vari processi naturali che governano la dispersione, trasformazione ed attenuazione delle sostanze presenti.

Nella laguna di Venezia uno dei fattori più importanti per la qualità delle matrici è rappresentato dallo scambio di acqua con il mare, dipendente essenzialmente, anche se non esclusivamente, dal regime delle maree nonché dai diversi meccanismi dinamici che determinano la dispersione, e quindi la riduzione di concentrazione, delle sostanze inquinanti.

Nelle zone, ad esempio, in cui la circolazione ed il ricambio di acqua è minimo, a causa di particolari caratteristiche morfologiche, si favorisce un più rapido accumulo degli inquinanti. Ancora il movimento delle masse idriche può veicolare gli inquinanti, più diluiti, anche in zone dell'ecosistema non direttamente soggette ad apporti esterni, compromettendo comunque la qualità delle acque e rendendo, a volte, più problematico un loro eventuale utilizzo per diversi tipi di attività (maricoltura, balneazione, etc.).

Diverse sostanze poi, quali ad esempio i metalli pesanti, i pesticidi, i policlorobifenili e i composti organostannici, vengono trasferiti, mediante processi chimico-fisici di adsorbimento, dalla fase acqua alla fase solida in quella sospesa (particellato). Proprio a seguito di ridotte velocità di scambio il particellato tende quindi a depositarsi nei sedimenti, creando così in questa matrice un accumulo di inquinanti.

Sempre dall'acqua, ed anche nei sedimenti, le stesse sostanze, pur presenti in concentrazioni talvolta ritenute "accettabili", possono trasferirsi negli organismi

entrando nella catena alimentare. Progressivi accumuli negli anelli successivi della catena trofica possono poi far arrivare all'uomo quantità di inquinanti incompatibili con il suo stato di benessere fisico.

Accanto, comunque a processi che appesantiscono la situazione ambientale, operano nell'ecosistema lagunare anche processi che influiscono positivamente, nel senso che riducono la quantità degli inquinanti globalmente presenti o ne determinano una trasformazione verso forme meno dannose. Per quanto riguarda lo Sn ed i composti organostannici poco era noto sulla loro concentrazione nella laguna veneziana sia nelle specie trofiche, che nei sedimenti e nell'acqua. Risulta perciò che questo studio, pur essendo pilota, sia l'unico che dia un quadro del livello di inquinamento da composti organostannici nella laguna di Venezia.

Capitolo 3

PROGRAMMA DI LAVORO E STRATEGIE OPERATIVE

Vengono di seguito sintetizzati gli obiettivi del progetto:

- Verificare l'eventuale accumulo di composti organostannici nella catena trofica lagunare.
- Acquisire informazioni sullo stato di contaminazione da composti organostannici nell'area lagunare veneziana.
- Monitorare nel tempo la situazione ambientale lagunare anche in funzione della normativa che disciplina l'uso di alcuni composti organostannici.

3.1 Accumulo di composti organostannici nella catena trofica lagunare: scelta degli organismi da analizzare

Un aspetto di rilevante importanza nelle indagini ambientali tossicologiche è la verifica dell'eventuale accumulo della sostanza oggetto della ricerca nella catena alimentare; questo, tra l'altro, è un effetto tipico dei composti metallici (mercurio, cromo, ecc.) e che può provocare gravi danni a livello fisiologico soprattutto nei consumatori finali, dove il "tossico" può accumularsi a valori talvolta elevati e incompatibili con le normali attività metaboliche dei tessuti interessati.

Nei lavori bibliografici raccolti e relativi alla problematica degli organostannici risultano pochi approfondimenti specifici nel merito: di fatto molta sperimentazione è stata sviluppata a livello di singoli organismi o gruppi animali in laboratorio, ma si dispone di poche ricerche effettuate in modo esteso in ambienti naturali.

Quello che si è potuto ricavare è che l'accumulo di organostannici negli organismi marini può avvenire sia per trasporto attivo a livello branchiale che per assimilazione a livello gastroenterico. Indipendentemente dal modo di assunzione, queste sostanze hanno delle elevate capacità di accumulo, soprattutto in alcuni organi bersaglio.

In generale, per poter essere utilizzati come indicatori biologici, gli organismi oggetto delle analisi devono avere dei precisi requisiti: devono possedere scarsa mobilità, essere presenti a densità adeguate per garantirne il rinvenimento, avere tempi di vita sufficientemente lunghi per poterne valutare il tasso di accumulo e, evidentemente, non subire effetti letali da parte della classe di composti tossici su cui si indaga.

Nel nostro caso, la disponibilità di organismi per questo studio è ancora più ridotta perché si è cercato di operare con materiale biologico anche di interesse commerciale, al fine di poter valutare i danni di tipo economico derivanti da una eventuale situazione di contaminazione.

Per quanto detto, inizialmente la scelta degli organismi da utilizzare è stata la seguente:

Molluschi

<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mitilo
<i>Tapes sp.</i>	Vongola

Crostacei

<i>Carcinus maenas</i>	Granchio
------------------------	----------

Pesci bentonici

<i>Zoosterisessor ophiocephalus</i>	Ghiozzo Gò
(o <i>Gobius niger</i>)	Ghiozzo nero

Pesci pelagici

<i>Atherina boyeri</i>	Latterino
------------------------	-----------

Pesci grassi

<i>Anguilla anguilla</i>	Anguilla
(o <i>Platichthys flesus</i>)	Passera

Sedimenti

Per il mitilo e la vongola, organismi ad ampia diffusione nel bacino lagunare e di rilevante importanza dal punto di vista commerciale, la scelta è stata dettata anche da motivi di opportunità: per questi organismi esiste infatti una corposa bibliografia a livello mondiale e inoltre, per l'area lagunare, sono disponibili dati recentissimi (26).

Il granchio è un crostaceo diffuso nell'area lagunare, è facilmente reperibile in grandi quantità ed è oggetto pure di un certo interesse commerciale.

Relativamente ai pesci sono state effettuate diverse scelte per rispondere a diverse esigenze: innanzitutto si è selezionata una specie bentonica a ridotta mobilità, quale è il ghiozzo gò (o in sostituzione il ghiozzo nero), a costituire un tipo di campione in grado di fornire indicazioni sullo stato di contaminazione locale. Si è quindi utilizzata una specie a discreta mobilità come il latterino, ampiamente diffusa ed esclusiva dell'area lagunare, per effettuare delle valutazioni su una specie commerciale che si muove all'interno di tutta l'area di indagine; il latterino, quindi, grazie alla sua mobilità all'interno della laguna, può essere utilizzato come indicatore degli effetti "medi" di una situazione di generale contaminazione.

Infine un ultimo campione di pesce è costituito da anguilla (o in sostituzione passera), pesci con elevato contenuto in grasso nelle carni, condizione che facilita l'accumulo degli organostannici, specie chimiche con proprietà liposolubili.

Dopo il primo anno di lavoro sono stati eliminati dal piano di ricerca alcuni di questi animali, poiché si è osservato che la quantità di organostannici accumulati era decisamente esigua; in particolare sono stati esclusi il granchio, il latterino e i pesci grassi, mentre il progetto è continuato considerando il mitilo, la vongola ed il ghiozzo gò.

Per ciò che riguarda il materiale biologico da analizzare, è importante infine sottolineare che tra gli organismi raccolti si è sempre cercato di selezionare quelli della stessa taglia.

Si tratta di un aspetto di rilevante importanza dal momento che, accertato che animali di taglia simile hanno anche la stessa età, ciò permette di fare dei confronti tra stazioni utilizzando materiale che ha "subito" gli effetti dell'eventuale contaminante per un ugual periodo.

3.2 Stato di contaminazione da composti organostannici nell'area lagunare veneziana: scelta delle aree di campionamento

Uno degli scopi principali di questa indagine è stato quello di descrivere lo stato di contaminazione da organostannici in tutto il bacino lagunare, fatto che ha richiesto di posizionare le stazioni dove effettuare i prelievi su tutto lo specchio acqueo in oggetto.

Indagini di questo tipo dovrebbero prevedere la stesura di un'estesa rete di campionamento in cui i prelievi dovrebbero essere effettuati a livello dei punti nodali della rete stessa. Ciò avrebbe il notevole vantaggio di fornire informazioni su

eventuali gradienti nelle concentrazioni delle sostanze ricercate ed eventualmente sulle sorgenti di origine. Purtroppo una simile strategia operativa avrebbe richiesto un impegno in termini di personale e mezzi estremamente elevato, incompatibile con le risorse rese disponibili per il presente studio.

Tenuto conto degli obiettivi preposti, è stata quindi scelta una diversa strategia per la definizione del numero e della localizzazione delle stazioni di campionamento.

Questa si è basata sul fatto che la valutazione dello stato di contaminazione dei vari organismi acquatici selezionati richiede di effettuare numerose analisi chimiche in ogni singola stazione di prelievo: quindi, una volta stabiliti quali dovevano essere gli organismi oggetto delle analisi si è stimato il piano operativo.

Questa stima aveva inizialmente portato alla determinazione di un numero di 12 stazioni di prelievo.

Come anticipato in premessa, sulla base dei risultati raccolti nel primo anno di attività si è deciso di ridurre la quantità di organismi su cui indagare; ciò ha permesso sia di aumentare il numero totale di stazioni da analizzare, portato globalmente a 20, sia la frequenza delle osservazioni, dal momento che 6 stazioni sono state controllate stagionalmente (vedi tabella seguente 3.2.1).

Un passo importante è evidentemente la scelta della dislocazione delle stazioni di prelievo, scelta che è stata impostata con le seguenti priorità: **a)** cercare di fornire una buona descrizione dello stato di contaminazione di tutta l'area lagunare, **b)** poter verificare l'esistenza di eventuali correlazioni tra la presenza di organostannici e le potenziali fonti di inquinamento e infine **c)** le stazioni scelte devono presentare le caratteristiche ambientali adeguate a garantire la presenza dei diversi organismi da sottoporre alle analisi di laboratorio.

Come sopra descritto, le fonti di inquinamento a maggior rischio sono certamente i cantieri dove si effettuano tutte le lavorazioni connesse al mantenimento degli scafi delle imbarcazioni, oltre al traffico nautico stesso.

Per rispondere quindi alle succitate esigenze di dislocazione delle stazioni di campionamento, sulla cartografia della laguna è stata sovrapposta la carta relativa alla distribuzione della cantieristica da diporto (Figura 3.2.1.). Nella stessa figura è riportata la localizzazione di tutte le stazioni selezionate e nella tabella 3.2.1 seguente sono riportate le località di riferimento.

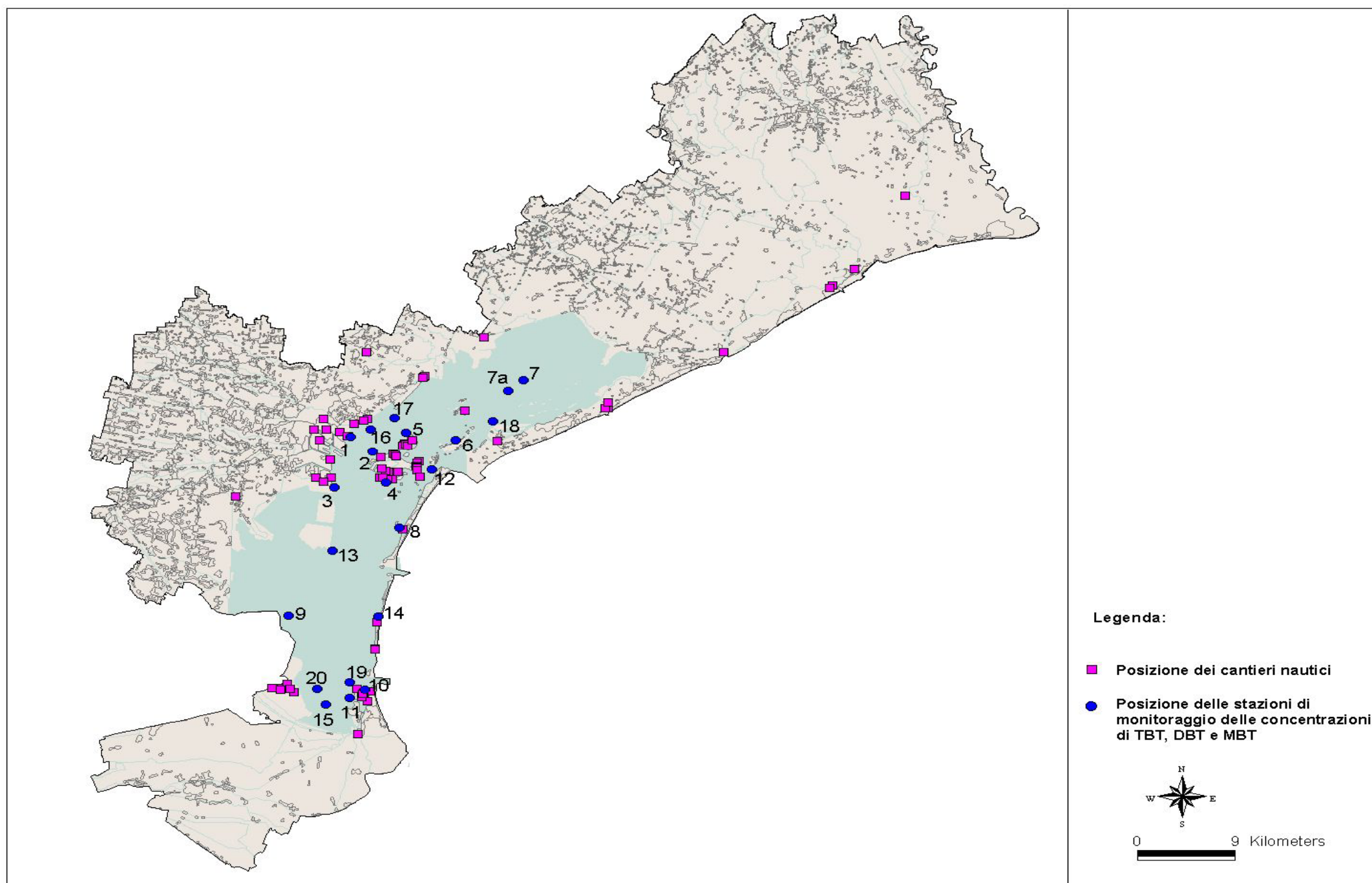


Figura 3.2.1: Mappa delle stazioni di monitoraggio dei composti organostannici e dei cantieri navali.

Tabella 3.2.1: Nello schema seguente sono indicati i siti e i periodi di prelievo nelle diverse stazioni (E=estate; A=autunno; I=inverno; P=primavera).

N	Località	E	A	I	P
1	Canale Salso (area antistante lo sbocco in laguna aperta)	+	+	+	+
2	Ponte della Libertà (punto intermedio – area N-O di Venezia)	+	+	+	+
3	Confluenza Naviglio Brenta-Canale dei petroli	+	+	+	+
4	Area Sud dell'abitato di Venezia	+	+	+	+
5	Area Nord-Est dell'abitato di Venezia	+			
6	S. Erasmo (<i>ex foce del Sile</i>)	+			
7	Area Nord-Est della laguna aperta	+	+	+	+
8	Fronte lido verso laguna	+			
9	Punta Fogolana	+			
10	Chioggia – area antistante Stazione idrobiol. Univ. Padova	+			
11	Chioggia	+			
12	Le Vignole-Nicoletto (<i>ex foce del Brenta</i>)	+			
13	S. Leonardo	+			
14	Pellestrina	+			
15	Canale delle Trezze – fronte SS. Romea	+			
16	Campalto	+			
17	Tessera	+			
18	Treporti	+			
19	Chioggia (area mitilicoltura)		+	+	+
20	Foce Nuovissimo		+	+	+

La scelta della localizzazione delle stazioni di campionamento ha tenuto anche conto della circolazione delle acque lagunari; in pratica l'area lagunare morfologicamente può essere suddivisa in tre grandi bacini: nord-orientale, centrale e meridionale. Dal punto di vista idraulico, i tre bacini si comportano come tre ambienti quasi separati, dove il ricambio delle acque tra laguna e mare avviene attraverso le tre rispettive

bocche di porto. Ugualmente il "ricircolo" delle acque in laguna sembra seguire questo andamento generale, con limitati interscambi tra i tre bacini che avvengono soprattutto nelle zone di sovrapposizione o in particolari condizioni climatiche.

Una volta decisa la localizzazione "sulla carta", è stato effettuato un sopralluogo per la definizione precisa delle stazioni di campionamento, posizionate tenendo anche conto della "locale" micro-circolazione delle acque; ciò significa che le aree di prelievo sono state individuate, almeno quando possibile, in corrispondenza dei fondali a lato dei canali lagunari, superfici soggette quindi ad un buon ricambio delle acque.

Un altro fattore importante che si è tenuto in considerazione è stato quello relativo al periodo e ai tempi di esecuzione dell'indagine.

Il periodo prescelto per la campagna di raccolta dei campioni da analizzare è stato quello autunnale; l'ipotesi operativa era che questo periodo dell'anno dovrebbe corrispondere al momento in cui, al termine della buona stagione e quindi dell'elevato traffico di imbarcazioni in movimento in laguna, dovrebbe essere massima la concentrazione di prodotti *antifouling* presenti in acqua.

Nel primo anno di lavoro, la raccolta dei campioni di tutti gli organismi a suo tempo individuati è stata effettuata nel periodo settembre-novembre ed ha interessato un numero di 12 stazioni di prelievo; nei due anni successivi del progetto, le campagne autunnali hanno interessato un numero totale prima di 18 e poi di 20 stazioni di prelievo, che hanno riguardato però solo la raccolta di mitilo, vongola e, dove presente, il ghiozzo gò.

Per evitare che tempi di permanenza diversi nell'ambiente contaminato possano influenzare negativamente i confronti tra le varie stazioni, si è sempre cercato di raccogliere il materiale da analizzare in un arco temporale piuttosto contenuto; la variabilità delle condizioni climatiche lagunari ha consentito di mantenere i tempi necessari per la raccolta di tutti i campioni da un minimo di 8 giorni (nelle campagne stagionali) ad un massimo di circa 40 giorni (nelle campagne autunnali).

3.4 Monitoraggio della situazione ambientale lagunare anche in funzione della normativa che disciplina l'uso di alcuni composti organostannici

L'impostazione iniziale del progetto prevedeva che il programma di lavoro proseguisse per almeno tre anni con lo scopo di valutare nel tempo l'evoluzione della situazione generale.

La motivazione di ciò risiede nel fatto che in molti Paesi in cui da tempo era entrata in vigore una legislazione più restrittiva sull'uso dei composti che contengono questi elementi tossici, si era osservato comunque un aumento della presenza di dette sostanze.

Simili restrizioni nell'utilizzo dei composti *antifouling* per le imbarcazioni da diporto sono state di recente approvate anche in Italia, per cui si è ritenuto di certo interesse sviluppare una prima indagine che stabilisse lo stato attuale e farla seguire da un monitoraggio almeno biennale per valutarne l'andamento nel breve periodo.

Le informazioni derivanti dal primo anno di attività hanno però suggerito di verificare l'andamento del contenuto in organostannici anche negli altri periodi dell'anno per cui nei due anni successivi, grazie alla modificata strategia operativa, è stato possibile effettuare un monitoraggio stagionale su un numero limitato di sei stazioni, selezionate tra quelle di maggior interesse; le 1, 2, 4, 19, 20 perché interessate da elevati livelli di contaminanti, la 7 come stazione di controllo a bassa concentrazione.

Capitolo 4

MATERIALI E METODI

Le descrizioni di seguito riportate riguardano l'attività svolta nel 2° e 3° anno di studio dal momento che il 1° anno di indagine è già stato oggetto del report intermedio prodotto dal Dipartimento provinciale di Venezia nel dicembre 2000.

4.1 Preparazione dei campioni di biota da analizzare

La preparazione dei campioni raccolti per essere sottoposti alle successive analisi di laboratorio ha tenuto conto di alcuni aspetti di rilevante importanza ai fini degli obiettivi dell'indagine.

Si è cercato di raccogliere sempre esemplari della stessa taglia in tutte le stazioni, per rendere omogenei i campioni da analizzare e soprattutto per poter effettuare dei confronti tra stazioni diverse. Ciò è stato relativamente semplice nel caso dei molluschi e dei crostacei mentre qualche problema si è verificato per i pesci.

Oltre che come indicatore dello stato di "salute ambientale", la presenza di contaminanti organostannici ha un diretto interesse verso la salute umana, per cui la preparazione dei campioni da sottoporre ad analisi è stata effettuata utilizzando le parti eduli degli organismi interessati: i molluschi sono stati separati dalle valve e, relativamente ai pesci, si sono utilizzate solo le carni, per cui agli animali sono state tolte le interiora e le parti ossee prima dell'omogeneizzazione.

Per ogni singola stazione inizialmente si è cercato di raccogliere un quantitativo di organismi per ogni gruppo faunistico tale che il peso fresco rimanente (tolte le parti non eduli) fosse di almeno 200 g per gruppo faunistico, in modo da poter disporre di 2 sub-campioni omogenei di almeno 100 g ciascuno. In particolare: i molluschi sono stati preventivamente sgocciolati e asciugati prima di essere inseriti nell'omogenizzatore: al contrario, il liquido risultante dalla omogeneizzazione e che proviene dalla rottura delle cellule è stato inserito con l'omogenato in sacchetti di cellophane (tipo alimentare).

In questo modo si sono ottenuti i campioni da analizzare che rappresentano così 2 campioni medi della stazione per ogni gruppo faunistico considerato.

I sacchetti, identificati per stazione e per tipo di organismo, sono stati conservati in cella frigorifera a - 18°C fino al giorno della consegna al laboratorio.

In laboratorio gli omogeneizzati di biota sono stati liofilizzati e quindi conservati a – 20° C fino al momento dell'analisi.

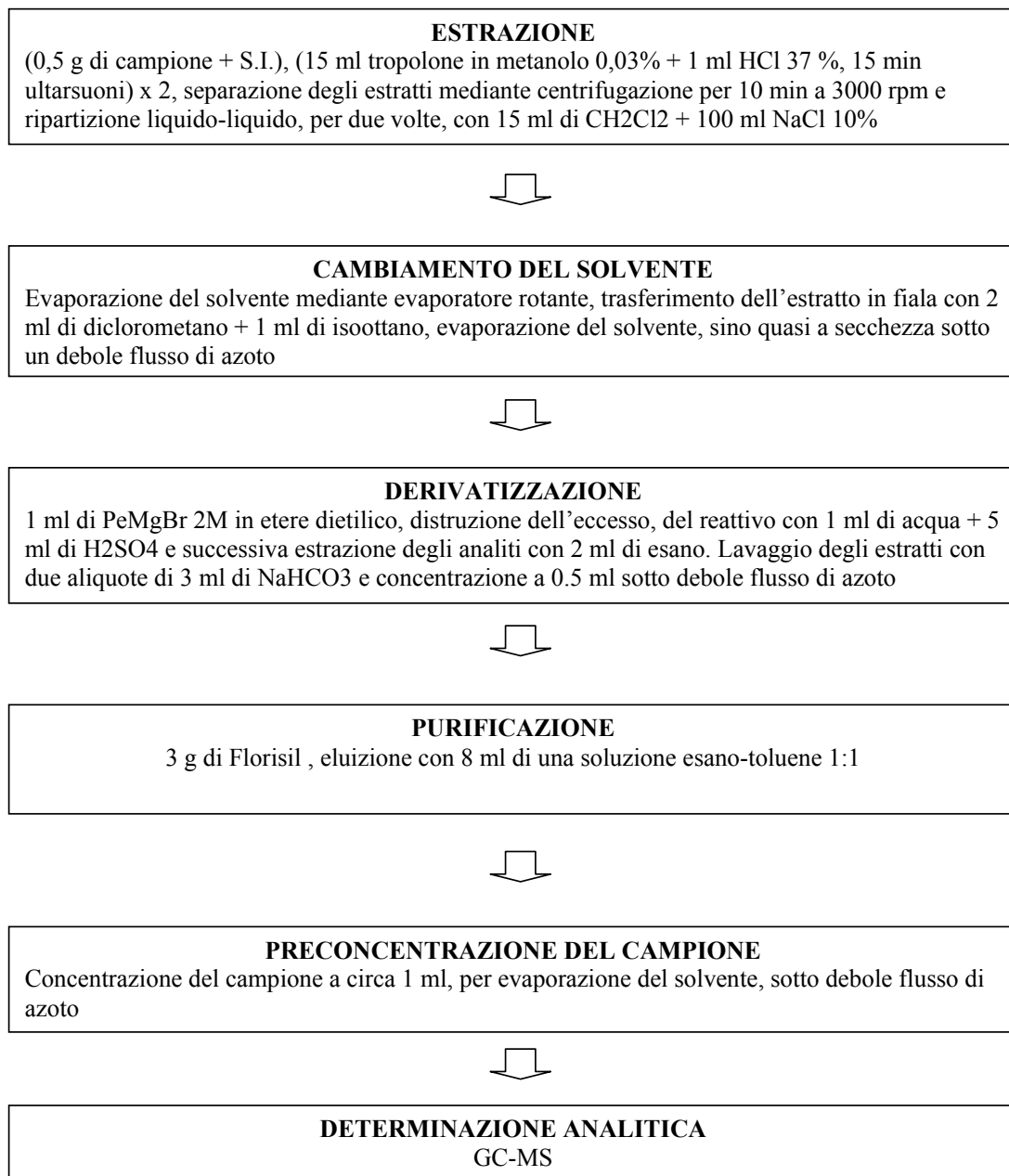
4.2. Il metodo per l'analisi del biota

Il metodo per la determinazione dei composti organostannici da noi utilizzato per l'analisi dei campioni ha subito lievi modifiche nel corso dei tre anni. Il metodo di seguito riportato è stato da noi utilizzato per le analisi dei campioni del II e III anno (33).

4.2.1 Procedura analitica

In tabella 4.2.1 vengono descritti gli step del metodo analitico utilizzato.

Tabella 4.2.1: Procedura analitica impiegata per l'analisi dei composti butilici dello stagno nei molluschi



4.2.2 Espressione dei risultati

Nel presente lavoro, la concentrazione dei composti organostannici verrà generalmente espressa in μg di catione su kg di sostanza secca. L'analisi quantitativa viene eseguita con il metodo della curva di calibrazione nell'intervallo di linearità della risposta strumentale.

4.2.3 Calcolo del limite di rivelabilità

Per il calcolo del limite di rivelabilità si sono effettuate 10 repliche del bianco ottenendo i seguenti valori:

Analita	Limite di rivelabilità $\mu\text{g}/\text{kg}$ s.s.
Tributilstagno (TBT)	12
Dibutilstagno (DBT)	12
Monobutilstagno (MBT)	12
Trifenilstagno (TPhT)	5
Difenilstagno (DPhT)	7
Monofenilstagno (MPhT)	12

4.2.4 Recupero

Di seguito vengono riportati i recuperi percentuali stimati per i composti butilici ottenuti analizzando il materiale di riferimento certificato CRM 477.

Analita	Recupero %
Tributilstagno (TBT)	da 75 a 94
Dibutilstagno (DBT)	da 73 a 92
Monobutilstagno (MBT)	da 73 a 89

Il calcolo del recupero eseguito, come in questo caso, su materiale di riferimento con matrice identica a quella oggetto di indagine, offre l'indubbio vantaggio di evitare i rischi legati ad un'aggiunta di analita che potrebbe non essere nella stessa forma chimica presente nella specie biologica.

4.3 Analisi dei composti organostannici in acqua di laguna

Nel corso del 3° anno è stato condotto un lavoro sperimentale per valutare la ripartizione in acqua dei composti organostannici. Lo studio ha implicato la realizzazione di un articolato piano di attività sperimentali. L'attività è stata riprodotta esattamente in due stazioni: la n° 1 (Canale Salso) e la n° 4 (Area Sud dell'abitato di Venezia) in modo da dare maggiore significatività all'esperimento.

Riassumendo, le tipologie di campioni analizzati sono state le seguenti:

- Acqua di laguna tal quale
- Frazione colloidale e Frazione veramente disciolta (dopo ultrafiltrazione)
- Particellato ottenuto da filtrazione di grandi volumi d'acqua (ca.1000 litri)
- Campione integrato di Acqua filtrata 0.45 µm (da campione per filtrazione di grandi volumi).

La filtrazione di grandi volumi di acqua ha consentito di raccogliere una quantità di particellato tale (10 g ca.) da rendere significativa la quantificazione degli organostannici ad esso adsorbiti.

4.4. Il metodo per l'analisi di acqua e particellato

Il metodo da noi utilizzato per lo studio della ripartizione del TBT in acqua tra frazione disciolta, colloidale e dispersa nel materiale in sospensione, si è basato sull'analisi GC-MS dei composti organostannici etilati in situ con tetraetil sodio borato $\text{NaB}(\text{Et})_4$ (21). Esso risultava infatti essere un metodo più veloce e pertanto da noi ritenuto più adatto a tale applicazione.

Capitolo 5

RISULTATI

I dati relativi al primo anno di studio sono già stati riportati nel rapporto intermedio di attività redatto nel dicembre del 2000. In questo capitolo vengono riportati i dati relativi al 2° e 3° anno di attività.

Come più volte ricordato, sulla base dei risultati ottenuti nel 1° anno, il programma di lavoro ha subito delle sostanziali modifiche. Le analisi eseguite mostravano come la contaminazione dei sedimenti fosse a basso livello (tra 2.5 a 84 $\mu\text{g/kg}$ s.s. per la sommatoria dei composti butilici e tra 0.8 e 7 $\mu\text{g/kg}$ s.s. per la sommatoria dei composti fenilici) mentre nei prodotti della pesca ed in particolare nei mitili i livelli di contaminazione raggiungevano un contenuto pari a 7632 $\mu\text{g/kg}$ s.s. (22).

Le modifiche apportate sono state dunque le seguenti: si è intensificato il controllo aumentando il numero di stazioni di campionamento (vedi Figura 5.1 rete di monitoraggio); si è rinunciato alle analisi relative ad alcuni organismi (visto che appariva non esserci accumulo nella catena trofica); sono state inserite delle campagne di monitoraggio stagionali nelle stazioni che presentavano i valori più critici (staz. 1, 2, 4, 19, 20 e 7), mantenendo il controllo integrale di tutte le stazioni nel corso della campagna autunnale.

Nel presente capitolo le concentrazioni sono espresse in microgrammi di composti organostannici in forma cationica, per chilogrammo di sostanza secca ($\mu\text{g/kg}$ s.s.).

5.1 Analisi effettuate sulla specie Mitilo

Di seguito vengono riportate le tabelle e i rispettivi grafici che mostrano i dati raccolti per tale specie nel 2° e 3° anno di studio.

5.1.1. Dati relativi al 2° anno

Campagna autunnale: Nella tabella 5.1.1 sono riportati i risultati relativi alla campagna autunnale del 2° anno. Si può facilmente rilevare come il TBT sia il composto maggiormente presente nei campioni. Le aree lagunari maggiormente interessate dalla contaminazione dei composti butilici sono soprattutto le due zone attorno alla città di Venezia e a quella di Chioggia.

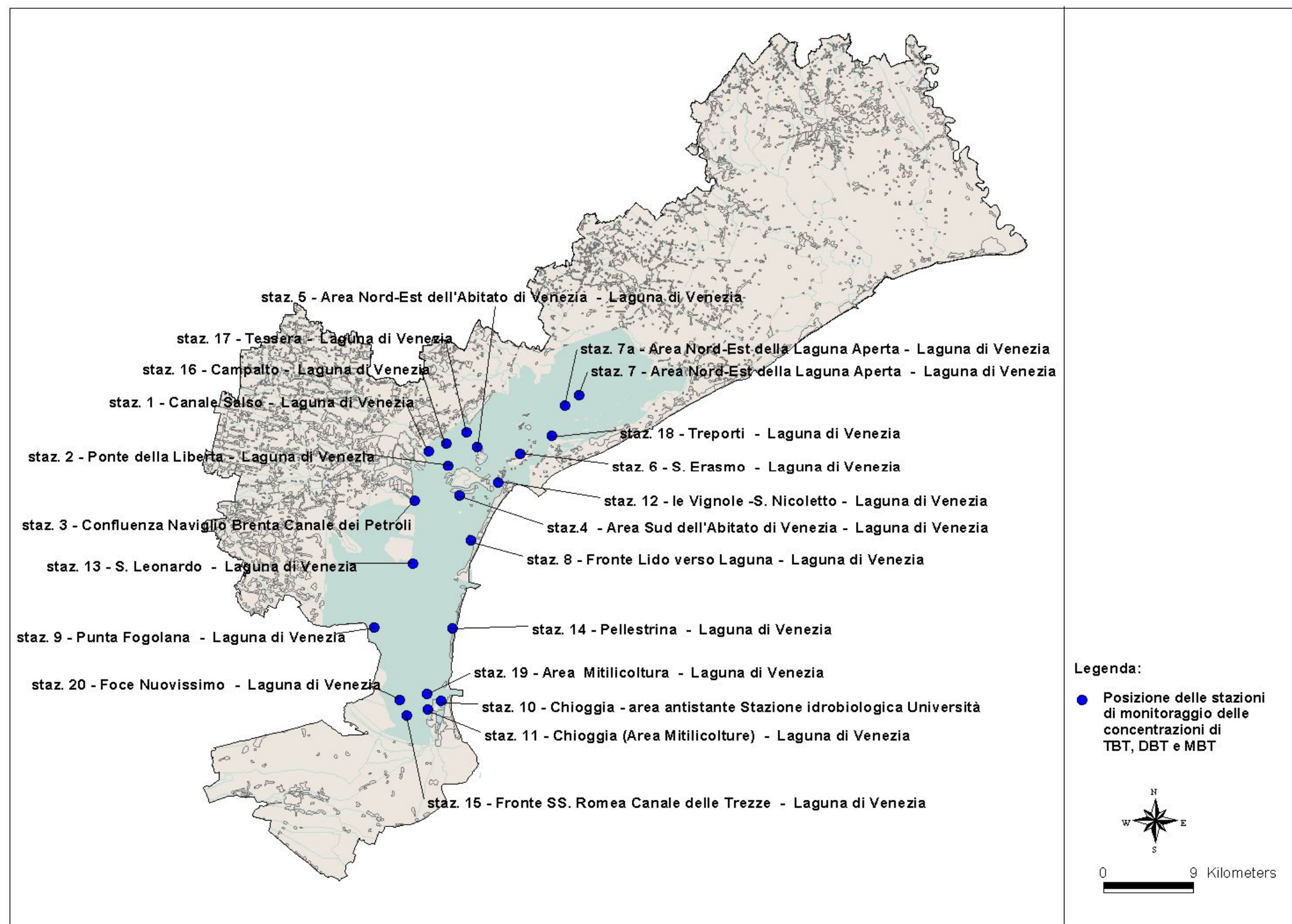


Figura 5.1: Mappa delle stazioni di monitoraggio dei composti organostannici.

Tabella 5.1.1: dati relativi alla campagna autunnale del 2° anno di studio per il Mitilo.

CAMPIONI	$\mu\text{g/Kg s.s.}$					
	TBT	DBT	MBT	MPhT	DPhT	TPhT
1A	793	625	148	<5	<7	<12
2A	2022	765	249	<5	<7	13
3A	3684	1189	1026	<5	<7	<12
4A	1880	549	173	<5	<7	14
5A	3163	752	270	<5	<7	20
6A	1456	300	80	<5	<7	<12
7A	605	123	28	<5	<7	<12
8A	895	390	138	<5	<7	<12
9A	179	85	40	<5	<7	<12
10A	2016	1626	258	<5	<7	<12
11A	4307	1520	511	<5	<7	14
12A	2396	674	243	<5	<7	<12
13A	796	220	61	<5	<7	<12
14A	1811	825	206	<5	<7	12
15A	187	80	31	<5	<7	<12
16A	730	269	100	<5	<7	<12
17A	933	191	95	<5	<7	<12
18A	530	127	35	<5	<7	<12

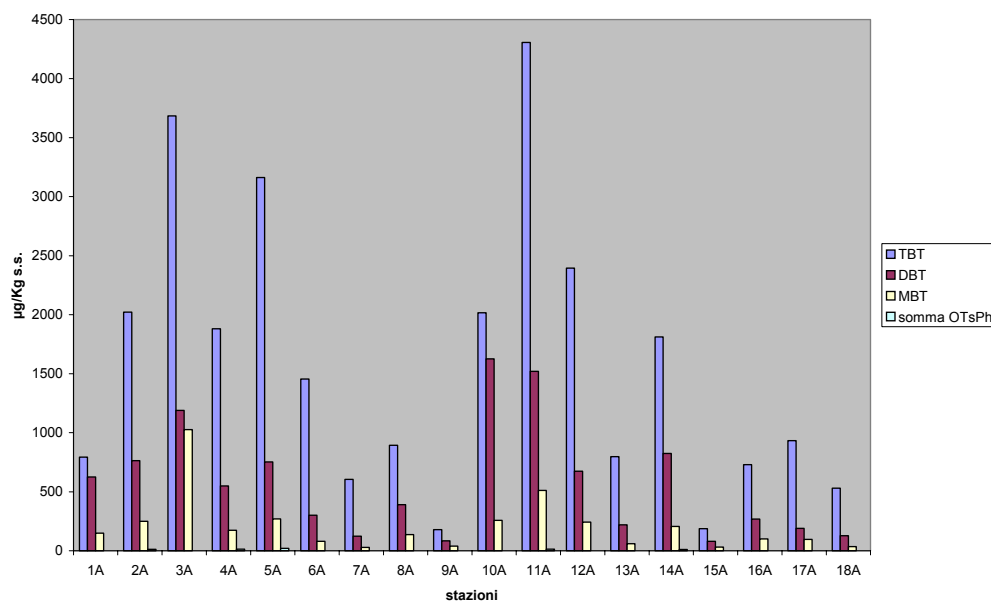


Figura 5.1.1: concentrazioni dei composti organostannici nel periodo autunnale del 2° anno per il Mitilo.

Campagne Stagionali: Nelle tabelle 5.1.2 -3 -4 sono riportati i risultati rispettivamente della campagna invernale, primaverile ed estiva nel corso delle quali a Chioggia sono state monitorate le stazioni 19 e 20 al posto delle stazioni 10 e 11. Nelle figure 5.1.2 - 3 -4 sono rappresentati gli andamenti delle concentrazioni nelle varie stazioni. E' interessante osservare come nella campagna invernale, condotta nelle stazioni considerate maggiormente significative (vedi capitolo 3), i valori di TBT misurati nell'area veneziana sono mediamente aumentati mentre nella zona di Chioggia si sono ridotti. Nella campagna primaverile la situazione di contaminazione da TBT si riduce significativamente in tutta l'area lagunare. Nella campagna estiva si osserva infine un leggero incremento soprattutto nella zona di Venezia.

Andamento diverso è presentato dal DBT per il quale si può osservare una sostanziale stabilità nell'area veneziana in tutto il periodo dell'anno con un limitato incremento nel periodo estivo; nella zona di Chioggia i massimi rinvenibili per questo analita si riscontrano invece nel periodo autunnale.

Per i composti fenilici il comportamento è simile a quello del TBT in cui le concentrazioni massime si osservano nella campagna invernale mentre nella campagna autunnale le concentrazioni dei fenilici presenti sono inferiori ai limiti di rivelabilità strumentali.

Tabella 5.1.2: dati relativi alla campagna invernale del 2° anno di studio per il Mitilo.

CAMPIONI	$\mu\text{g/Kg s.s.}$					
	TBT	DBT	MBT	MPhT	DPhT	TPhT
1A	3052	894	538	250	<7	406
2A	3246	829	499	<5	<7	414
4A	1350	490	235	287	<7	240
7A	408	220	90	<5	<7	63
19A	1625	447	371	<5	<7	<12
20A	2731	888	510	<5	<7	416

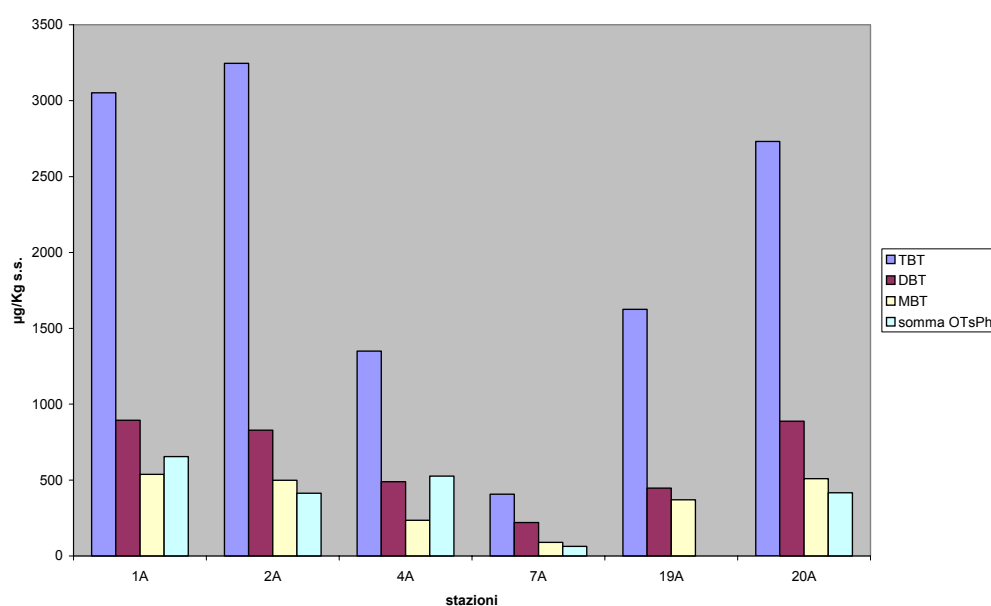


Figura 5.1.2: concentrazioni dei composti organostannici nel periodo invernale del 2° anno per il Mitilo.

Tabella 5.1.3: dati relativi alla campagna primaverile del 2° anno di studio per il Mitilo.

CAMPIONI	$\mu\text{g/Kg s.s.}$					
	TBT	DBT	MBT	MPhT	DPhT	TPhT
1A	803	815	201	<5	<7	77
2A	747	771	249	<5	<7	75
4A	377	409	128	<5	<7	72
7A	439	190	237	<5	<7	59
19A	838	676	149	<5	<7	77
20A	799	678	113	<5	<7	34

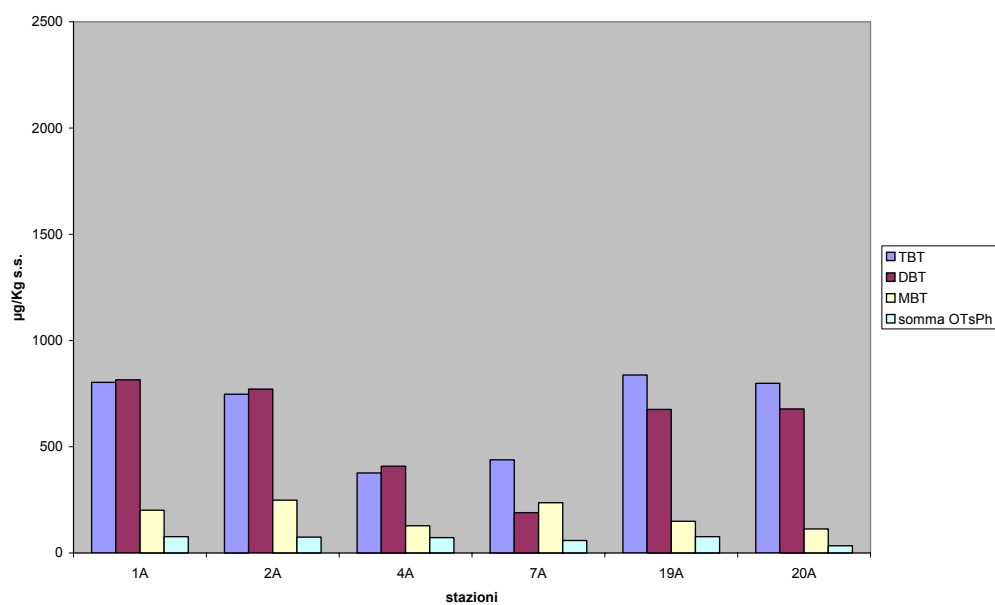


Figura 5.1.3: concentrazioni dei composti organostannici nel periodo primaverile del 2° anno per il Mitilo.

Tabella 5.1.4: dati relativi alla campagna estiva del 2° anno di studio per il Mitilo.

CAMPIONI	$\mu\text{g/Kg s.s.}$					
	TBT	DBT	MBT	MPhT	DPhT	TPhT
1A	269	331	37	<5	<7	<12
2A	1364	1415	304	<5	93	97
4A	1133	1193	225	<5	58	101
7A	227	130	11	<5	<7	211
19A	733	550	205	<5	44	96
20A	986	620	160	<5	<7	<12

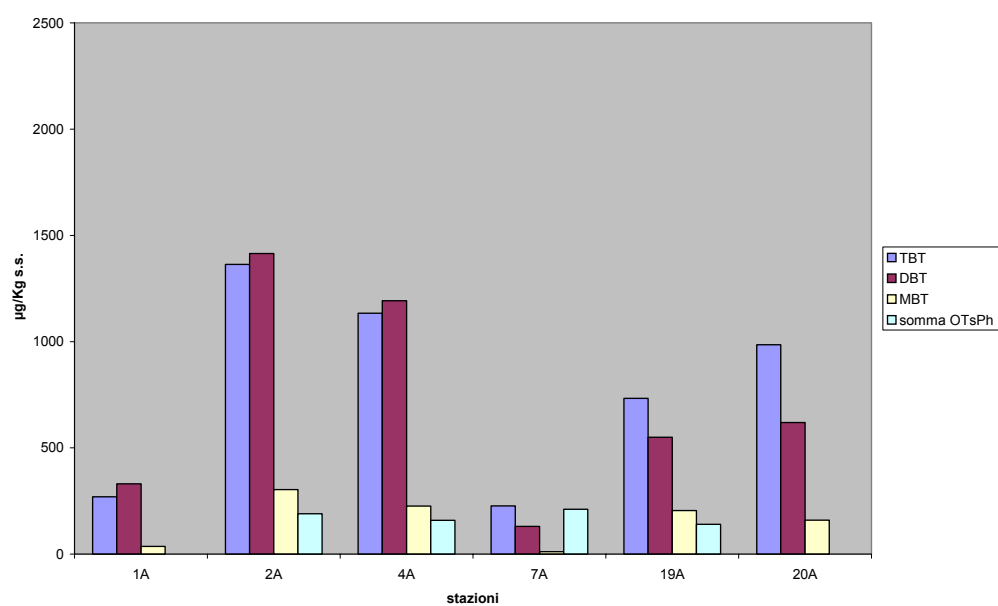


Figura 5.1.4: concentrazioni dei composti organostannici nel periodo estivo del 2° anno per il Mitilo.

5.1.2. Dati relativi al 3° anno

Il terzo anno di lavoro è iniziato in ritardo rispetto all'anno precedente; questo fatto rende un po' difficoltoso confrontare i periodi stagionali dei differenti anni, dal momento che, ad esempio, la campagna di campionamento autunnale è stata completata solo nel tardo inverno e di conseguenza quella invernale ha in buona parte coperto la stagione primaverile.

Campagna autunnale: Nella tabella 5.1.5 sono riportati i risultati relativi alla campagna autunnale-invernale del 3° anno. Si può facilmente rilevare come il TBT sia anche in questo caso il composto maggiormente presente nei campioni analizzati. L'area di Chioggia risulta essere la più contaminata. Concentrazioni significative si rilevano comunque anche nell'area di Venezia.

Tabella 5.1.5: dati relativi alla campagna autunnale del 3° anno di studio per il Mitilo.

CAMPIONI	$\mu\text{g/Kg s.s.}$					
	TBT	DBT	MBT	MPhT	DPhT	TPhT
1A	3838	526	187	<5	<7	<12
2A	2041	990	251	<5	<7	<12
3A	2804	550	376	<5	<7	<12
4A	2703	1129	459	<5	<7	<12
5A	1521	454	198	<5	<7	70
6A	1051	376	203	<5	<7	42
7A	1138	267	117	<5	182	267
8A	1728	460	211	<5	196	95
9A	440	485	62	6	<7	<12
10A	6666	4187	1538	<5	<7	<12
11A	6049	3084	1047	<5	<7	<12
12A	1305	495	378	<5	<7	320
13A	874	233	139	<5	<7	15
14A	4164	1154	570	<5	<7	<12
15A	1175	234	192	<5	96	<12
16A	2331	306	62	<5	193	102
17A	845	121	<12	<5	<7	<12
18A	1088	461	80	<5	<7	<12
19A	1483	377	208	<5	293	234
20A	932	235	107	<5	<7	<12

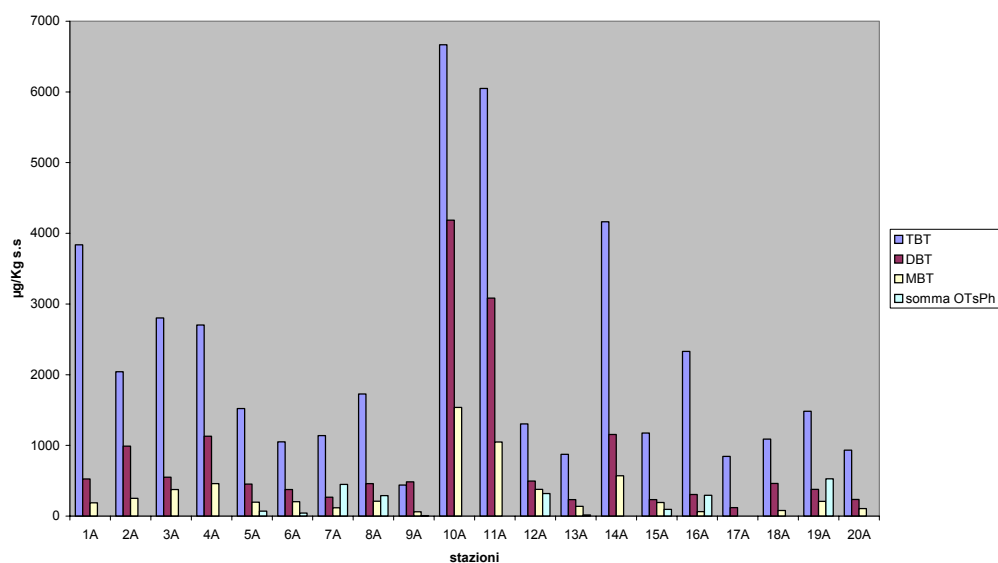


Figura 5.1.5: concentrazioni dei composti organostannici nel periodo autunnale del 3° anno per il Mitilo.

Campagne Stagionali: Nelle tabelle 5.1.5 -6 - 7 sono riportati i risultati delle campagne stagionali di monitoraggio che, per quanto anticipato, sono purtroppo risultate sfasate rispetto alle stagioni di riferimento. Nelle figure 5.1.5 - 6 - 7 sono rappresentati gli andamenti delle concentrazioni nelle varie stazioni. E' interessante osservare come nella campagna tardo invernale-primaverile, i valori di TBT misurati sono mediamente diminuiti in tutta l'area lagunare ad eccezione della stazione 1. Nella campagna primaverile-estiva la situazione di contaminazione da TBT si riduce significativamente in tutta l'area lagunare. Nella campagna estiva si osserva infine un leggero incremento soprattutto nella zona di Venezia.

Più complesso è l'andamento presentato dal DBT per il quale si rileva una diminuzione nel periodo tardo-invernale primaverile ed un certo incremento nel successivo periodo estivo. In ogni momento stagionale l'MBT è sempre risultato presente con valori inferiori a quelli degli altri composti. Per i composti fenilici, Chioggia mostra valori misurabili in tutte le stagioni, ad esclusione del tardo inverno-primavera, con un picco maggiore nel periodo estivo. Nella zona di Venezia i composti fenilici sono talvolta presenti e le concentrazioni maggiori si osservano nella tarda primavera.

Tabella 5.1.6: dati relativi alla campagna invernale del 3° anno di studio per il Mitilo.

CAMPIONI	$\mu\text{g/Kg s.s.}$					
	TBT	DBT	MBT	MPhT	DPhT	TPhT
1A	4396	1013	528	<5	78	<12
2A	981	330	55	<5	<7	<12
4A	1685	411	279	<5	70	93
7A	523	34	6	<5	<7	<12
19A	975	105	37	<5	<7	<12
20A	989	187	6	<5	<7	<12

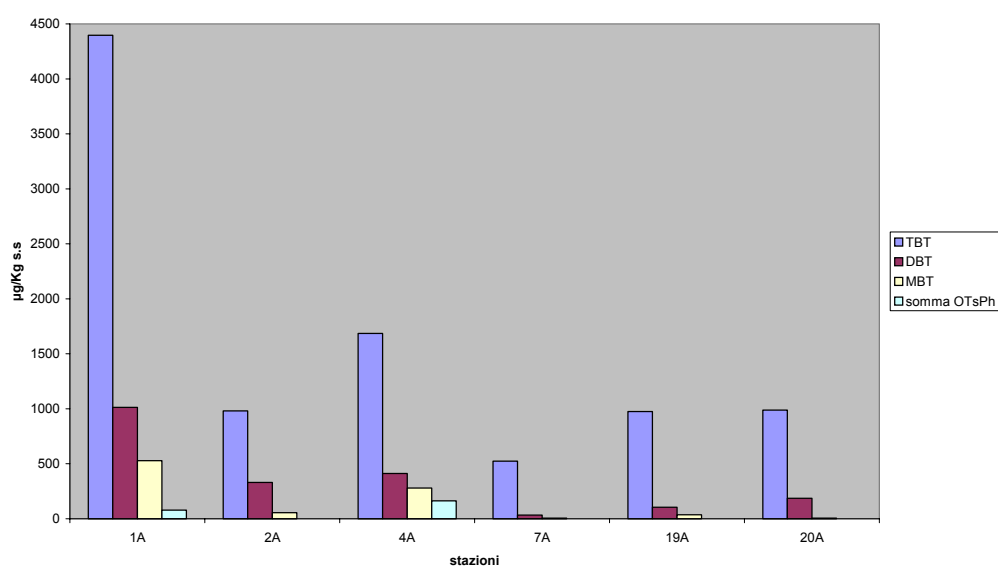


Figura 5.1.6: concentrazioni dei composti organostannici nel periodo invernale del 3° anno per il Mitilo.

Tabella 5.1.7: dati relativi alla campagna primaverile del 3° anno di studio per il Mitilo.

	$\mu\text{g/Kg s.s.}$					
CAMPIONI	TBT	DBT	MBT	MPhT	DPhT	TPhT
1A	667	981	143	<5	209	<12
2A	560	674	99	<5	<7	243
4A	767	492	80	<5	<7	231
7A	128	28	6	<5	<7	<12
19A	528	325	43	<5	<7	<12
20A	613	294	6	<5	195	219

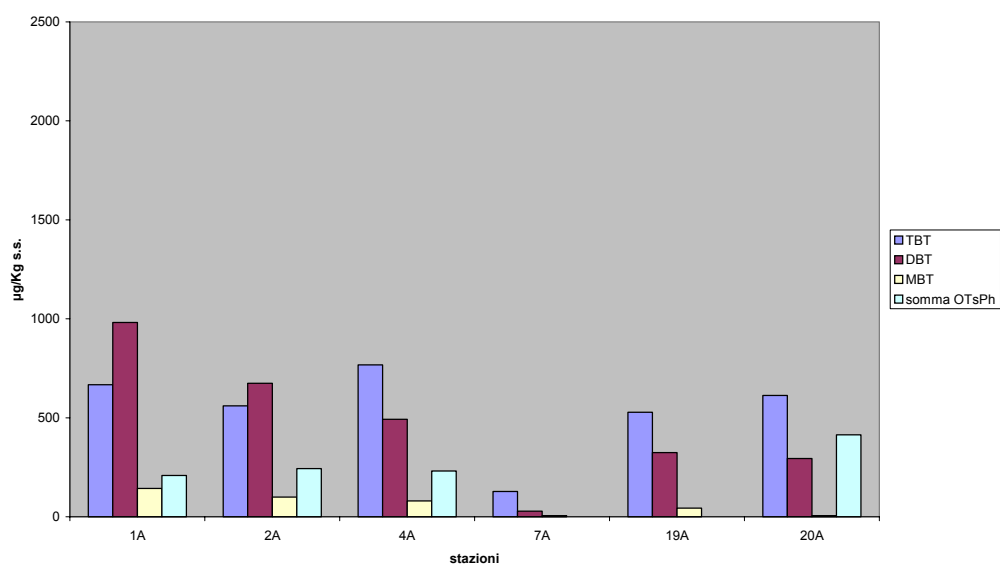


Figura 5.1.7: concentrazioni dei composti organostannici nel periodo primaverile del 3° anno per il Mitilo.

Tabella 5.1.8: dati relativi alla campagna estiva del 3° anno di studio per il Mitilo.

	$\mu\text{g/Kg s.s.}$					
CAMPIONI	TBT	DBT	MBT	MPhT	DPhT	TPhT
1A	751	636	110	<5	<7	<12
2A	1171	636	134	<5	<7	<12
4A	998	1733	344	<5	71	<12
7A	610	880	281	<5	84	<12
19A	821	631	294	<5	82	120
20A	741	649	276	297	76	130

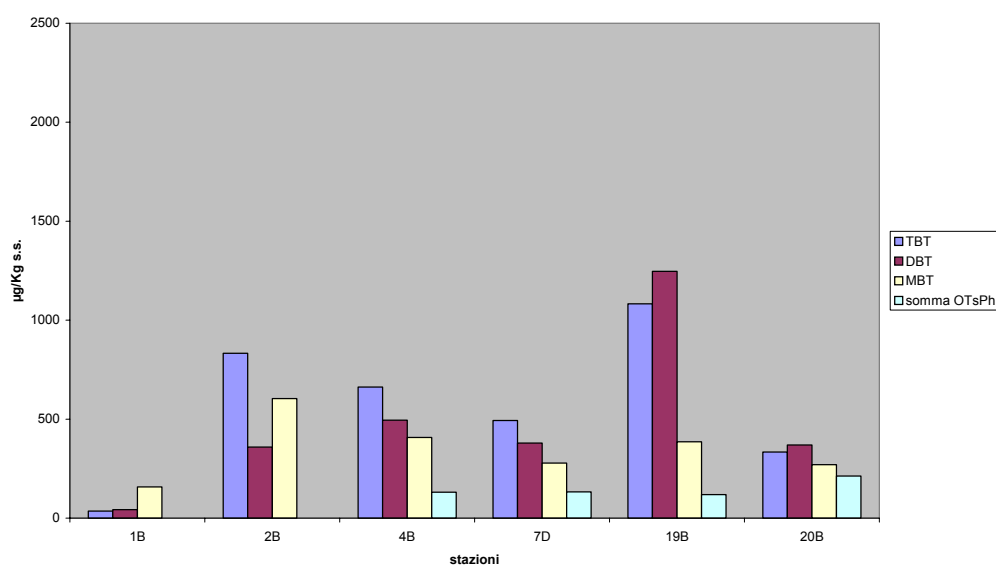


Figura 5.1.8: concentrazioni dei composti organostannici nel periodo estivo del 3° anno per il Mitilo.

5.2 Analisi effettuate sulla specie Vongola

Di seguito vengono riportate le tabelle e i rispettivi grafici che mostrano i dati raccolti per tale specie nel 2° e 3° anno di studio. Come si potrà notare le concentrazioni dei composti organostannici riscontrate in questa specie sono sensibilmente inferiori rispetto a quelle determinate nel mitilo.

5.2.1. Dati relativi al 2° anno

Campagna autunnale: Nella tabella 5.2.1 sono riportati i risultati relativi alla campagna autunnale del 2° anno. Si può facilmente rilevare come il TBT sia il composto maggiormente presente nei campioni analizzati. L'area di Venezia e di Chioggia risultano essere le più contaminate. La peculiarità che si rileva in questa campagna di controllo è che in varie stazioni il contenuto in MBT è paragonabile a quello del DBT.

Tabella 5.2.1: dati relativi alla campagna autunnale del 2° anno di studio per la Vongola.

CAMPIONI	$\mu\text{g/Kg s.s.}$					
	TBT	DBT	MBT	MPhT	DPhT	TPhT
1B	336	119	113	<5	<7	<12
2B	677	299	373	<5	<7	33
3B	646	242	202	<5	<7	<12
4B	2100	518	498	<5	<7	15
6B	1576	312	149	<5	<7	16
7B	703	135	57	<5	<7	13
8B	1029	290	291	<5	<7	22
9B	142	74	53	<5	<7	<12
10B	1426	1216	1025	10	<7	15
11B	1072	1030	1830	<5	<7	<12
12B	813	233	90	<5	<7	15
13B	518	183	81	<5	<7	<12
14B	1383	304	135	<5	<7	<12
15B	1339	654	305	<5	<7	20
16B	223	73	51	<5	<7	<12
17B	1106	273	137	<5	<7	<12
18B	201	55	30	<5	<7	12

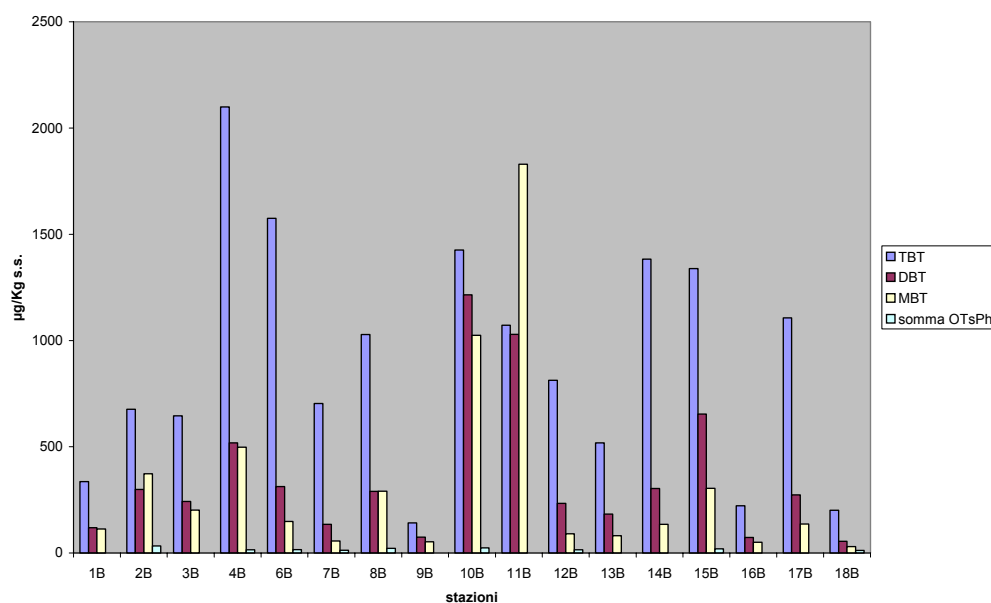


Figura 5.2.1: concentrazioni dei composti organostannici nel periodo autunnale del 2° anno per la Vongola.

Campagne Stagionali: Nelle tabelle 5.2.2 -3 -4 sono riportati i risultati rispettivamente della campagna invernale, primaverile e estiva. Nelle figure 5.2.2 -3 -4 sono rappresentati gli andamenti delle concentrazioni nelle stazioni considerate maggiormente significative. La concentrazione del TBT raggiunge i valori maggiori in autunno; decresce quindi in inverno e primavera per poi risalire debolmente in estate. Per quanto riguarda i composti fenilici, le concentrazioni più elevate si riscontrano in inverno e in estate, mentre nel periodo primaverile e soprattutto autunnale la presenza dell' MBT è decisamente ridotta.

Tabella 5.2.2: dati relativi alla campagna invernale del 2° anno di studio per la Vongola.

	µg/Kg s.s.					
CAMPIONI	TBT	DBT	MBT	MPhT	DPhT	TPhT
1B	955	536	464	<5	<7	420
2B	523	450	366	290	189	265
4B	604	385	250	288	<7	229
7B	208	270	180	291	<7	228
19B	341	218	133	<5	<7	73
20B	313	297	208	286	<7	230

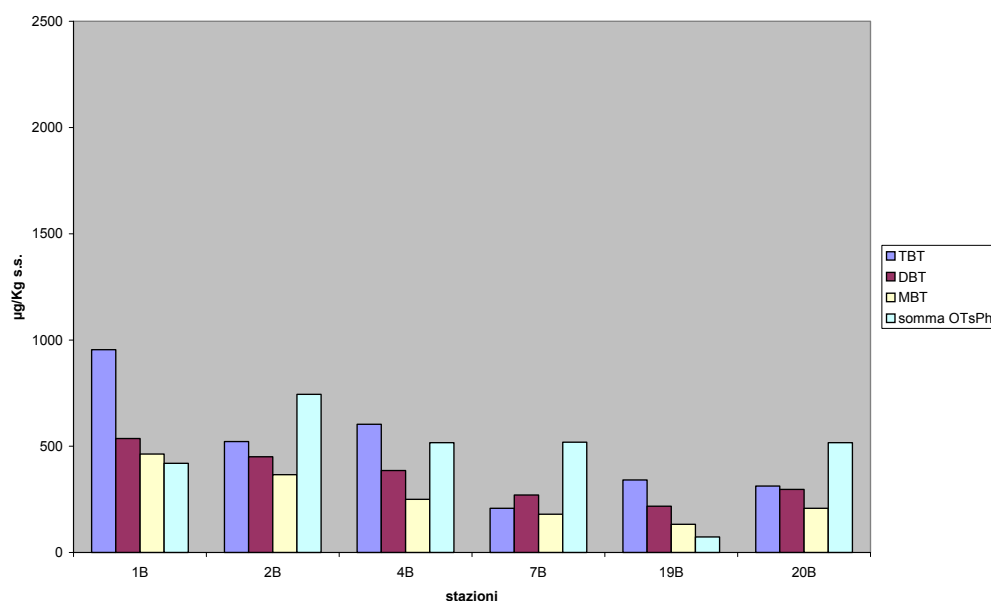


Figura 5.2.2: concentrazioni dei composti organostannici nel periodo invernale del 2° anno per la Vongola.

Tabella 5.2.3: dati relativi alla campagna primaverile del 2° anno di studio per la Vongola.

CAMPIONI	$\mu\text{g/Kg s.s.}$					
	TBT	DBT	MBT	MPhT	DPhT	TPhT
1B	256	285	192	<5	<7	75
2B	423	440	377	<5	<7	84
4B	739	377	296	<5	<7	78
7B	318	259	159	<5	<7	64
19B	520	380	195	<5	<7	39
20B	150	299	125	<5	<7	<12

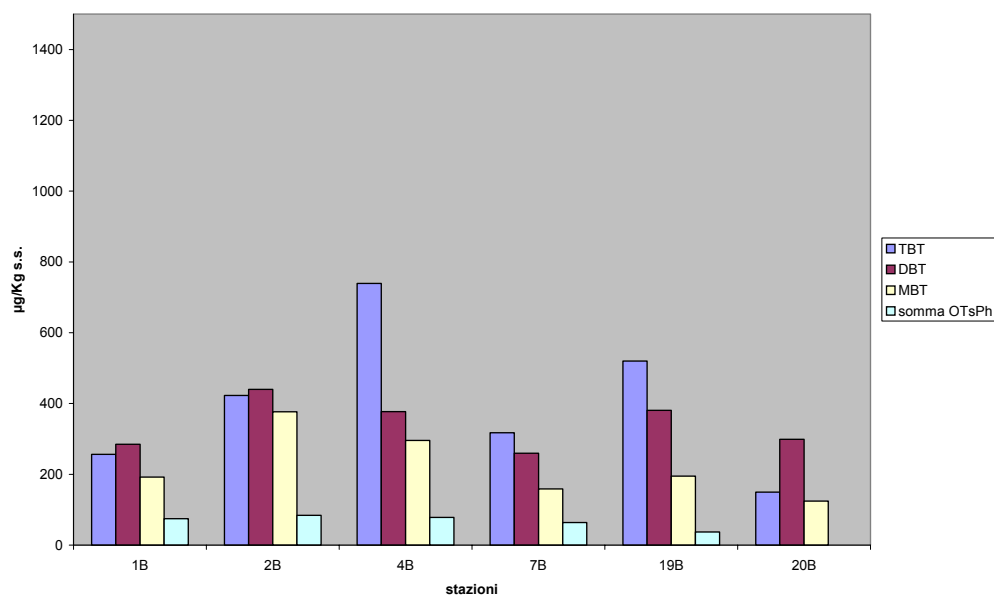


Figura 5.2.3: concentrazioni dei composti organostannici nel periodo primaverile del 2° anno per la Vongola.

Tabella 5.2.4: dati relativi alla campagna estiva del 2° anno di studio per la Vongola.

	$\mu\text{g/Kg s.s.}$					
CAMPIONI	TBT	DBT	MBT	MPhT	DPhT	TPhT
1B	611	309	402	<5	100	100
2B	929	450	658	<5	<7	98
4B	802	115	99	<5	<7	266
7B	137	20	10	<5	<7	215
19B	512	181	84	<5	<7	310
20B	1470	599	100	<5	<7	345

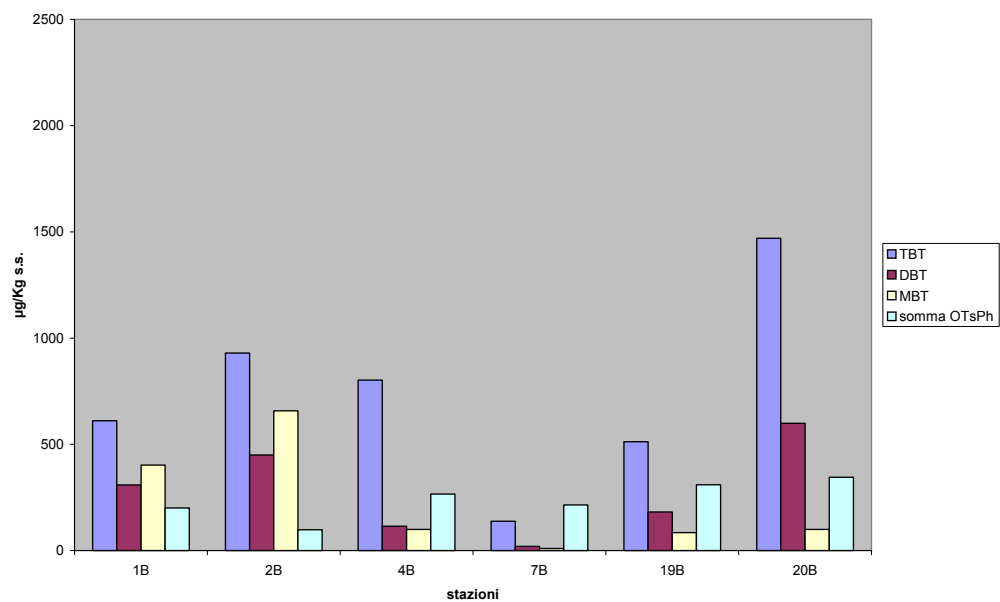


Figura 5.2.4: concentrazioni dei composti organostannici nel periodo estivo del 2° anno per la Vongola.

5.2.2. Dati relativi al 3° anno

Come già anticipato per il mitilo, il terzo anno di lavoro è iniziato in ritardo rispetto all'anno precedente per cui è di fatto difficoltoso confrontare i campionamenti stagionali del 2003 con quelli degli anni precedenti.

Campagna autunnale: Nella tabella 5.2.5 sono riportati i risultati relativi alla campagna autunnale-invernale del 3° anno. Generalmente il TBT è il composto più abbondante, ma è interessante osservare che i valori più elevati del TBT in alcune stazioni sono superati da quelli del DBT (stazioni 3 - Confluenza Naviglio Brenta-Canale dei petroli; stazioni 10 e 11 area di Chioggia).

Tabella 5.2.5: dati relativi alla campagna autunnale del 3° anno di studio per la Vongola.

CAMPIONI	$\mu\text{g/Kg s.s.}$					
	TBT	DBT	MBT	MPhT	DPhT	TPhT
1B	1154	462	277	<5	<7	<12
2B	1535	728	1219	<5	<7	<12
3B	1930	2956	756	<5	<7	<12
4B	1231	198	409	<5	<7	<12
5B	1519	644	575	<5	<7	335
8B	753	236	151	<5	<7	288
9B	395	158	202	<5	<7	202
10B	2256	2456	1501	<5	161	<12
11B	1771	2259	1191	<5	178	302
12B	1182	377	289	<5	<7	239
13B	565	146	107	<5	<7	<12
14B	<12	<12	50	<5	<7	<12
15B	1066	311	217	<5	<7	<12
18B	630	155	140	<5	<7	<12
19B	344	<12	60	<5	<7	<12

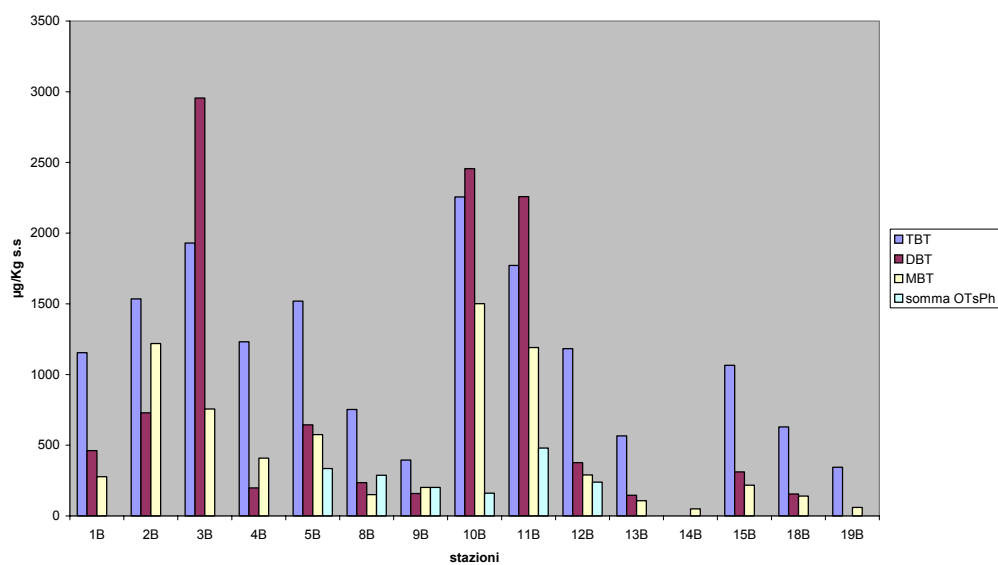


Figura 5.2.5: concentrazione dei composti organostannici nel periodo autunnale del 3° anno per la Vongola.

Campagne Stagionali: Nelle tabelle 5.2.5 - 6 - 7 sono riportati i risultati delle campagne stagionali di monitoraggio. Nelle figure 5.2.2 - 3 - 4 sono rappresentati gli andamenti delle concentrazioni nelle varie stazioni. Le concentrazioni maggiori vengono raggiunte nel periodo tardo autunnale-invernale, tendono a ridursi nel periodo primaverile-estivo per poi risalire leggermente durante l'estate.

Tabella 5.2.6: dati relativi alla campagna invernale del 3° anno di studio per la Vongola.

	$\mu\text{g/Kg s.s.}$					
CAMPIONI	TBT	DBT	MBT	MPhT	DPhT	TPhT
1B	924	163	77	<5	<7	6
2B	722	385	338	<5	<7	56
4B	553	116	22	<5	<7	6
7D	940	82	188	<5	<7	6
19B	1180	94	6	<5	<7	6
20D	900	214	233	<5	<7	6

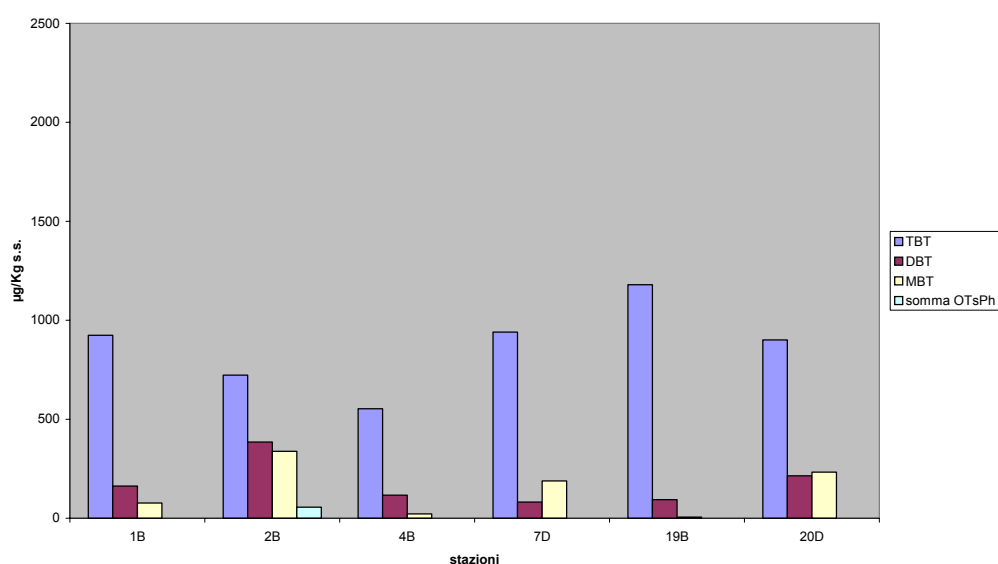


Figura 5.2.6: concentrazione dei composti organostannici nel periodo invernale del 3° anno per la Vongola.

Tabella 5.2.7: dati relativi alla campagna primaverile del 3° anno di studio per la Vongola.

	$\mu\text{g/Kg s.s.}$					
CAMPIONI	TBT	DBT	MBT	MPhT	DPhT	TPhT
1B	247	67	81	<5	<7	<12
2B	335	178	221	57	192	235
4B	167	66	91	<5	<7	<12
7D	315	380	275	<5	81	<12
19B	1886	396	48	<5	<7	228
19D	463	71	6	<5	<7	235
20B	198	16	64	<5	<7	<12

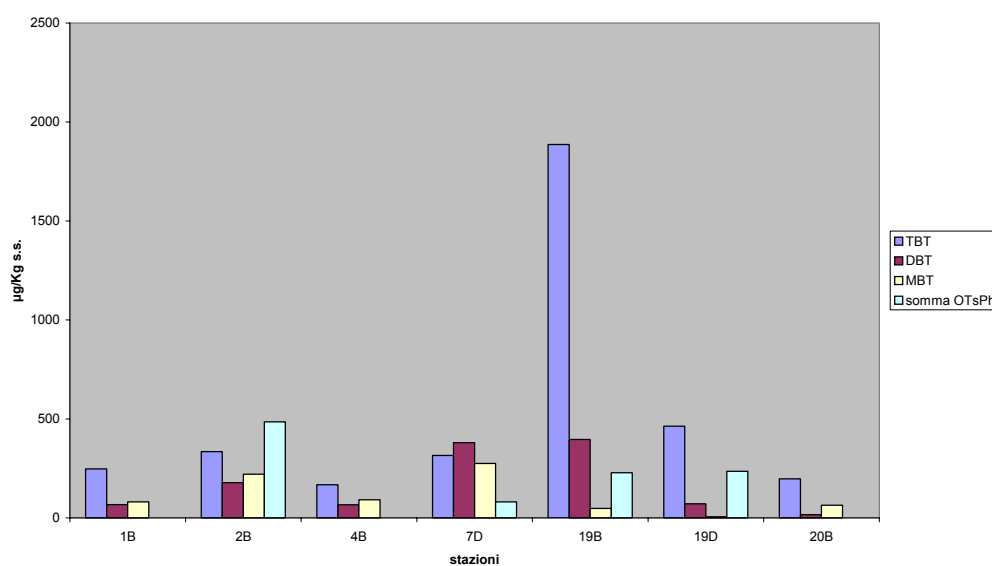


Figura 5.2.7: concentrazione dei composti organostannici nel periodo primaverile del 3° anno per la Vongola.

Tabella 5.2.8: dati relativi alla campagna estiva del 3° anno di studio per la Vongola.

	$\mu\text{g/Kg s.s.}$					
CAMPIONI	TBT	DBT	MBT	MPhT	DPhT	TPhT
1B	36	43	157	<5	<7	<12
2B	833	359	604	<5	<7	<12
4B	662	495	408	<5	<7	131
7D	493	379	278	<5	<7	133
19B	1083	1247	385	<5	<7	119
20B	334	369	270	<5	78	135

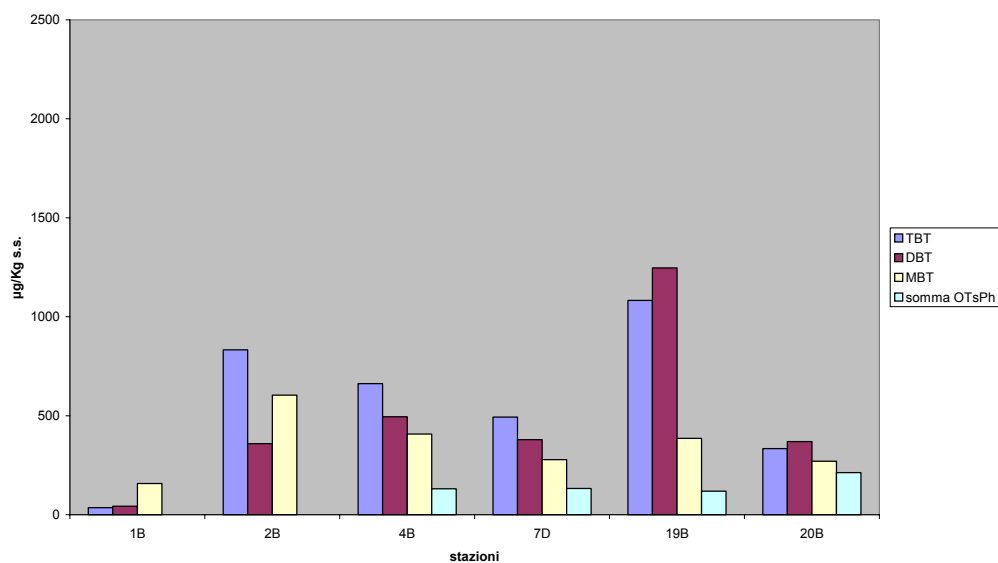


Figura 5.2.8: concentrazione dei composti organostannici nel periodo estivo del 3° anno per la Vongola.

5.3 Analisi effettuate sulla specie Ghiozzo gò

Di seguito vengono riportate le tabelle e i rispettivi grafici che mostrano i dati raccolti per tale specie nel 2° e 3° anno di studio. Le concentrazioni dei composti organostannici riscontrate in questa specie sono nettamente inferiori rispetto a quelle rinvenute nei molluschi.

5.3.1. Dati relativi al 2° anno

Campagna autunnale: Nella tabella 5.3.1 sono riportati i risultati relativi alla campagna autunnale del 2° anno. La specie ittica in oggetto è stata recuperata in poco più della metà delle stazioni. In tutti i campioni analizzati il TBT è sempre il composto più abbondante, in un rapporto praticamente doppio rispetto al DBT mentre l'MBT mostra una concentrazione variabile. I valori più elevati del TBT si rilevano nella stazione 8 (zona di fronte al Lido) e nell'area di Chioggia.

Tabella 5.3.1: dati relativi alla campagna autunnale del 2° anno di studio per il Ghiozzo Gò.

CAMPIONI	$\mu\text{g/Kg s.s.}$					
	TBT	DBT	MBT	MPhT	DPhT	TPhT
4C	198	89	36	<5	<7	<12
5C	332	101	92	<5	<7	<12
6C	318	125	96	<5	<7	<12
8C	675	357	79	<5	<7	29
10C	595	355	144	<5	<7	12
11C	529	268	109	<5	<7	<12
12C	402	184	201	<5	<7	<12
14C	346	158	47	<5	<7	<12
15C	270	145	50	<5	<7	<12
16C	310	114	37	<5	<7	<12
18C	241	117	129	<5	<7	12

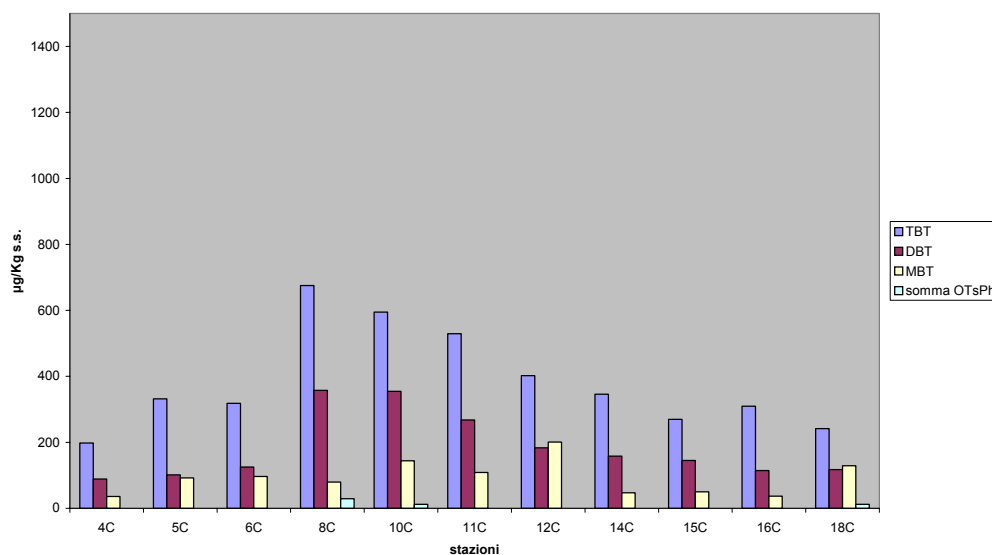


Figura 5.3.1: concentrazioni dei composti organostannici nel periodo autunnale del 2° anno per il Ghiozzo Gò.

Campagne Stagionali: Durante l'anno, soprattutto nei mesi freddi, questo pesce è difficilmente catturabile, al punto che per questa specie sono disponibili solo le analisi di due stazioni (n°2 e n°4) effettuate nel periodo estivo. Nella tabella 5.3.2 sono riportati i risultati della campagna estiva di monitoraggio. Nella figura 5.3.2 sono rappresentati gli andamenti delle concentrazioni nelle due stazioni. Le concentrazioni misurate sono decisamente più basse rispetto al periodo autunnale.

Tabella 5.3.2: dati relativi alla campagna invernale del 2° anno di studio per il Ghiozzo Gò.

	$\mu\text{g/Kg s.s.}$					
CAMPIONI	TBT	DBT	MBT	MPhT	DPhT	TPhT
2C	125	42	6	<5	<7	76
4C	101	64	32	<5	<7	<12

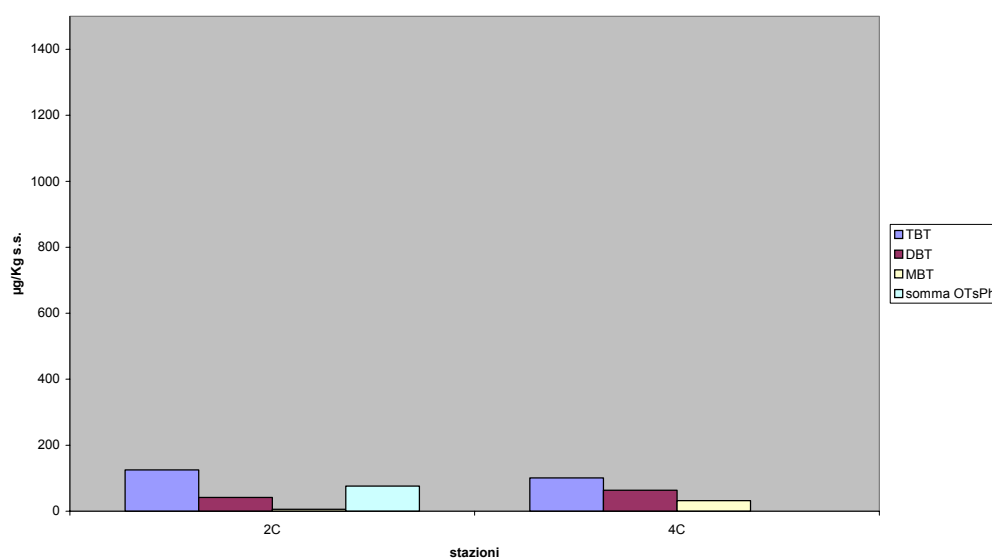


Figura 5.3.2: concentrazioni dei composti organostannici nel periodo invernale del 2° anno per il Ghiozzo Gò.

5.3.2. Dati relativi al 3° anno

Come già anticipato per molluschi, il terzo anno di lavoro è iniziato in ritardo rispetto all'anno precedente per cui anche per il ghiozzo gò risulta difficoltoso effettuare eventuali confronti tra i campionamenti del 2003 e quelli degli anni precedenti; a ciò si aggiunge una scarsa disponibilità di dati dovuti alla difficoltà di reperire il materiale da analizzare.

Campagna autunnale: Nella tabella 5.3.3 sono riportati i risultati relativi alla campagna autunnale del 3° anno. Il ghiozzo gò è stato recuperato solo in sei stazioni dislocate nella laguna, quindi meno di un terzo del totale. Ugualmente il TBT è praticamente sempre il composto più abbondante, con una concentrazione confrontabile con quella dell'anno precedente. Il valore più elevato del TBT è ancora quello della stazione 8 (zona di fronte al Lido).

Tabella 5.3.3: dati relativi alla campagna autunnale del 3° anno di studio per il Ghiozzo Gò.

	$\mu\text{g/Kg s.s.}$					
CAMPIONI	TBT	DBT	MBT	MPhT	DPhT	TPhT
4C	<12	<12	10	<5	<7	<12
8C	921	<12	<12	<5	<7	225
9C	223	234	244	<5	<7	192
10C	292	231	242	<5	<7	267
11C	445	305	119	<5	<7	300
14C	513	223	96	<5	<7	239

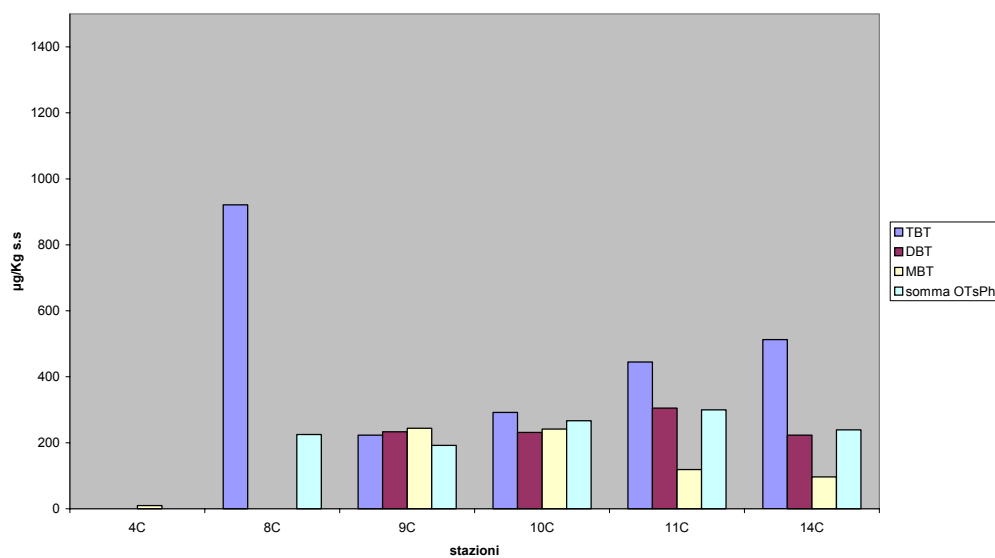


Figura 5.3.3: concentrazioni dei composti organostannici nel periodo autunnale del 3° anno per il Ghiozzo Gò.

Campagne Stagionali: A causa dei problemi sopra descritti, per il ghiozzo gò è risultato disponibile un solo campione da sottoporre ad analisi in tutte le campagne stagionali effettuate. Precisamente si tratta della stazione 4 nel periodo primaverile. Nella tabella 5.3.3 e nella figura 5.3.3 sono riportati i risultati delle analisi.

Tabella 5.3.4: dati relativi alla campagna primaverile del 3° anno di studio per il Ghiozzo Gò.

	µg/Kg s.s.					
CAMPIONI	TBT	DBT	MBT	MPhT	DPhT	TPhT
4C	432	366	239	<5	69	112

5.4 Studio della ripartizione dei composti butilici in acqua

Sono stati condotti degli esperimenti sulla ripartizione dei composti butilici in acqua per capire se tali composti si trovino normalmente nel particolato, nella frazione disciolta o nella porzione colloidale.

La forma chimica del TBT in acqua di mare è ancora mal conosciuta. Alcuni autori stimano che tutti i sali del TBT siano convertiti in idrossidi (TBHOH), mentre altri considerano che al pH dell'acqua di mare ci siano tre forme in equilibrio: cloruri (al 60 %), idrossidi e carbonati (19).

I dati da noi raccolti indicano che nell'acqua di laguna il TBT e i suoi derivati di degradazione si trovano essenzialmente nella forma disciolta, mentre quasi irrilevante è la quantità che si riscontra nella porzione colloidale e nel particolato. I nostri dati sperimentali sono confrontabili con studi preliminari condotti da altri autori (23).

Capitolo 6

DISCUSSIONE

In questo capitolo vengono valutati i risultati relativi ai 3 anni di studio con la descrizione dello stato di contaminazione dell'area lagunare, la tendenza attuale, i rischi per l'ecosistema lagunare e quindi il possibile rischio per la salute dei consumatori di mitili, vongole e pesci della laguna di Venezia.

Gli obiettivi principali secondo cui era stato impostato il programma triennale di lavoro erano quelli di ottenere una informazione sullo stato di contaminazione generale della laguna e valutarne l'evoluzione nel tempo; ciò è stato perseguito mediante il controllo effettuato nei periodi autunnali del 1999, 2001 e 2002 in un certo numero di stazioni distribuite in tutta l'area lagunare.

Al termine del primo anno di lavoro, come già anticipato (capitolo 3), sono stati inseriti nel programma operativo anche dei controlli stagionali, in modo da poter verificare se vi fossero delle fluttuazioni dello stato di contaminazione. A questo secondo obiettivo si è cercato di dare risposta monitorando stagionalmente alcune stazioni selezionate tra le più significative.

Tra i composti organostannici utilizzati nelle vernici antifouling viene impiegato anche il trifenilstagno. Osservando le figure 6.1 e 6.2 si evince, tuttavia, che i composti fenilici sono contaminanti meno importanti dei butilici. Infatti mentre i fenilici si trovano spesso in concentrazioni inferiori al limite di rivelabilità, i butilici si accumulano principalmente negli organismi filtranti (Mitilo e Vongola).

La seguente discussione riguarda pertanto i soli composti butilici dello stagno.

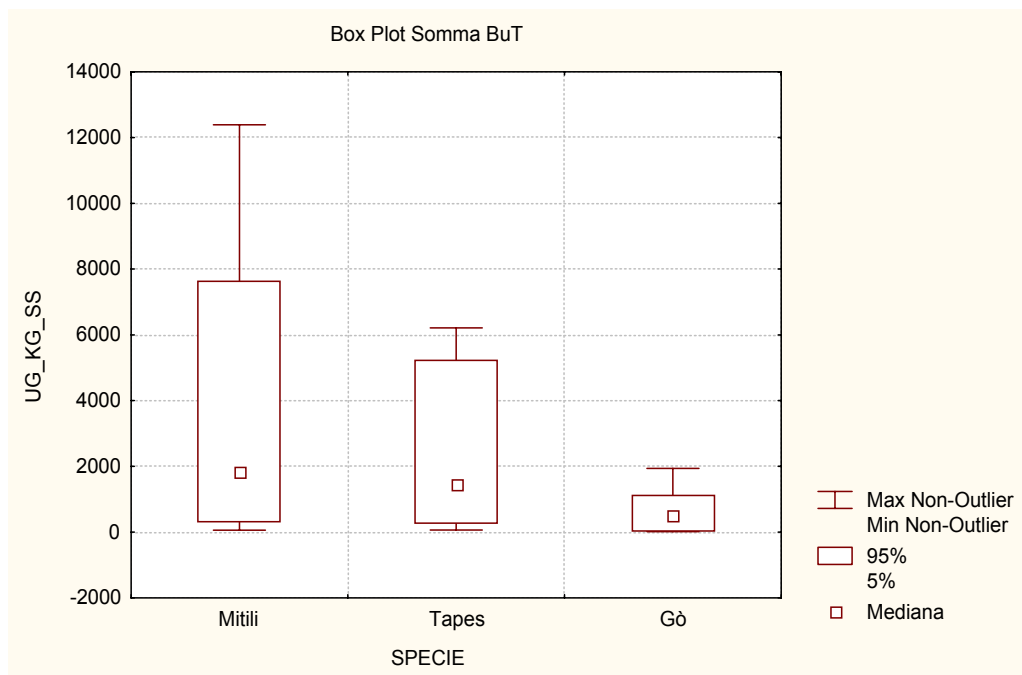


Figura 6.1: Box plot delle concentrazioni somma dei composti butilici nei differenti organismi campionati in tutte le stazioni nei tre anni di studio.

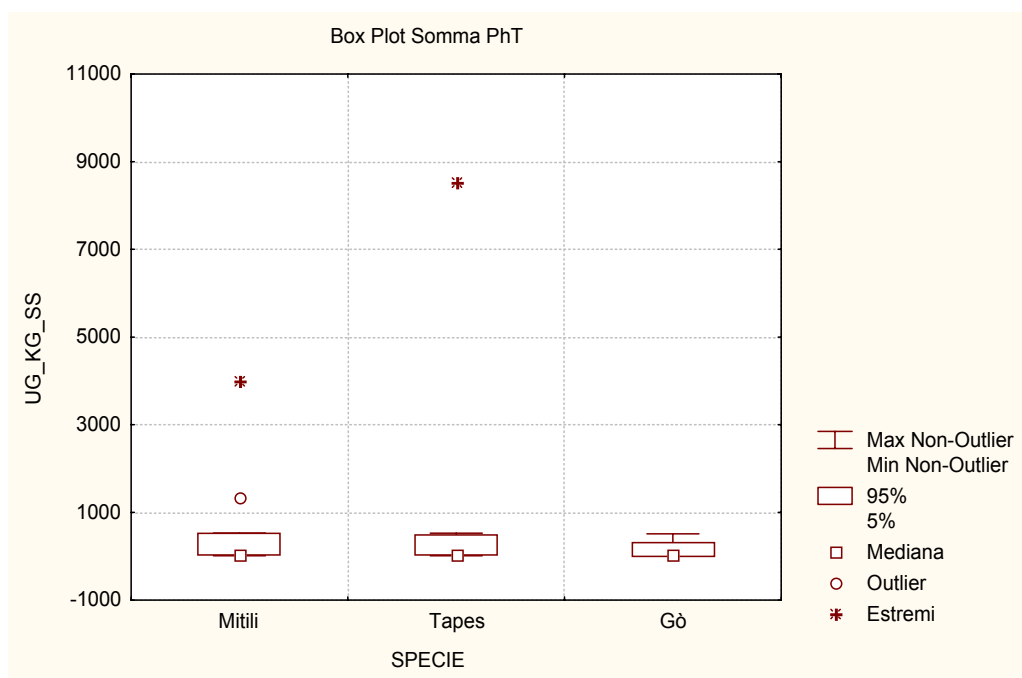


Figura 6.2: Box plot delle concentrazioni somma dei composti fenilici nei differenti organismi campionati in tutte le stazioni nei tre anni di studio.

6.1 Stato di contaminazione dell'area lagunare

6.1.1 Mitilo

Nella tabella 6.1.1 sono riassunti tutti i dati relativi al *Mytilus Galloprovincialis* raccolti nel periodo autunnale del 1°, 2° e 3° anno, mentre nelle figure 6.1.1 –2 –3 sono rappresentati i range di concentrazione dei composti butilici dello stagno per ciascun anno di studio.

Osservando i risultati si può notare come alcune aree della laguna siano effettivamente meno "inquinata" di altre: ad esempio zone come Punta Fogolana (staz. 9) o l'area di S. Leonardo (staz. 13) appaiono presentare un livello ridotto di contaminante, specialmente nella sua forma tributilica; è purtroppo vero che alcune situazioni ritenute inizialmente poco contaminate (staz. 7) nel corso degli anni sono andate incontro ad un certo peggioramento. Le aree più contaminate sono quelle localizzate attorno alle città di Venezia e Chioggia; in particolare i campioni di mitili analizzati in quest'ultima località, nell'ultimo anno di lavoro, presentano le concentrazioni di contaminanti (sia di TBT che come sommatoria di organostannici) più elevate riscontrate durante tutta l'indagine.

Come già descritto, nel corso degli anni il numero delle stazioni è aumentato; in ogni caso la rete di stazioni che è stata indagata nei tre diversi anni, è sempre stata considerata rappresentativa di tutta l'area lagunare, dal momento che le nuove stazioni di controllo sono state aggiunte in maniera diffusa sulla superficie lagunare. Ciò permette di confrontare i valori medi annui misurati per comprendere come sta evolvendo nel tempo la situazione di contaminazione.

Nel grafico di Fig. 6.1.4 è rappresentato l'andamento dei valori medi misurati nei tre anni, andamento che evidenzia un netto trend positivo per il TBT che nel pur breve periodo esaminato praticamente raddoppia la sua presenza nel mitilo, portando il valore medio da poco più di 1 ppm nel 1° anno di studio a oltre 2 ppm nel 3°; una situazione simile, sia pure con valori più bassi, si osserva anche per il DBT, dove si passa da circa 0.4 ppm a 0.8 ppm; solo l'MBT presenta una sostanziale stabilità.

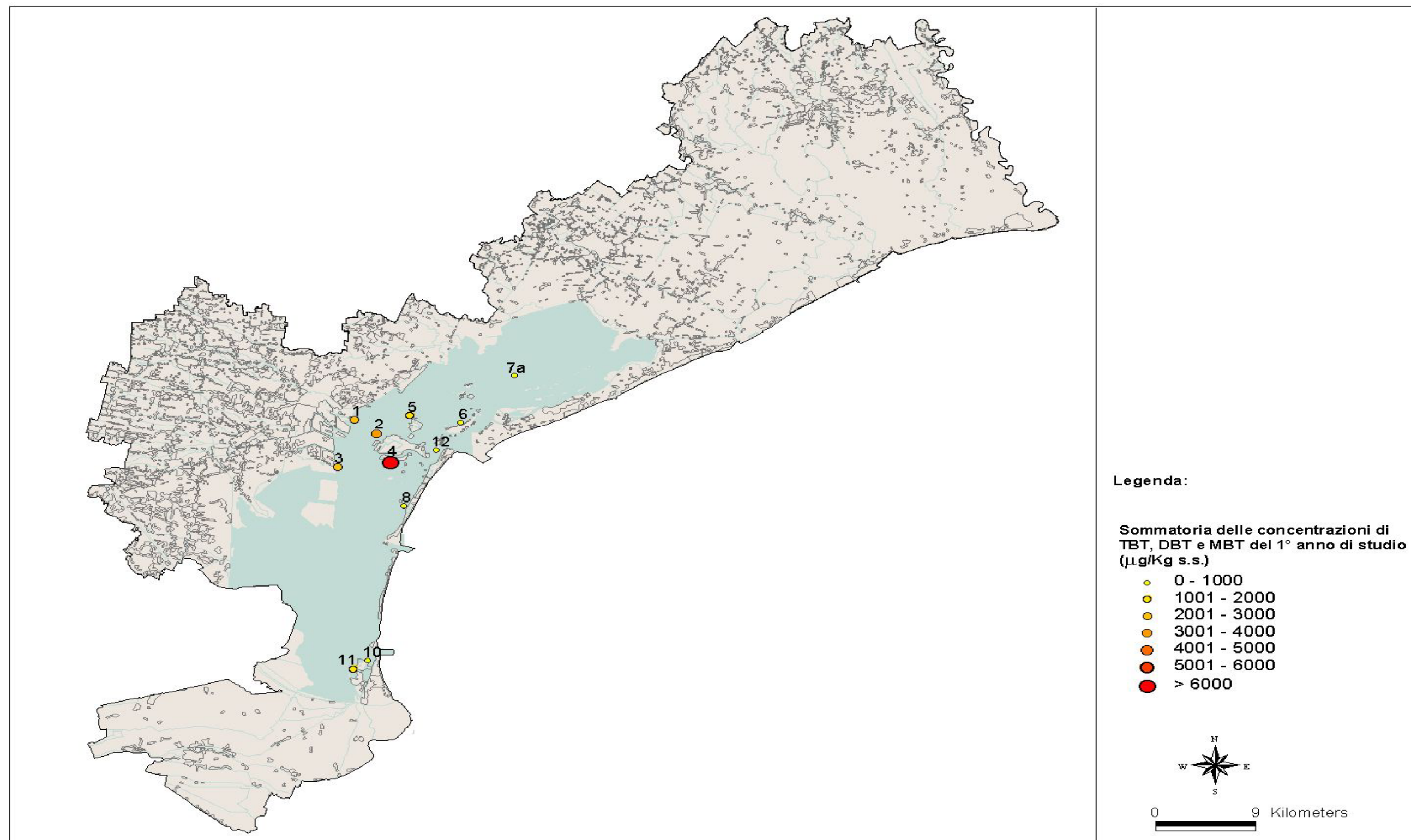


Figura 6.1.1: Rappresentazione dei range di concentrazione dei composti butilici dello stagno rilevati per il MITILO nel periodo autunnale del 1° anno.

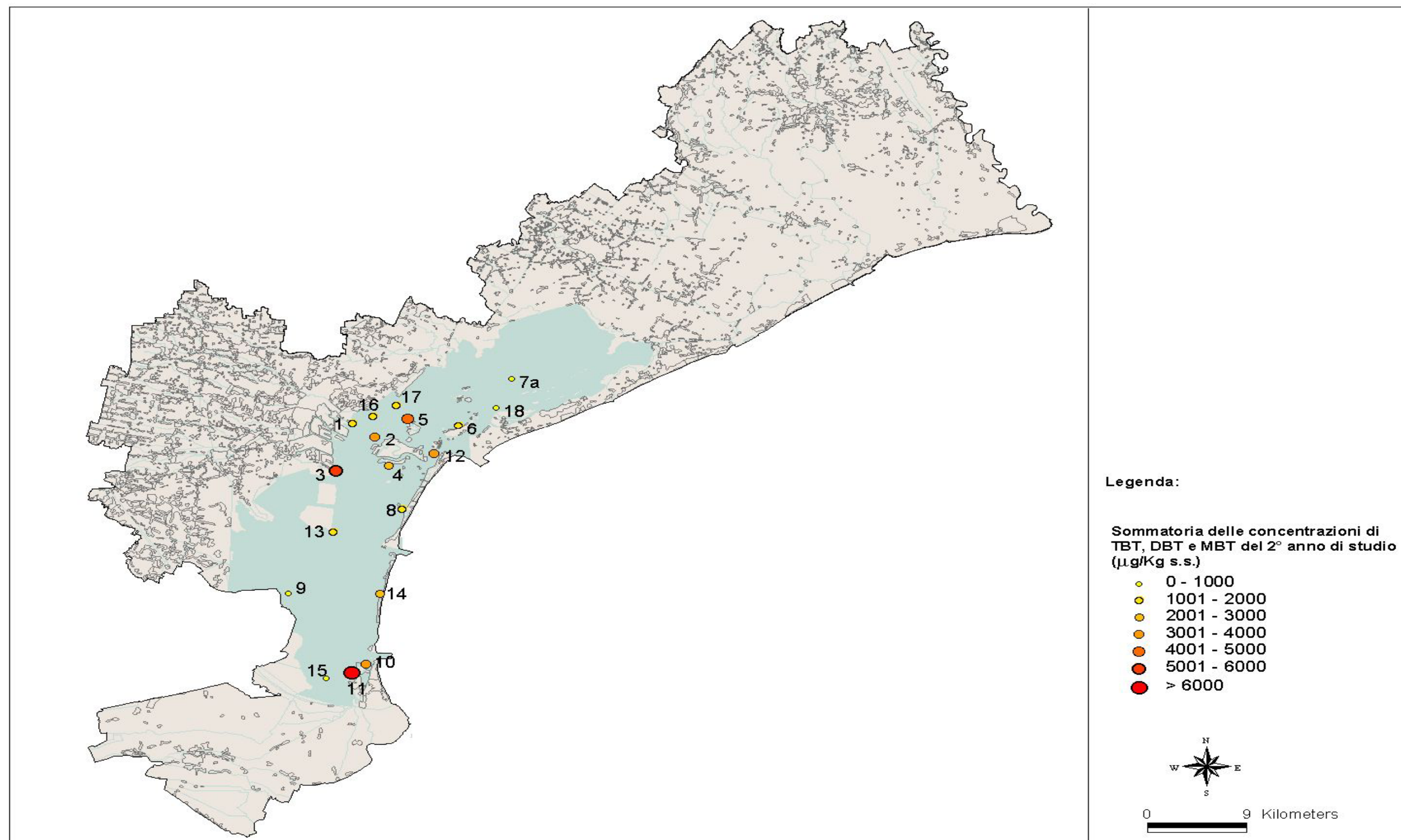


Figura 6.1.2: Rappresentazione dei range di concentrazione dei composti butilici dello stagno rilevati per il MITILO nel periodo autunnale del 2° anno.

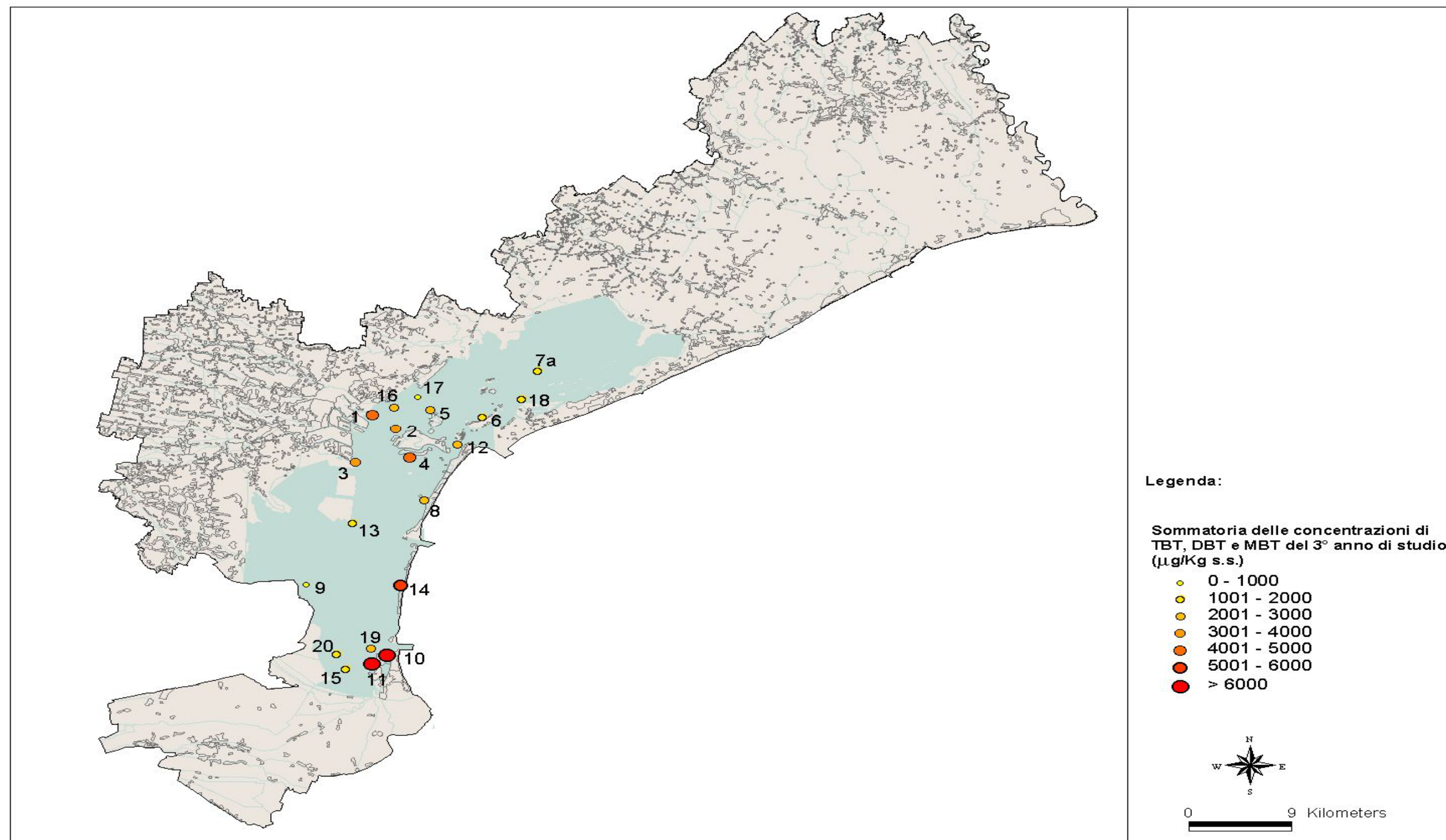


Figura 6.1.3: Rappresentazione dei range di concentrazione dei composti butilici dello stagno rilevati per il MITILO nel periodo autunnale del 3° anno.

Tabella 6.1.1: confronto tra le concentrazioni espresse in µg/Kg s.s. dei composti organostannici riscontrate per il Mitilo nei tre anni di studio.

CAMPIONI	TBT (µg/Kg)			DBT (µg/Kg)			MBT (µg/Kg)			MPhT (µg/Kg)			DPhT (µg/Kg)			TPhT (µg/Kg)		
	1°anno	2°anno	3°anno	1°anno	2°anno	3°anno	1°anno	2°anno	3°anno	1°anno	2°anno	3°anno	1°anno	2°anno	3°anno	1°anno	2°anno	3°anno
1A	1148	793	3838	823	621	526	705	148	187	781	2	2	331	3	3	210	8	6
2A	1177	2022	2041	1043	765	990	977	249	251	1382	2	2	2135	3	6	489	13	6
3A	1628	3684	2804	555	1189	550	217	1026	376	2	2	2	3	3	3	22	9	6
4A	4501	1880	2703	1269	549	1129	1863	173	459	104	2	2	3	3	3	325	14	6
5A	835	3163	1521	193	752	454	97	270	198	2	2	2	3	3	3	24	20	70
6A	255	1456	1051	81	300	376	39	80	203	2	2	2	3	3	3	6	8	42
7A	38	605	1138	10	123	267	12	28	117	2	2	2	3	3	182	6	6	267
8A	577	895	1728	160	390	460	52	138	211	2	2	2	3	3	196	6	6	95
9A		179	440		85	485		40	62		2	6		3	3		6	6
10A	384	2016	6666	83	1626	4187	41	258	1538	2	2	2	3	3	3	6	10	6
11A	909	4307	6049	373	1520	3084	206	511	1047	2	2	2	3	3	3	22	14	6
12A	526	2396	1305	116	674	495	33	243	378	2	2	2	3	3	3	6	6	320
13A		796	874		220	233		61	139		2	2		3	3		6	15
14A		1811	4164		825	1154		206	570		2	2		3	3		12	6
15A		187	1175		80	234		31	192		2	2		3	96		6	6
16A		730	2331		269	306		100	62		2	2		3	193		9	102
17A		933	845		191	121		95	6		2	2		3	3		11	6
18A		530	1088		127	461		35	80		2	2		3	3		11	6
19A			1483			377			208			2			293			234
20A			932			235			107			2			3			6
MEDIA	1089	1577	2209	428	573	806	386	205	320	208	2	2	227	3	50	102	10	61
DEV.ST.	1221	1198	1732	436	478	1025	582	238	370	454	0	1	641	0	90	166	4	98

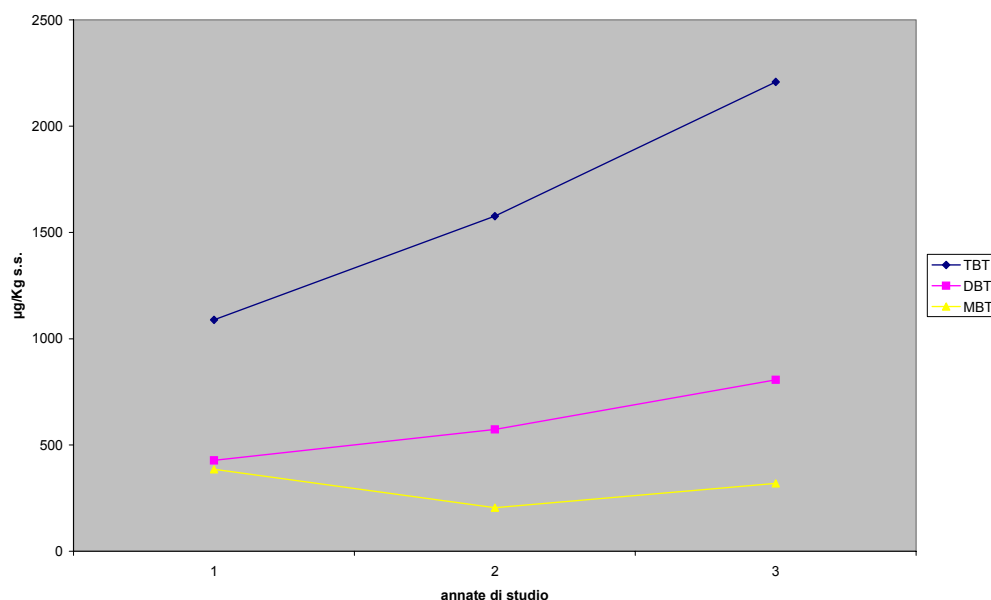


Figura 6.1.4: valore medio lagunare per il Mitilo.

Un aspetto di rilevante importanza è osservare alla fine qual è lo stato di contaminazione delle zone indagate relativamente al complesso degli inquinanti butilici.

Nelle figure 6.1.5 –6 –7 –8 sono riportati i valori dei diversi composti butilici rilevati in tutte le campagne stagionali effettuate e la loro sommatoria; si può facilmente osservare come spesso vengano superati valori di qualche unità di ppm, con punte superiori alle 12 ppm misurate vicino a Chioggia nell'autunno-inverno del 2003. Tra i dati disponibili in letteratura che abbiamo raccolto, questo risulta essere tra i valori più alti fino ad oggi misurati

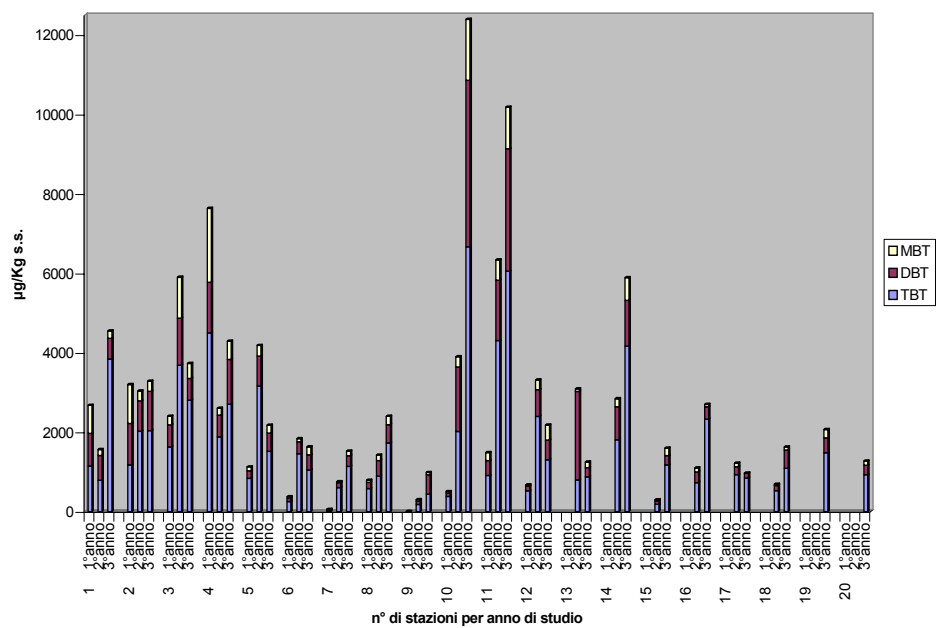


Figura 6.1.5: concentrazione somma degli OTsBu riscontrate nelle campagne autunnali del 1°, 2° e 3° anno di studio per il Mitilo.

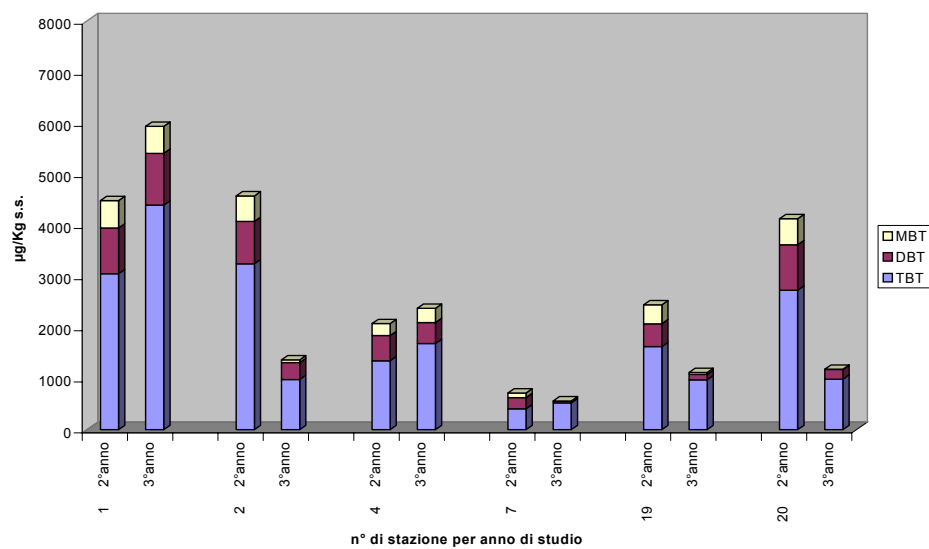


Figura 6.1.6: concentrazione somma degli OtsBu riscontrate nelle campagne invernali del 2° e 3° anno di studio per la specie Mitilo.

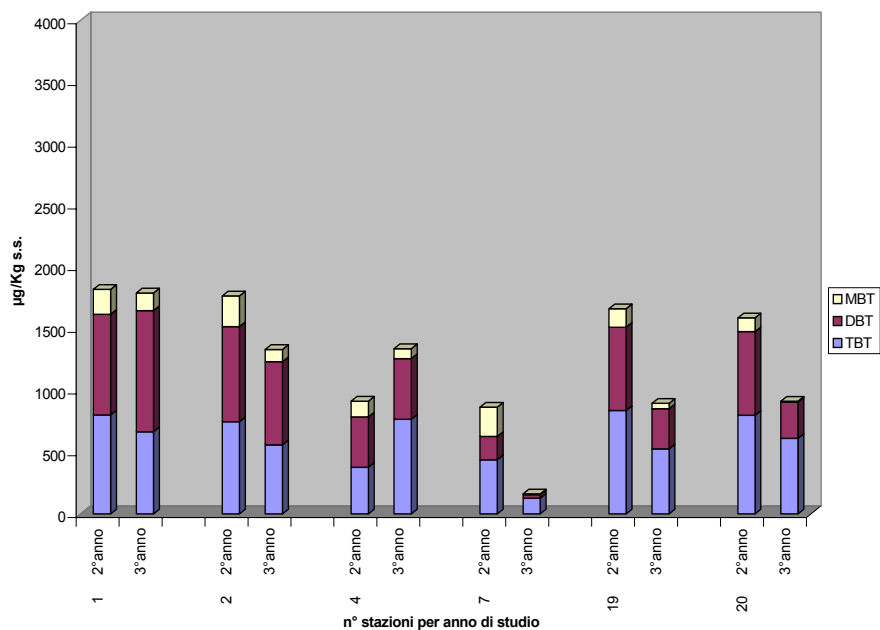


Figura 6.1.7: concentrazione somma degli OtsBu riscontrate nelle campagne primaverili del 2° e 3° anno di studio per la specie Mitilo.

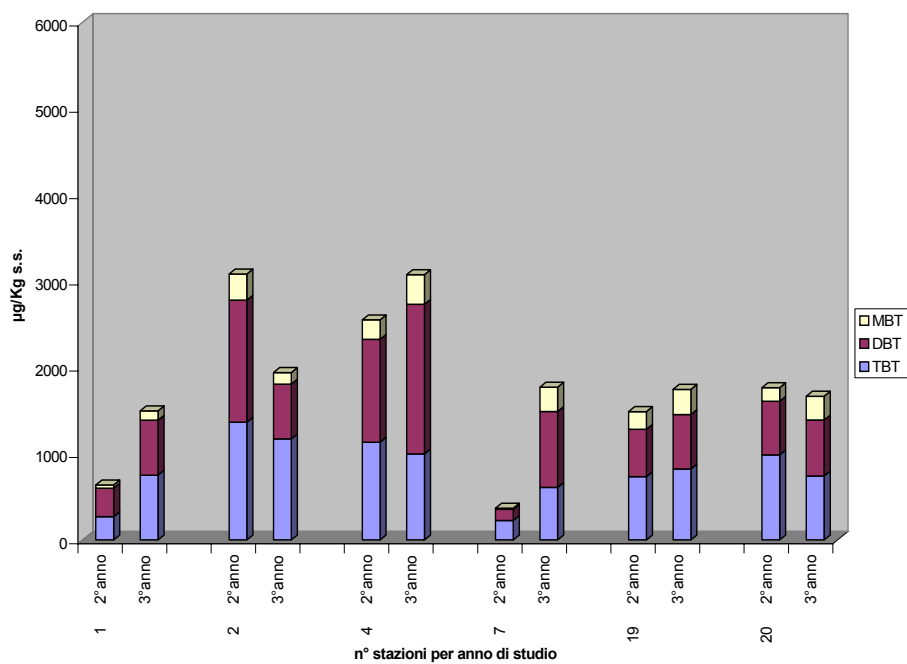


Figura 6.1.8: concentrazione somma degli OtsBu riscontrate nelle campagne estive del 2° e 3° anno di studio per la specie Mitilo.

6.1.2 Vongola

Nella tabella 6.1.2 sono riassunti tutti i dati relativi al gen. *Tapes* raccolti nel periodo autunnale del 1°, 2° e 3° anno, mentre nelle figure 6.1.9 –10 –11 sono rappresentati i range di concentrazione dei composti butilici dello stagno rilevati per ciascun anno di studio.

Anche per questo mollusco si può osservare come in alcune aree della laguna il suo stato di contaminazione appaia essere ridotto: come già per il mitilo, la staz. 9 di Punta Fogolana e la staz. 13 di S. Leonardo presentano bassi livelli di inquinamento, ma a queste si aggiungono altre zone come quelle delle stazioni 16, 18 e 19. Le aree più contaminate rimangono d'altra parte sempre quelle nei dintorni di Venezia e Chioggia, con i massimi di TBT misurati ancora in quest'ultima nel 2003. L'anomalia presentata dalla vongola è che in qualche caso il contenuto in DBT ha superato quello del TBT: ciò si è riscontrato nella stazione 3 (Canale dei Petroli) dove il contenuto in DBT ha raggiunto ca. 3 ppm contro 2 ppm del TBT e ancora nell'area di Chioggia (staz. 10 e 11) dove il contenuto in DBT nel 2003 ha sempre superato quello in TBT con percentuali tra il 10% e il 20% circa.

A parte queste particolarità, nel tempo il valore medio di organostannici nella vongola segue lo stesso andamento osservato nel mitilo.

Nel grafico di Fig. 6.1.12 sono riportati i valori medi misurati nei tre anni, il cui andamento, come già per il mitilo, anche in *Tapes* evidenzia un netto trend positivo per il TBT, portando il valore medio da poco meno di 0.7 ppm del 1° anno a circa 1.1 ppm nel 3°; una situazione simile, anche se con un aumento più contenuto e con valori più bassi, si osserva pure per il DBT, dove si passa da 0.517 ppm a 0.740 ppm; come per il mitilo, anche nella vongola l'MBT presenta una sostanziale stabilità.

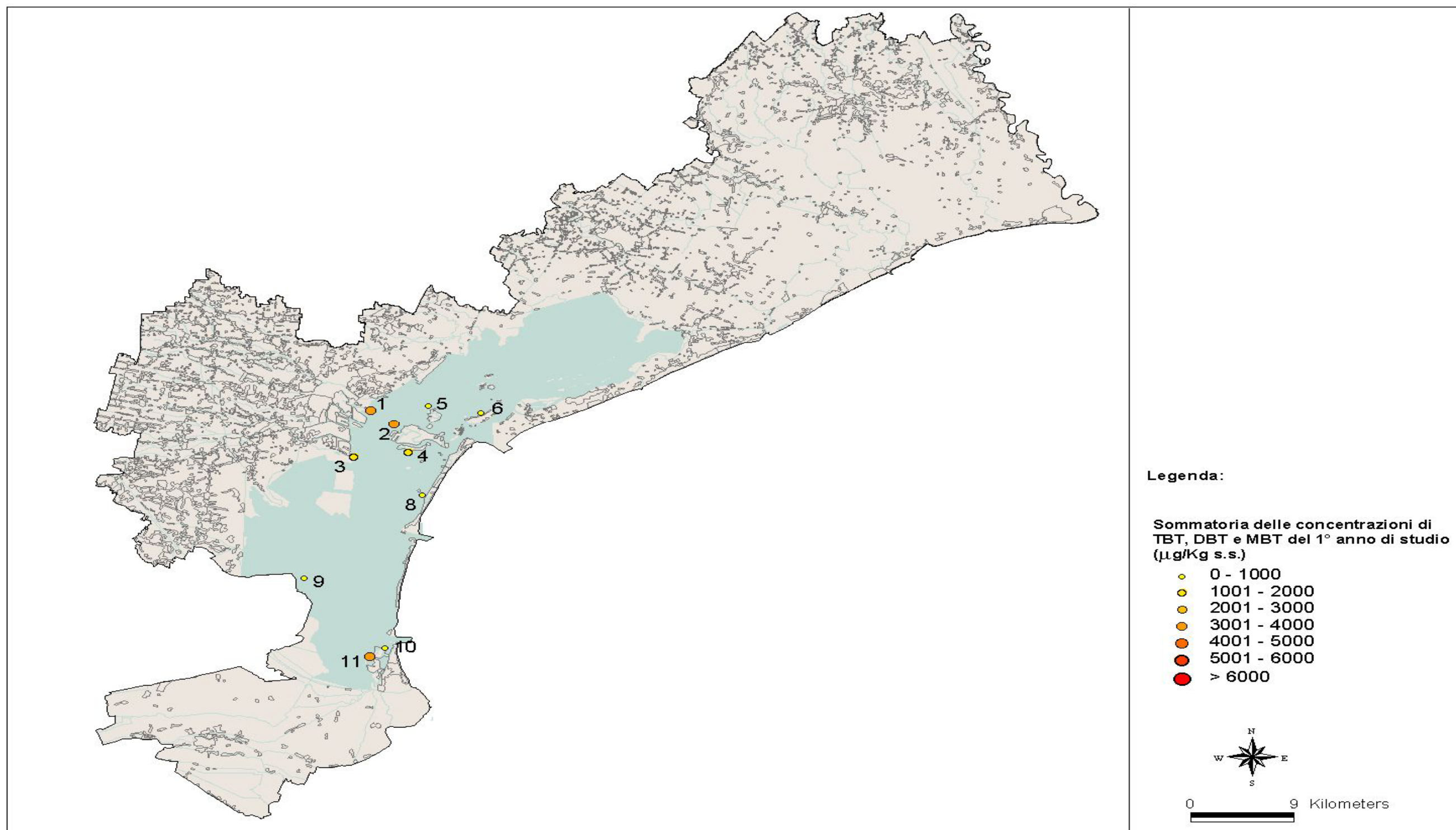


Figura 6.1.9: Rappresentazione dei range di concentrazione dei composti butilici dello stagno rilevati per il VONGOLA nel periodo autunnale del 1° anno.

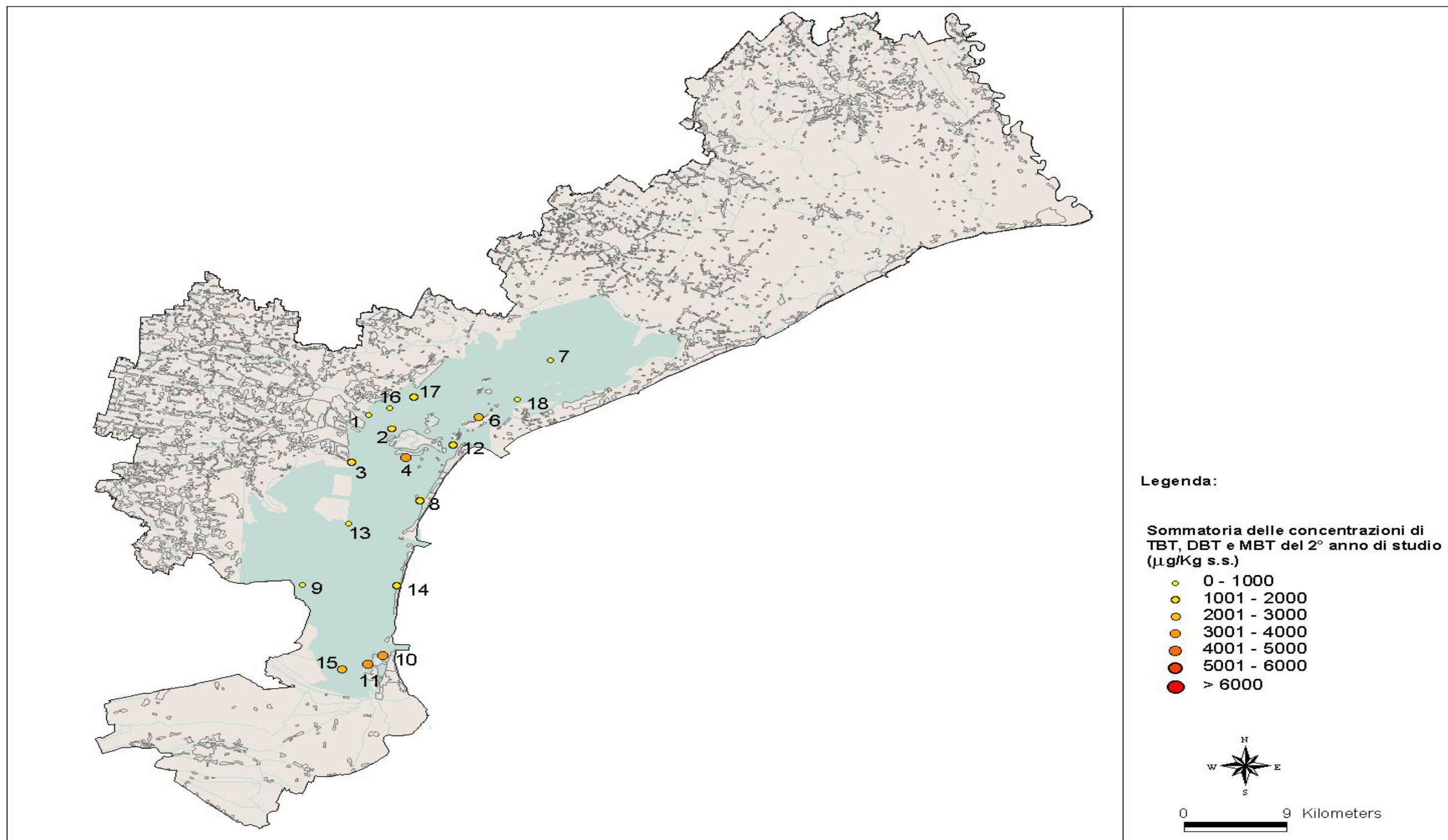


Figura 6.1.10: Rappresentazione dei range di concentrazione dei composti butilici dello stagno rilevati per il VONGOLA nel periodo autunnale del 2° anno.

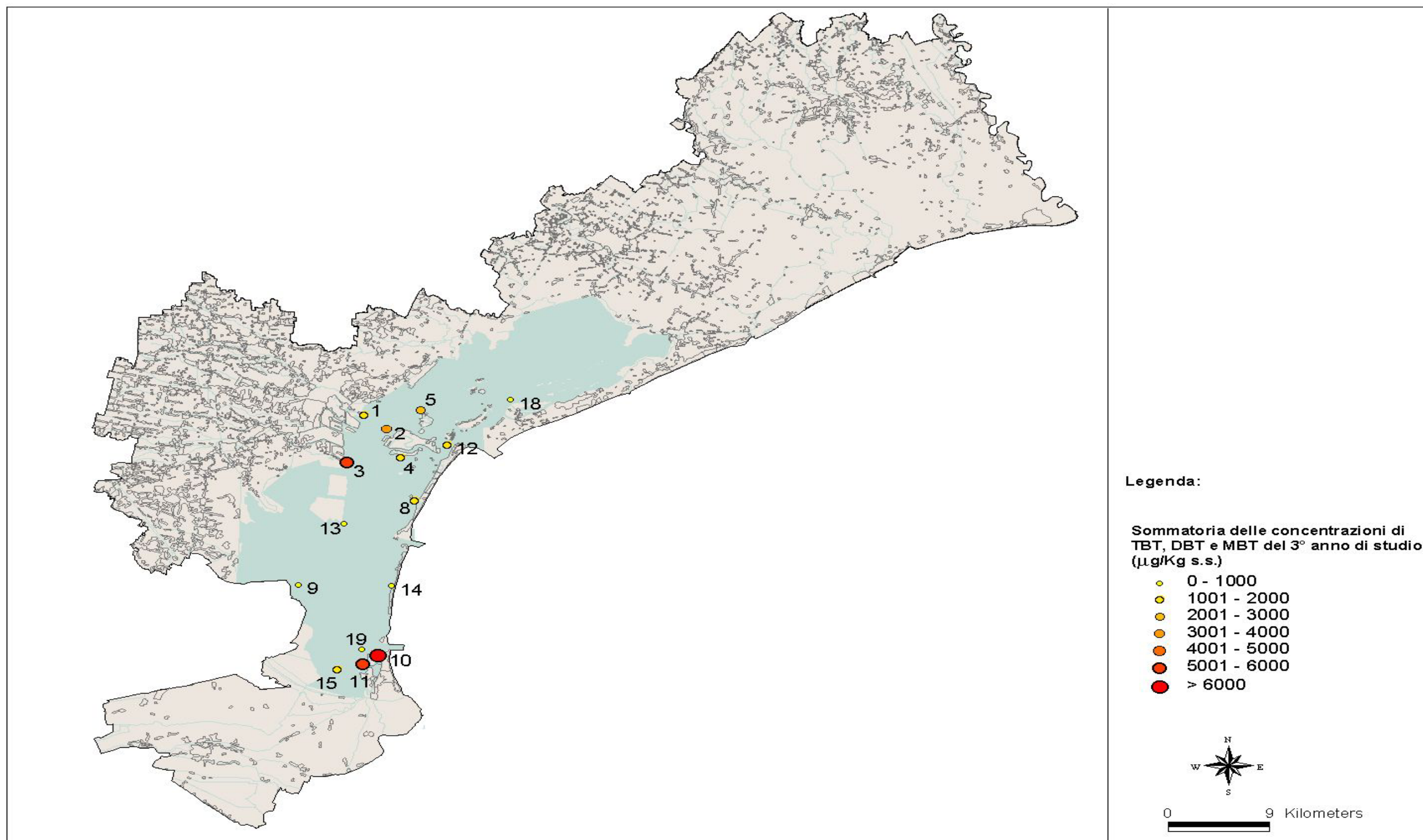


Figura 6.1.11: Rappresentazione dei range di concentrazione dei composti butilici dello stagno rilevati per il VONGOLA nel periodo autunnale del 3° anno.

Tabella 6.1.2: confronto tra le concentrazioni espresse in µg/Kg s.s. dei composti organostannici riscontrate per la Vongola nei tre anni di studio.

CAMPIONI	TBT (µg/Kg)			DBT (µg/Kg)			MBT (µg/Kg)			MPhT (µg/Kg)			DPhT (µg/Kg)			TPhT (µg/Kg)		
	1°anno	2°anno	3°anno	1°anno	2°anno	3°anno	1°anno	2°anno	3°anno	1°anno	2°anno	3°anno	1°anno	2°anno	3°anno	1°anno	2°anno	3°anno
1B	1471	336	1154	701	119	462	890	113	277	2	2	2	3	3	3	6	6	6
2B	835	677	1535	1635	299	728	649	373	1219	60	2	2	1935	3	3	6516	33	6
3B	962	646	1930	221	242	2956	133	202	756	52	2	2	3	3	3	27	6	6
4B	769	2100	1231	636	518	198	557	498	409	81	2	2	3	3	3	72	15	6
5B	352		1519	73		644	80		575	2	2	2	3		3	6		335
6B	309	1576		99	312		221	149		71	2		60	3		42	16	
7B		703			135			57			2			3			13	
8B	556	1029	753	280	290	236	38	291	151	52	2	2	3	3	3	6	22	288
9B	113	142	395	84	74	158	147	53	202	504	2	2	3	3	3	17	6	202
10B	650	1426	2256	194	1216	2456	135	1025	1501	10	10	2	3	3	161	25	15	6
11B	895	1072	1771	1246	1030	2259	1437	1830	1191	10	2	2	6	3	178	42	10	302
12B		813	1182		233	377		90	289		2	2		3	3		15	239
13B		518	565		183	146		81	107		2	2		3	3		6	6
14B		1383	6		304	6		135	50		2	2		3	3		6	6
15B		1339	1066		654	311		305	217		2	2		3	3		20	6
16B		223			73			51			2			3			6	
17B		1106			273			137			2			3			6	
18B		201	630		55	155		30	140		2	2		3	3		12	6
19B			344			6			60			2			3			6
MEDIA	691	899	1089	517	354	740	429	319	476	84	2	2	202	3	25	676	13	95
DEV.ST.	389	550	641	541	330	972	455	459	473	150	2	0	609	0	59	2052	8	133

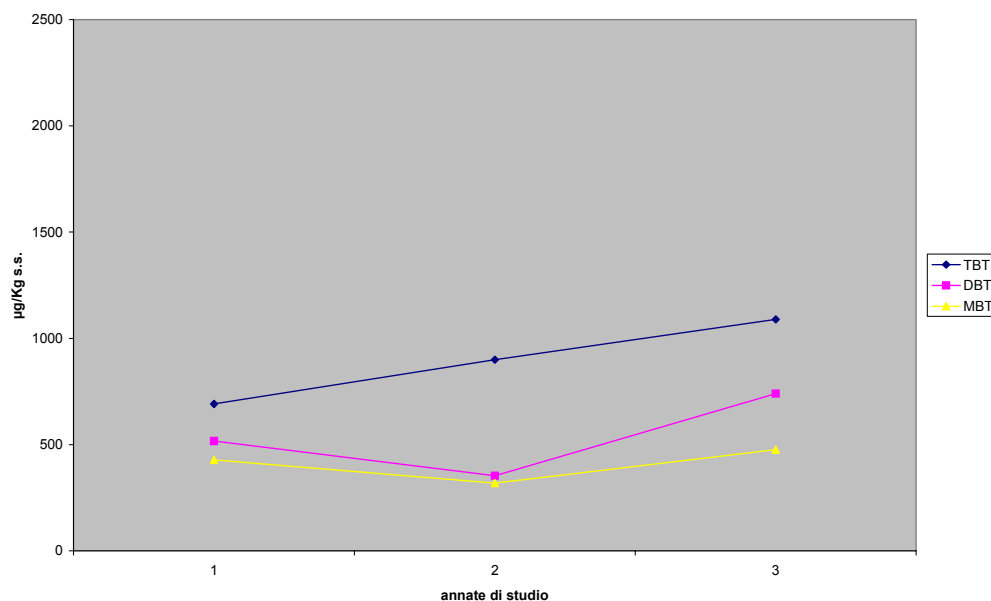


Figura 6.1.12: valore medio lagunare per la Vongola.

Anche per la vongola risulta importante osservare qual è lo stato di contaminazione delle zone indagate relativamente al complesso degli inquinanti butilici.

Nelle figure 6.1.13 –14 –15 -16 sono riportati i valori dei diversi composti butilici rilevati in tutte le campagne stagionali effettuate e la loro sommatoria; per ciò che riguarda questo mollusco, non vengono mai raggiunti i valori massimi del mitilo, ma anche in questo caso spesso vengono superati valori di qualche ppm, con una punta di 6.213 ppm misurati ancora vicino a Chioggia nell'autunno-inverno del 2003. Questo valore risulta tra i più elevati riscontrati nella letteratura raccolta.

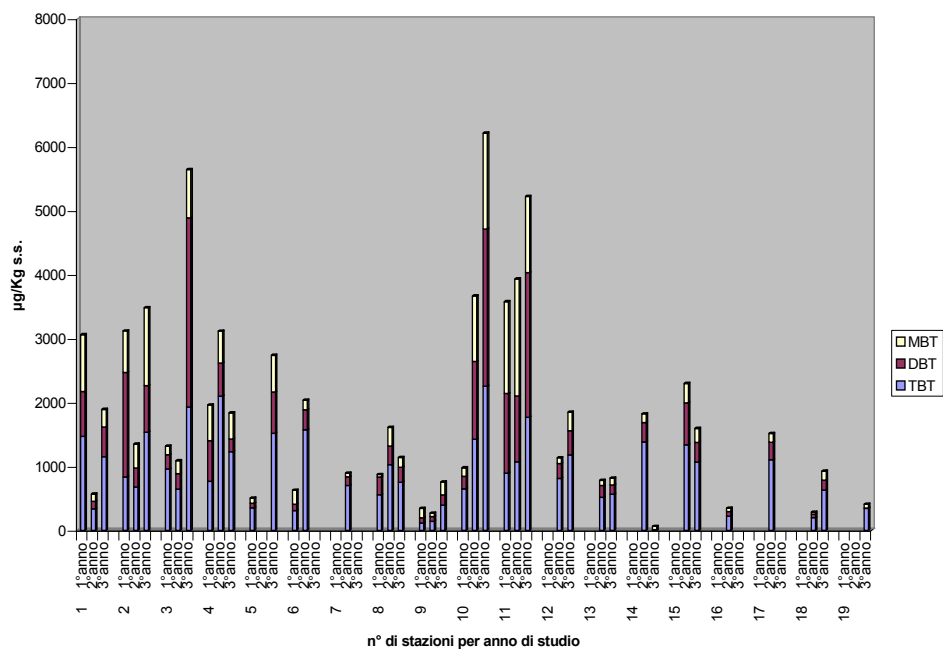


Figura 6.1.13: concentrazione somma degli OTsBu riscontrate nelle campagne autunnali del 1°, 2° e 3° anno di studio per la Vongola.

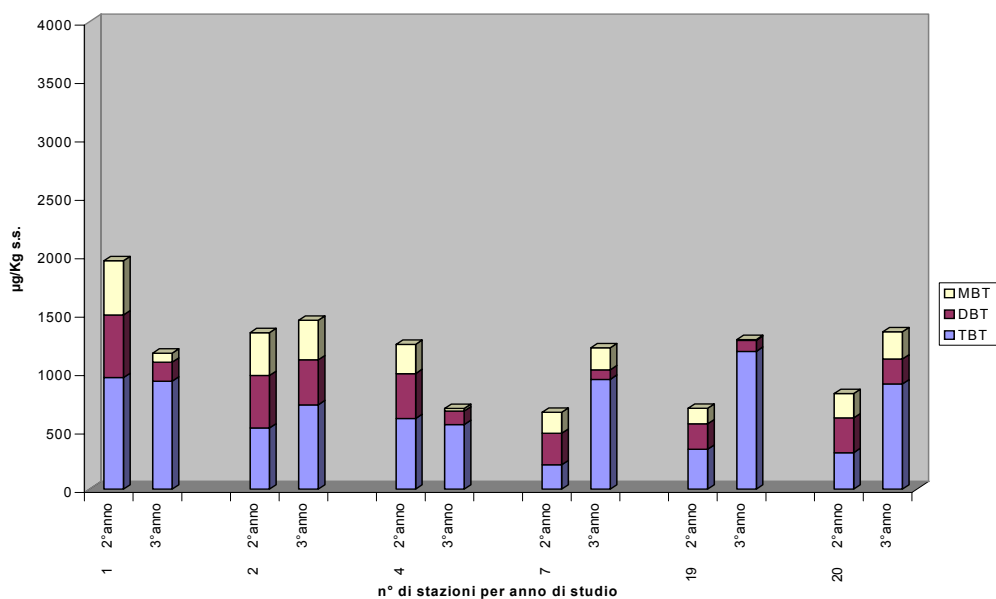


Figura 6.1.14: concentrazione somma degli OTsBu riscontrate nelle campagne invernali del 2° e 3° anno di studio per la Vongola.

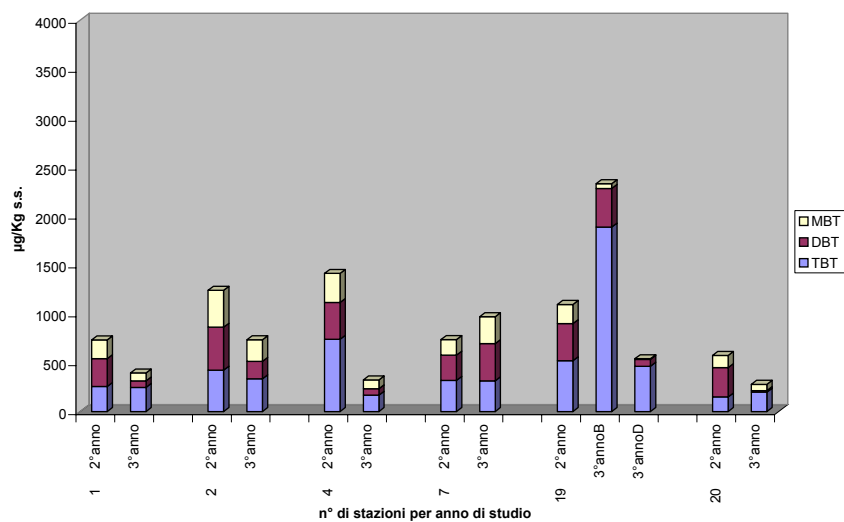


Figura 6.1.15: concentrazione somma degli OTsBu riscontrate nelle campagne primaverili del 2° e 3° anno di studio per la Vongola.

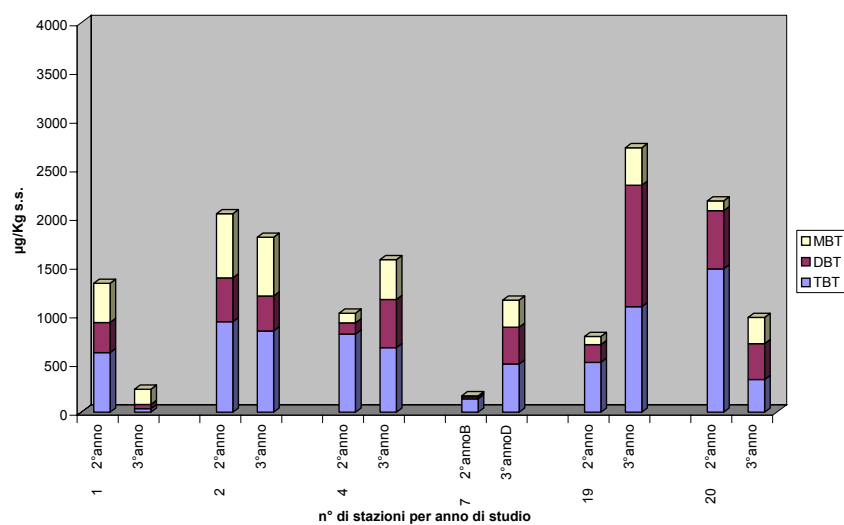


Figura 6.1.16: concentrazione somma degli OTsBu riscontrate nelle campagne estive del 2° e 3° anno di studio per la Vongola.

6.1.3 Ghiozzo go'

Nella tabella 6.1.3 sono riassunti tutti i dati relativi a *Zoosterisessor ophiocephalus*, la specie ittica bentonica utilizzata, raccolti nel periodo autunnale del 1°, 2° e 3° anno.

Purtroppo il ghiozzo go' non è risultato sempre presente, per cui il numero di dati disponibili è inferiore a quello dei molluschi; in generale si osserva comunque che i valori in contenuto di organostannici in questo gruppo faunistico appaiono essere decisamente inferiori rispetto ai precedenti. Ciò può essere dovuto a due fattori: innanzitutto le analisi sono state effettuate sulle parti eduli degli animali catturati, scartando gli organi bersaglio in cui tipicamente i composti butilici dello stagno tendono ad accumularsi (fegato, branchie, ecc.); inoltre nei pesci sono presenti dei meccanismi fisiologici che tendono ad eliminare questi contaminanti (50) ciò significa che se anche i pesci si trovano ai livelli superiori della catena trofica nell'ambiente acquatico e il loro tempo di vita medio è superiore a quello dei molluschi, grazie a questi meccanismi i valori finali nelle loro carni non raggiungono mai i livelli riscontrati nei molluschi.

Nella limitatezza dei dati disponibili, è difficile poter affermare se vi siano aree più o meno contaminate di altre; in una singola stazione (staz. 4) localizzata nell'area sud di Venezia si è pure osservato un calo nei tre anni di indagine.

Nel grafico di Fig. 6.1.17 è rappresentato l'andamento dei valori medi misurati nei tre anni e rispetto agli organismi precedenti l'andamento risulta un po' modificato; infatti a fronte di un netto incremento misurato tra il 1999 e il 2001 (1° e 2° anno di studio), in cui il valore del TBT si è quasi quadruplicato, nell'anno successivo questo valore si è stabilizzato; un andamento simile è presentato anche dal DBT, mentre l'MBT mostra quella sostanziale stabilità osservata in tutti gli organismi considerati.

Tabella 6.1.3: confronto tra le concentrazioni espresse in µg/Kg s.s. dei composti organostannici riscontrate per il Ghiozzo Gò nei tre anni di studio.

CAMPIONI	TBT (µg/Kg)			DBT (µg/Kg)			MBT (µg/Kg)			MPhT (µg/Kg)			DPhT (µg/Kg)			TPhT (µg/Kg)		
	1°anno	2°anno	3°anno	1°anno	2°anno	3°anno	1°anno	2°anno	3°anno	1°anno	2°anno	3°anno	1°anno	2°anno	3°anno	1°anno	2°anno	3°anno
2C	487			140			1313			157			3			86		
3C	35			9			6			2			3			6		
4C	449	198	6	84	89	6	56	36	10	8	2	2	13	3	3	39	8	6
5C	58	332		7	101		8	92		8	2		3	3		6	10	
6C	8	318		6	125		6	96		2	2		3	3		6	10	
7C	6			6			7			13			110			390		
8C	122	675	921	41	357	6	15	79	6	8	2	2	3	3	3	44	29	225
9C	6		223	6		234	6		244	16		2	3		3	6		192
10C	59	595	292	32	355	231	17	144	242	7	2	2	3	3	3	6	12	267
11C	14	529	445	12	268	305	17	109	119	37	2	2	4	3	3	6	9	300
12C	56	402		6	184		7	201		11	2		14	3		6	9	
14C		346	513		158	223		47	96		2	2		3	3		6	239
15C		270			145			50			2			3			10	
16C		310			114			37			2			3			10	
18C		241			117			129			2			3			12	
MEDIA	118	383	400	32	183	168	133	93	119	24	2	2	15	3	3	55	11	205
DEV.ST.	177	153	311	43	99	129	392	51	106	45	0	0	32	0	0	114	6	104

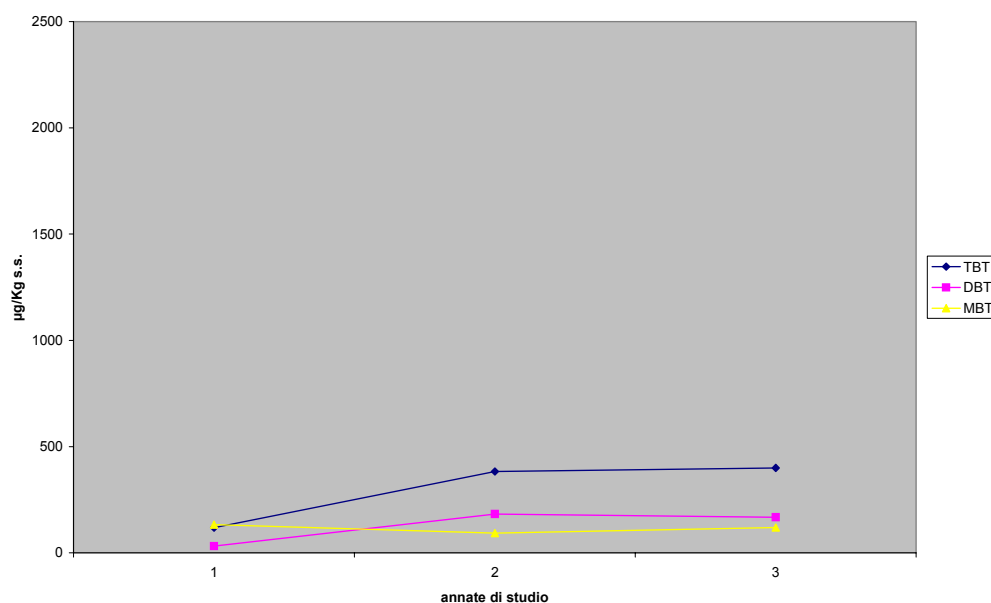


Figura 6.1.17: valore medio lagunare per il Ghiozzo Gò.

Nel pesce, più che nei molluschi, si osservano però delle importanti variazioni tra le diverse stazioni di controllo; ad esempio nella stazione 8 si osserva un netto incremento del TBT nei tre anni, mentre il DBT mostra un forte incremento tra il primo ed il secondo anno ed un crollo nel periodo successivo; nelle stazioni 9 e 10 le analisi del terzo anno evidenziano contenuti in organostannici molto simili tra le tre forme chimiche ricercate; nella stazione 2, nel 1999 il contenuto in MBT sopravanza molto sia quello in TBT che in DBT.

Per ciò che riguarda lo stato di contaminazione relativamente al complesso degli inquinanti butilici, a causa della carenza di dati per il ghiozzo gò viene presentato solo il grafico di figura 6.1.18 con i valori calcolati nelle campagne autunnali.

Si può osservare che solo in due casi il totale degli Organostannici butilici supera 1 ppm di valore; in particolare la zona di Chioggia risulta più contaminata di quella di Venezia.

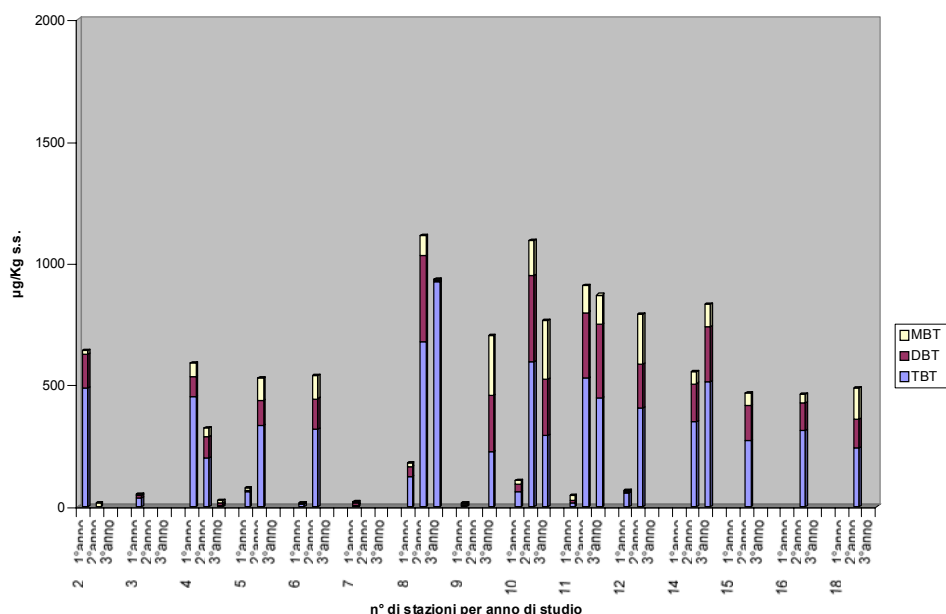


Figura 6.1.18: concentrazione somma degli OTsBu riscontrate nelle campagne autunnali del 1°, 2° e 3° anno di studio nel Ghiozzo Gò.

6.2 Stagionalità della contaminazione lagunare

Come sopraddeito, di estremo interesse è poter verificare le fluttuazioni nell'arco annuale delle concentrazioni di contaminanti butilici negli organismi indagati e per far ciò si sono monitorate stagionalmente alcune stazioni.

In particolare per il monitoraggio sono state scelte le stazioni che nel controllo autunnale del primo anno presentavano i valori più elevati: le n° 1, 2, 4 (zona di Venezia) e 10,11 (zona di Chioggia - poi nominate 19, 20), oltre ad una stazione di controllo, la n° 7, dove le prime analisi avevano verificato una presenza molto ridotta di contaminanti.

6.2.1 Mitilo

Nella tabella 6.2.1 sono riportati i valori medi stagionali raccolti nelle 6 stazioni di monitoraggio nei due anni in cui questo è stato eseguito; di estremo interesse è l'osservazione del grafico di Fig. 6.2.1, dove sono riportati gli andamenti dei valori medi misurati nelle stazioni monitorate.

Tabella 6.2.1:valori medi stagionali per il 2° e 3° anno di studio.

Stagioni	$\mu\text{g/Kg s.s.}$				
	somma OTsBu	TBT	DBT	MBT	
Autunno	3033	1937	868	228	2° ANNO
Inverno	3071	2069	628	374	
Primavera	1437	667	590	179	
Estate	1649	785	706	157	
Autunno	2831	2022	587	221	3° ANNO
Inverno	2090	1591	347	152	
Primavera	1073	544	466	63	
Estate	1949	849	861	240	

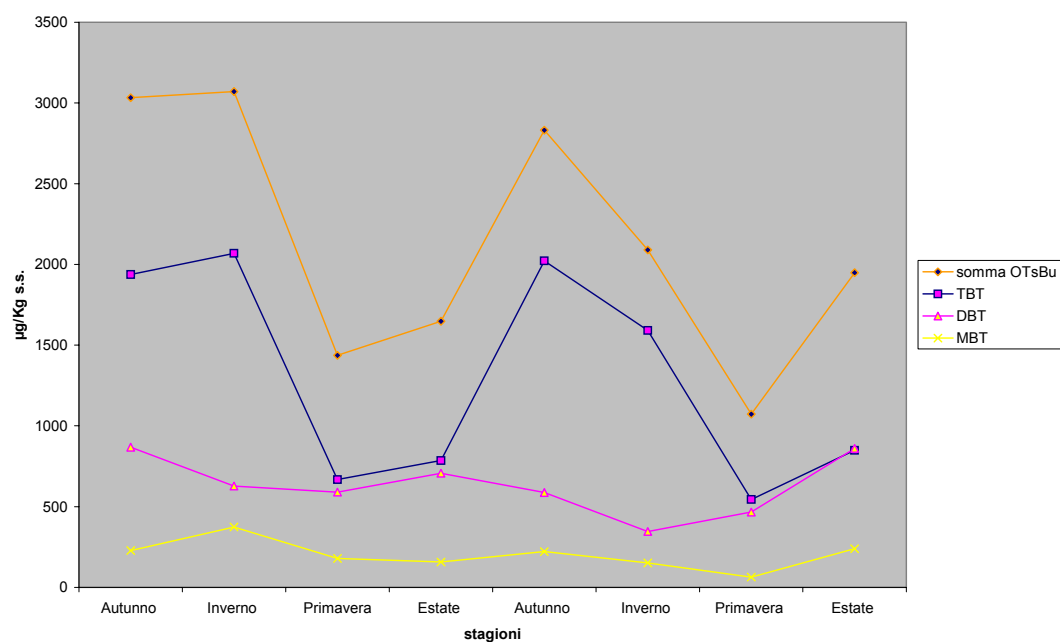


Figura 6.2.1: andamento delle medie stagionali per il Mitilo.

Come già descritto nei risultati, i picchi del contenuto in TBT si osservano nel periodo tardo autunnale-invernale, mentre i minimi si rilevano in primavera. Questo andamento non si osserva per DBT e MBT, forme chimiche derivate dal TBT, che al contrario evidenziano una maggior stabilità.

Come descritto da vari autori (28, 51), il rapporto TBT/DBT indicherebbe abbastanza chiaramente qual è il periodo in cui il TBT viene ceduto all'ambiente; infatti quando il suo valore è elevato rispetto alle altre forme chimiche che sono il prodotto della sua

trasformazione, significa che il TBT è stato immesso nell'ambiente da poco tempo, mentre quando i prodotti della sua degradazione raggiungono il suo valore o lo superano, significa evidentemente che si tratta di un inquinamento pregresso.

Con riferimento al grafico di figura 6.2.1, quindi, il massimo rilascio di composti contenenti TBT nell'area lagunare si verificherebbe nel periodo tardo autunnale-invernale.

6.2.2 Vongola

Nella tabella 6.2.2 sono riportati i dati raccolti stagionalmente nelle 6 stazioni di monitoraggio nei due anni di osservazione; anche in questo caso è interessante quanto visualizzato nel grafico di Fig. 6.2.2, dove sono riportati gli andamenti dei valori medi dei dati misurati nelle 6 stazioni.

Tabella 6.2.2: valori medi stagionali per il 2° e 3° anno di studio.

	µg/Kg s.s.				
Stagioni	somma OTsBu	TBT	DBT	MBT	
Autunno	2255	1053	553	649	2° ANNO
Inverno	1117	490	359	267	
Primavera	965	401	340	224	
Estate	1248	744	279	225	
Autunno	1643	952	287	404	3° ANNO
Inverno	1190	870	176	144	
Primavera	796	516	168	112	
Estate	1160	662	268	229	

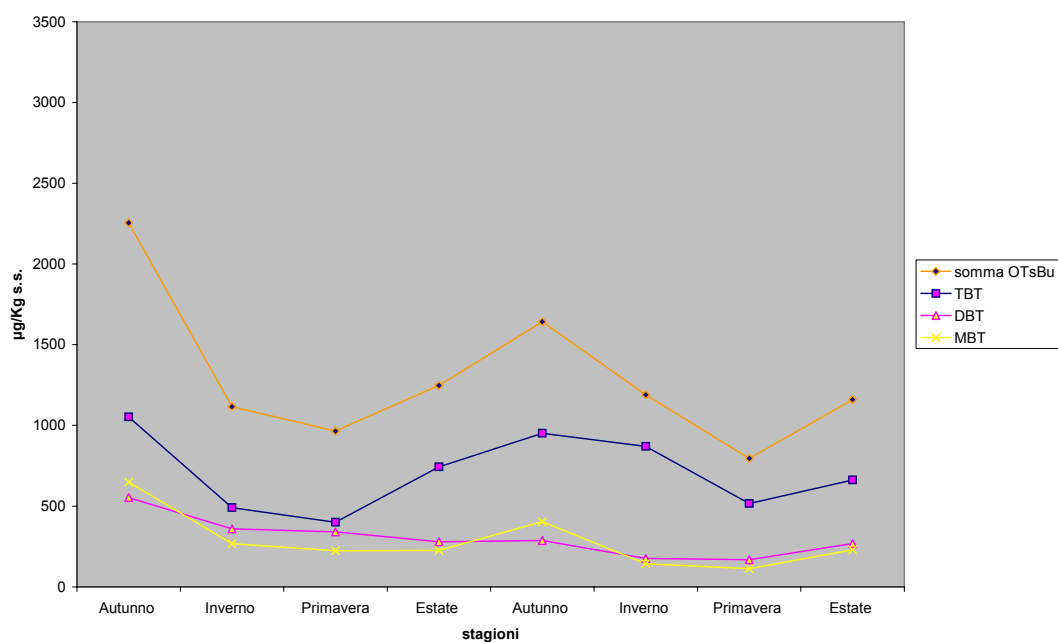


Figura 6.2.2: andamento delle medie stagionali per la Vongola.

Come già descritto per il mitilo, i picchi del contenuto in TBT si osservano nel periodo tardo autunnale-invernale, mentre i minimi si rilevano in primavera. Per DBT e MBT, forme chimiche derivate dal TBT, anche per il *Tapes* si evidenzia una discreta stabilità.

Pur con valori assoluti inferiori a quelli del mitilo, anche la vongola mostra lo stesso andamento nella concentrazione di contaminanti, a confermare che il periodo autunnale-invernale è quello in cui risulterebbe maggiore la quantità di composti butilici rilasciati nel sistema lagunare.

6.2.3 Ghiozzo gò

Nella tabella 6.2.3 sono riportati i dati relativi al ghiozzo gò: purtroppo la scarsità di dati raccolti non permette di costruire degli andamenti preferenziali e neanche dei rapporti definiti tra le diverse quantità di contaminanti; inoltre i pochi dati disponibili tenderebbero a mostrare andamenti diversi da quelli descritti per i molluschi.

Tabella 6.2.3: valori medi stagionali per il 2° e 3° anno di studio.

	µg/Kg s.s.				
Stagioni	somma OTsBu	TBT	DBT	MBT	
Autunno	774	441	237	96	2° ANNO
Estate	185	113	53	19	
Autunno	22	6	6	10	3° ANNO
Primavera	1038	432	366	239	

Sottolineando infine che talvolta il campione ittico era costituito da singoli esemplari e la già citata capacità dei pesci di "detossificarsi" grazie a meccanismi fisiologici assenti nei molluschi, è evidente che i risultati ottenuti non possono assumere grande significato predittivo per ciò che riguarda il "momento inquinante" della Laguna.

6.3 Origini dell'inquinamento lagunare

L'indagine sulla presenza degli organostannici nell'area lagunare era iniziata con le caratteristiche precedentemente descritte perché si voleva verificare cosa sarebbe accaduto in seguito all'entrata in vigore della legge che riduce fortemente l'uso delle vernici antifouling (DPR n. 904 del 10/09/82).

Nella consapevolezza che dati pregressi (26) indicavano un certo stato di contaminazione dei mitili, dopo l'entrata in vigore della legge era plausibile attendersi un miglioramento della situazione generale, dal momento che si riteneva che fosse l'elevato traffico delle imbarcazioni in Laguna l'origine principale di questi composti tossici.

La scelta di effettuare in autunno la campagna "generale" di controllo era legata appunto al fatto che il maggior movimento di imbarcazioni in laguna avviene nel periodo estivo; in realtà si è però osservato che le concentrazioni maggiori di composti butilici dello stagno vengono misurate nel periodo invernale, un periodo in cui in realtà vi è un calo del traffico navale.

Inoltre è proprio nel tardo autunno-inverno che si osservano le maggiori differenze nel rapporto TBT/DBT, a supportare l'ipotesi che sia proprio quello il momento in cui arriva nelle acque lagunari la maggior quantità di contaminanti.

A questo punto si è ipotizzato che i composti butilici dello stagno possono giungere all'ambiente acquatico non tanto in seguito al rilascio dallo scafo delle piccole

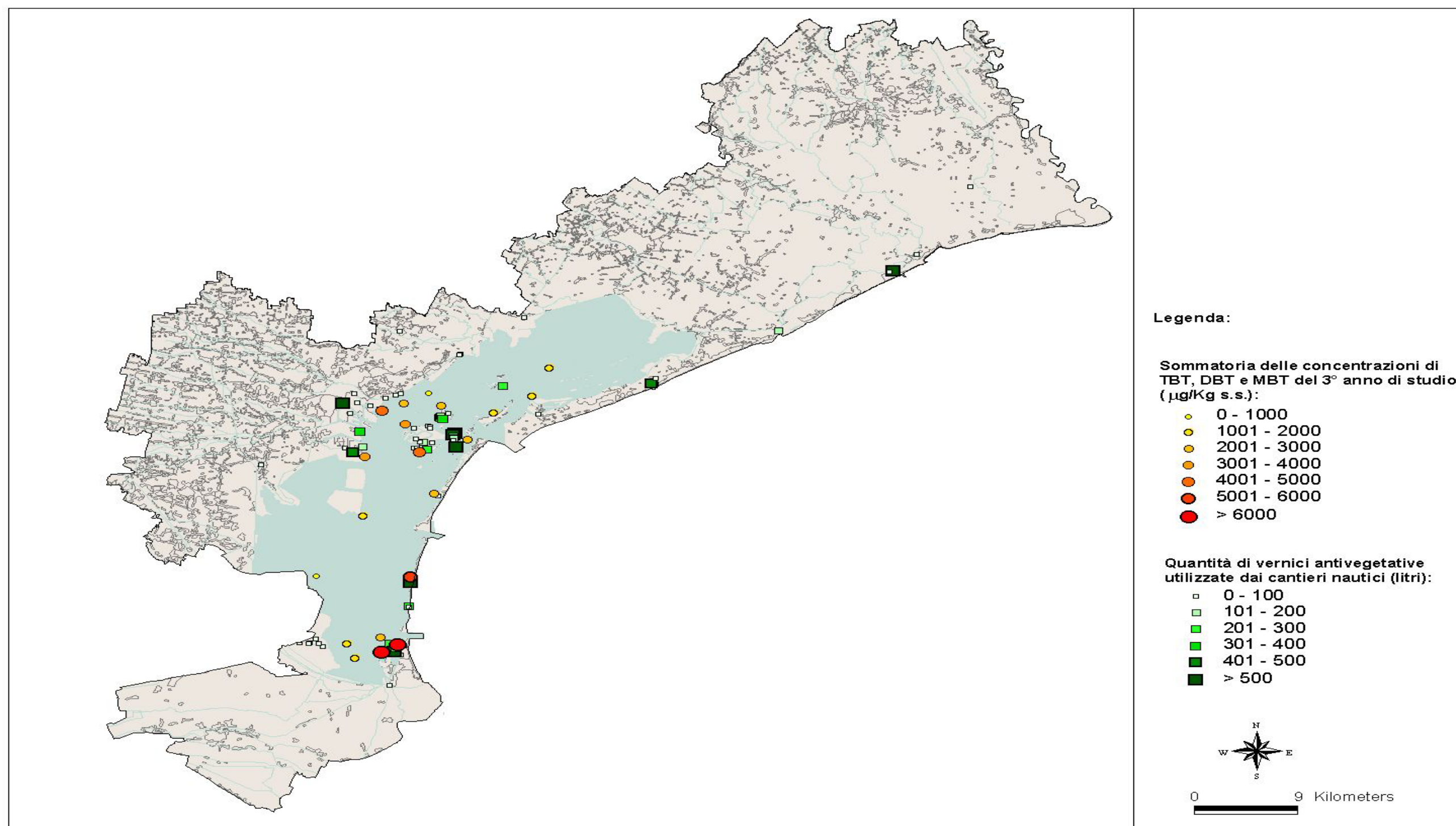


Figura 6.3.1: Mappa della Laguna di Venezia in cui sono rappresentate le concentrazioni dei composti butilici dello stagno rilevate nella campagna autunnale del 2003 per il MITILO e le quantità di vernici antivegetative dichiarate dai cantieri nautici censiti nel 2001.

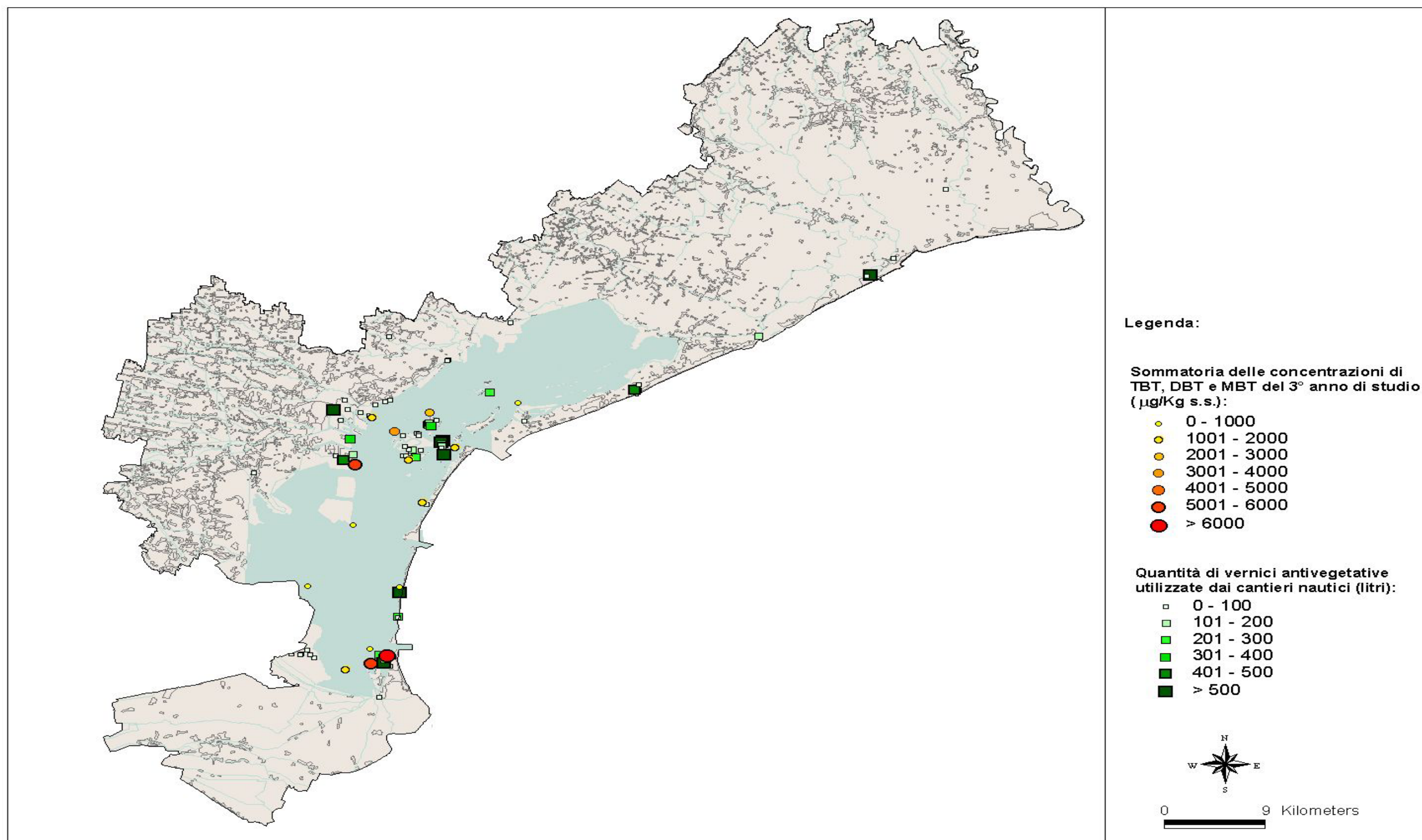


Figura 6.3.2: Mappa della Laguna di Venezia in cui sono rappresentate le concentrazioni dei composti butilici dello stagno rilevate nella campagna autunnale del 2003 per la VONGOLA e le quantità di vernici antivegetative dichiarate dai cantieri nautici censiti nel 2001.

imbarcazioni (<25 m), (per le quali si continuerebbero comunque ad impiegare le vernici antifouling a base di stagno nonostante il divieto) quanto dalle attività cantieristiche distribuite un po' in tutta l'area lagunare.

In un recente lavoro effettuato dall'ARPAV-DAP di Venezia (27) sono state raccolte le informazioni relative ai cantieri navali presenti in Laguna di Venezia, con dati relativi alla quantità di vernici antifouling annualmente utilizzate (vedi APPENDICE).

Nelle figure 6.3.1 e 6.3.2 sono riportati gli intervalli delle quantità di vernici utilizzate dai vari cantieri e i range di concentrazione dei composti butilici dello stagno misurati nella campagna autunnale del 3° anno per il mitilo e la vongola.

Si può osservare facilmente come vi sia uno stretto rapporto tra la quantità di vernici utilizzate nelle attività cantieristiche e lo stato di contaminazione degli organismi raccolti nelle aree adiacenti, verosimilmente a causa di comportamenti non coerenti con la normativa vigente in materia di smaltimento dei rifiuti e di utilizzo delle vernici .

Vi è infine un dato che richiede particolare riflessione: piuttosto elevata è la concentrazione di DBT osservata nel monitoraggio autunnale del 3° anno per le Tapes sp. nelle stazioni n. 3 (confluenza Naviglio Brenta-Canale dei Petroli), n. 10 e n. 11 nella zona di Chioggia. Di fatto il contenuto di DBT supera perfino quello del TBT e ciò rappresenta un' anomalia di un certo rilievo.

Come anticipato nel primo capitolo, il DBT ha un elevato interesse industriale come composto per la stabilizzazione del PVC e sarebbe quindi importante approfondire la fonte di tale inquinamento.

6.4 Potenziale rischio per la salute umana

E' possibile stimare il rischio associato al consumo dei prodotti della pesca contaminati da TBT ponendo in relazione il contenuto di sostanza inquinante e il consumo medio della popolazione che si ciba di tali prodotti. Il valore di assunzione giornaliera (TDI) per il TBT e DBT è internazionalmente riconosciuto essere pari a 0.25 µg/kg peso corporeo al giorno (24, 25). Di grande utilità è stata l'introduzione del concetto di TARL (Tolerable Average Residue Level) che stabilisce quando la concentrazione di organostannici è pericolosa per il consumo umano: esso è definito come il livello di TBT nei prodotti della pesca che è tollerabile per un consumatore medio del peso di 60 kg.

$$\text{TARL} = \frac{\text{TDI} \times 60 \text{ kg peso corporeo}}{\text{Consumo medio giornaliero}}$$

Considerando che il consumo medio giornaliero per la popolazione italiana di prodotti della pesca è stato stimato pari a 63.3 g al giorno, ne deriva che il TARL per il TBT è pari a 237 µg /kg (25).

Nelle figure 6.4.1, 6.4.2 e 6.4.3 si confrontano rispettivamente i dati riscontrati nel mitilo, nella vongola e nel ghiozzo gò nei tre anni di studio con il valore di TARL per il solo TBT. Nelle tabelle A, B e C dell'APPENDICE 3 sono riportati i dati espressi in µg/kg di peso umido necessari alla costruzione di tali grafici.

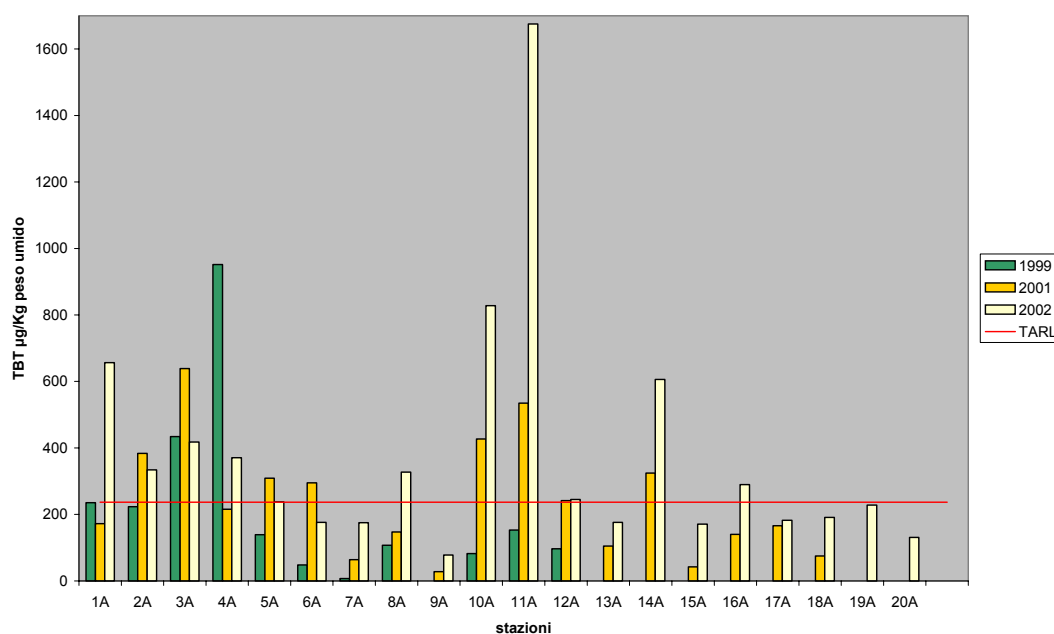


Figura 6.4.1: confronto tra TARL e concentrazioni di TBT (espresso in µg/kg di peso umido) riscontrate nel Mitilo nelle campagne autunnale del 1°, 2° e 3° anno.

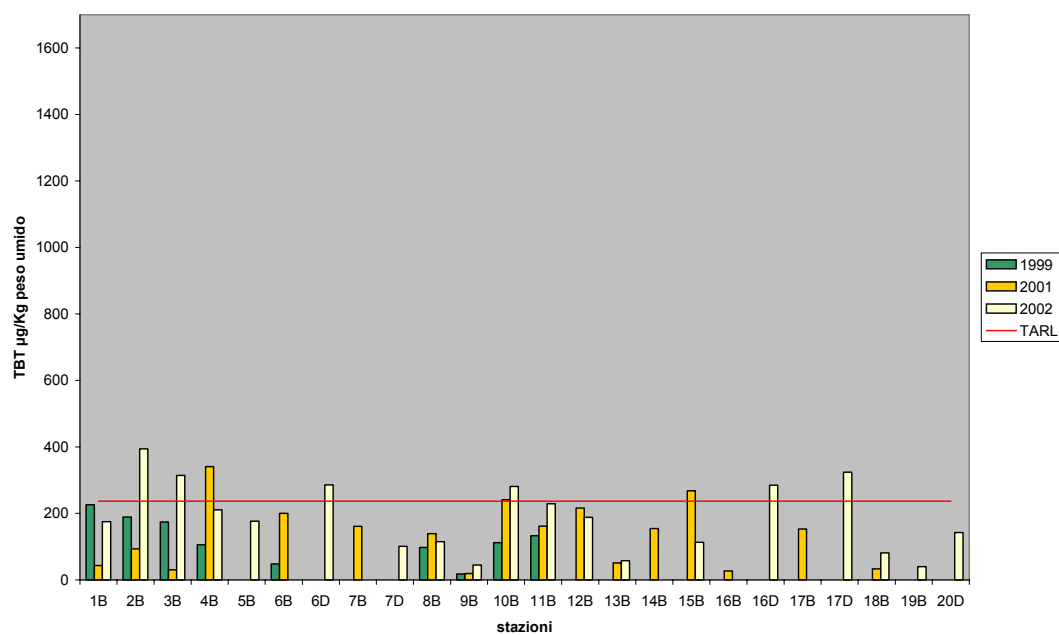


Figura 6.4.2: confronto tra TARL e concentrazioni di TBT (espresso in µg/kg di peso umido) riscontrate nel Vongola nelle campagne autunnale del 1°, 2° e 3° anno.

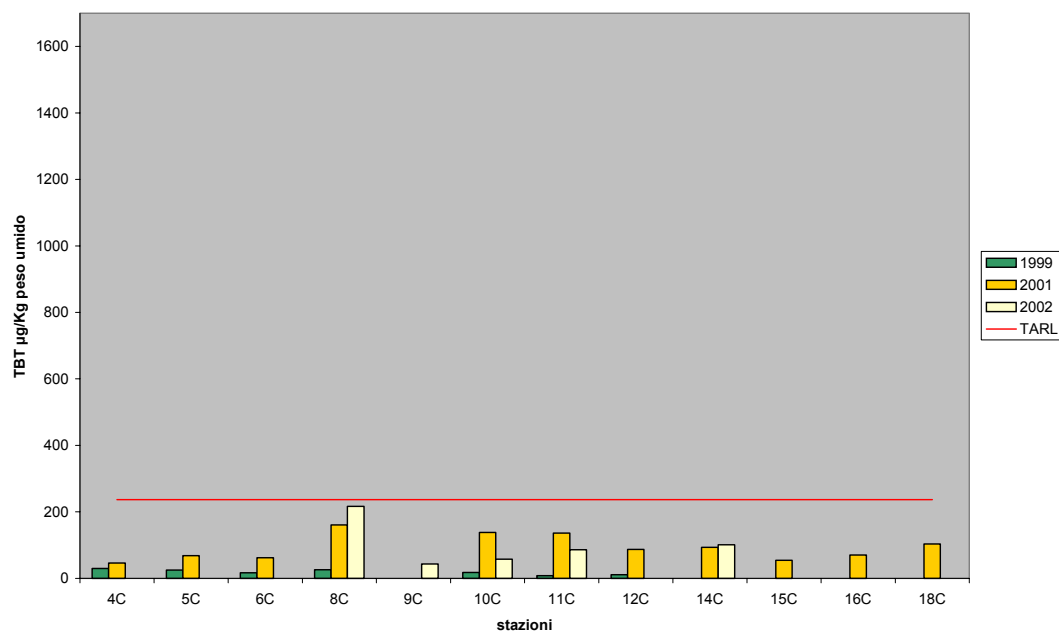


Figura 6.4.3: confronto tra TARL e concentrazioni di TBT (espresso in µg/kg di peso umido) riscontrate nel Ghiozzo Gò nelle campagne autunnale del 1°, 2° e 3° anno.

Come si può notare sono molte le zone lagunari in cui il valore del TARL viene superato dalla presenza del solo TBT; siccome al DBT viene riconosciuta una tossicità analoga, è evidente che sommando l'insieme dei due composti, i rischi connessi al consumo dei molluschi vengono estesi a quasi tutta la Laguna da noi monitorata.

6.5 Confronto con altre indagini

Per un' esauriente valutazione dei dati raccolti, risulta interessante confrontare i valori riscontrati nella presente indagine con quanto misurato in vari paesi del mondo, in diversi campioni biologici.

Tabella 6.5.1 Livelli di concentrazione dei composti organostannici (peso secco) in campioni biologici di diversi paesi

Tipo di Organismo	Paese	ug Sn kg⁻¹ s.s.	Anno	Rif. Bibliografico
Pesci	Canada	TBT <10 - 240 DBT <10 - 50 MBT 10 - 60	1982-84	(29)
Ostriche Crassostrea Virginica	USA Virginia	TBT 470 - 1570	1986	(30)
Bivalvi	Portogallo Estuario del Tajo	TBT 16 - 114 DBT 5 -82 MBT 3-169	1986	(31)
Bivalvi	Australia	TBT 2 - 112 TBT <0.2 - 20	1988 1991	(32)
Bivalvi	Spagna Porto di Barcellona	TBT 10 - 354 DBT 1 -107 TPhT <0.7	1988	(33)
Ostriche Crassostrea Virginica	USA Golfo del Messico	TBT <5 - 1450 DBT <5 -380 MBT <5 - 145	1989-1991	(34)

Tipo di Organismo	Paese	ug Sn kg⁻¹ s.s.	Anno	Rif. Bibliografico
Bivalvi Mytilus edulis	Giappone Baia di Tokyo	TBT 20 - 240 DBT 40 -540 MBT 20 – 120 MPhT 10 – 510 DPhT 0- 60	1989	(35)
Bivalvi	USA costa est ed ovest	TBT 10 - 1380 DBT 10 -610 MBT 10 - 300	1989-1990	(36)
Pesci	Nuova Guinea Papua	TBT < 4 - 33 DBT <0.4 - 3 MBT <0.2 - 13	1990	(36)
Bivalvi	Italia	TBT 500-3000	1990	(38)
Pesci	Polonia	Butilici 14-455	1990	(39)
Pesci	Canada	TBT 4 – 240	1989-92	(40)
Pesci	Australia	TBT <0.1 - 72 DBT <0.4 - 24 MBT <4 – 470	1990-92	(41)
Bivalvi	Spagna	TBT 110 - 281 DBT 40 - 110 MBT 110 - 281	1992	(42)
Bivalvi	Malesia	TBT <0.5 -23.5	1992	(43)
Cetacei	USA	TBT 5 - 240 DBT 5 - 960 MBT 9 - 340	1989-94	(44)
Granchi	Giappone	DPhT 52 - 510 TPhT 53 - 12000	1992	(44)

Tipo di Organismo	Paese	ug Sn kg⁻¹ s.s.	Anno	Rif. Bibliografico
	Italia Laguna di Venezia	TBT 314 DBT 48 MBT 19	1992	(33)
	Italia Golfo di La Spezia	TBT 640 - 2940 DBT 130 - 1300 MBT 90 - 940	1992	(33)
	Italia Golfo di Olbia	TBT 485 - 548 DBT 346- 870 MBT 42 - 85	1992	(33)
	Italia Golfo di Taranto	TBT 400 - 810 DBT 170 - 275 MBT 62 – 124	1992	(33)
	Canada Costa sud ovest della British Columbia	TBT 28 - 81 DBT < 1 - 22 MBT 3.5 - 18	1992 - 93	(45)
	Irlanda Porto di Killybegs	TBT 20 - 714	1994 - 95	(46)
Mitylus Galloprovincialis	Spagna Costa Catalana	TBT 12 - 3516 DBT 44 - 1506 MBT 16 – 115	1995	(47)
Crassostreas Gigas	Taiwan	TBT 40 - 1510 DBT 17 - 122 MBT 9 – 73	1998	(38)

Tipo di Organismo	Paese	ug Sn kg⁻¹ s.s.	Anno	Rif. Bibliografico
Mitylus Galloprovincialis	Italia Chioggia	TBT 140 - 3290 DBT 310 - 2700 MBT 170 - 1130	2000	(37)
Mitylus Galloprovincialis	Slovenia Baia di Pirano	TBT 519 - 3456 DBT 174 - 2170 MBT 44 - 691	2002	(28)

Fra tutti i dati raccolti, i valori più elevati di composti organostannici sono quelli relativi ai bivalvi prelevati in Spagna (47), nella Costa Catalana, che hanno registrato massimi di concentrazione superiori a 11000 ug/kg s.s. di composti butilici (sempre espressi come forma cationica), e i recentissimi dati raccolti nella costa slovena (28) che nella zona di Pirano, nel mese di giugno, hanno riscontrato valori di composti butilici dello stagno compresi tra 1687 e 14100 ug/kg s.s.

I dati rilevati nel presente lavoro, dunque, si collocano tra i valori più alti finora riscontrati e confermano l'elevato stato di contaminazione dei molluschi della Laguna veneziana già evidenziato nel 2000 (37).

Capitolo 7

CONCLUSIONI

Lo studio dell'accumulo dei composti organostannici nell'ecosistema lagunare di Venezia ha avuto come obiettivi principali la preliminare messa a punto della metodica d'analisi, la definizione dell'entità del loro accumulo in alcuni organismi acquatici di largo consumo e la verifica della relativa distribuzione spaziale e temporale; sono state inoltre acquisite alcune informazioni preliminari sullo stato di contaminazione dei sedimenti lagunari.

I risultati delle analisi effettuate nell'arco di tre anni di attività, considerando soprattutto quelli relativi alle due specie di molluschi studiati (il mitilo e la vongola), indicano una situazione di diffusa contaminazione dell'ecosistema lagunare, condizione che raggiunge dei picchi di particolare gravità nelle aree adiacenti ai centri abitati di Venezia e Chioggia.

Il contenuto in organostannici misurato in queste zone, sia nel mitilo che nella vongola, equivale o supera i valori segnalati in varie zone del mondo e riportati in un'ampia raccolta bibliografica relativa a questi prodotti ad elevata tossicità; questi valori riguardano sia il contenuto in TBT che l'insieme dei composti butilici indagati.

Lo stato di contaminazione è molto diffuso ed il TARL (un indicatore di rischio sanitario che misura la concentrazione di organostannici pericolosa per il consumo umano e, nel nostro caso, il livello di organostannici presente nei prodotti della pesca e tollerabile per un consumatore medio) risulta superato in molte delle aree lagunari non immediatamente destinate a molluschicoltura.

Particolarmente grave risulta il fatto che i valori dei contenuti medi di organostannici sono nettamente cresciuti nei tre anni dell'indagine, nonostante i provvedimenti legislativi volti a limitare l'immissione nell'ambiente di tali sostanze inquinanti, entrati in vigore dal 1982 in poi.

Il monitoraggio stagionale effettuato in questa indagine ha permesso di verificare che i massimi valori di contaminanti negli organismi lagunari si riscontrano nel periodo tardo autunnale-invernale e non nel momento estivo, quando è massimo il traffico delle imbarcazioni in Laguna.

Il confronto tra la localizzazione delle attività cantieristiche distribuite nella laguna di Venezia, la quantità di prodotti antifouling da esse utilizzate e lo stato di contaminazione misurato, testimonia l'esistenza di un possibile stretto rapporto tra queste attività e la diffusione di queste sostanze nell'ambiente; il fatto che lo stato di

contaminazione sia massimo nei periodi tardo autunnali-invernali induce a ritenere che la presenza dei tossici butilici non dipenda tanto dal rilascio diretto dalle imbarcazioni, quanto dalle attività di rimessaggio e manutenzione degli scafi, che vengono solitamente effettuate in tale periodo.

Prospettive future

I risultati di questa indagine evidenziano che in alcune aree lagunari le concentrazioni di organostannici raggiungono livelli confrontabili e talvolta superiori a quelli più elevati riportati in letteratura.

In particolare, i valori riscontrati per le due specie di molluschi indagate, specie di rilevante importanza commerciale nell'economia lagunare, indicano che potrebbero esserci degli effetti negativi relativamente alle capacità produttive di questi organismi (in termini di tassi di accrescimento, di fertilità e di mortalità soprattutto allo stadio larvale). Resta il fatto che, comunque, gli organismi utilizzati fungono da indicatori dello stato generale di contaminazione della laguna, a sottolineare che possono esserci altre entità faunistiche, particolarmente sensibili e non considerate in questa ricerca, che possono subire gli effetti tossici dei composti organici dello stagno.

Tra le conseguenze negative conosciute e già studiate in ambiente naturale, vi è il fenomeno dell'“imposex” nelle popolazioni di gasteropodi marini; ciò comporta la sovrapposizione di caratteri maschili negli organismi di sesso femminile determinando delle forti limitazioni alle capacità riproduttive delle popolazioni colpite. Questo problema potrebbe di fatto aver già interessato la popolazione di murice lagunare (*Hexaplex trunculus*), il gasteropode volgarmente conosciuto come “garusolo”, dal momento che negli ultimi anni la sua presenza in laguna si è fortemente ridotta a partire da una situazione di relativa abbondanza; allo stato attuale i murici sono ancora ben presenti solo nelle zone litorali o sulle dighe esterne all'ambiente lagunare. Verificato lo stato di contaminazione della laguna di Venezia e tenendo conto delle sopra descritte ipotesi di origine degli organostannici, si ritiene molto importante coinvolgere il Magistrato alle Acque di Venezia, avente competenza in materia di vigilanza e controllo sugli scarichi idrici nelle acque lagunari, in modo da programmare una significativa attività di vigilanza sui cantieri, sul recupero e corretto smaltimento dei residui delle attività di manutenzione e rimessaggio delle imbarcazioni. Inoltre è necessario, finito il presente studio, proseguire l'attività di monitoraggio dello stato della qualità delle acque di transizione della laguna di

Venezia, anche ai sensi del D.Lgs. 152/99 e del più recente decreto n. 367/03, almeno nelle stazioni individuate dal presente studio.

APPENDICE

ATTIVITA' CANTIERISTICA NELLA LAGUNA DI VENEZIA (27)

Nel 2001 sono stati effettuati da ARPAV un censimento ed una mappatura delle attività cantieristiche interessate all'utilizzo delle vernici antivegetative contenenti composti organostannici, nell'ambito della Laguna di Venezia.

Questo studio ha consentito di conoscere la quantità e la qualità dei prodotti utilizzati nell'attività cantieristica, le modalità d'uso e i sistemi con cui vengono effettuati gli interventi di manutenzione per le imbarcazioni nei cantieri navali attivi nell'area lagunare.

Come descritto nel primo capitolo, le vernici antivegetative sono studiate per rilasciare nell'ambiente, in maniera continuativa, piccole quantità di biocida, evitando così il formarsi di incrostazioni di origine biologica che comprometterebbero la idrodinamicità dello scafo.

Oltre a questa modalità che possiamo definire *naturale*, durante la manutenzione degli scafi è plausibile che vengano rilasciate, in maniera accidentale, altre modeste quantità di vernici antivegetative.

Prima di applicare i vari strati di vernice, operazione che deve avvenire con lo scafo fuori dall'acqua, è necessario infatti preparare la superficie da trattare. Diversi sono i metodi impiegati a seconda del tipo e dimensione dello scafo (idropulizia ad alta pressione, sabbiatura e carteggiatura con carte abrasive a varia granulometria); tutti comportano la produzione di residui, contenenti il biocida, che finiscono inevitabilmente in acqua, costituendo una fonte certa di inquinamento.

Per poter disporre anche dei dati sulla dislocazione geografica della realtà cantieristica nella provincia di Venezia, è stata effettuata la georeferenziazione delle ditte disponibili a rispondere ad un questionario, utilizzando un ricevitore GPS Garmin 12. I dati sono stati ottenuti in coordinate geografiche riferite al meridiano di Greenwich. (Figura 2 A).

Con il censimento sono state "individuate" 90 ditte di cui 53 hanno dichiarato di utilizzare vernici antivegetative mentre 37 hanno affermato di non far uso di questo tipo di vernice. Queste ultime sono cantieri che svolgono attività di rimessaggio invernale dei natanti o artigiani che svolgono la propria attività presso le varie darsene o porticcioli per imbarcazioni da diporto.

Da una prima analisi è possibile affermare che le maggiori concentrazioni di attività cantieristiche sono dislocate presso il centro storico di Venezia, presso la zona di Chioggia e presso la zona di S. Giuliano, in terraferma. Osservando la distribuzione geografica le ditte che hanno dichiarato di utilizzare le vernici antivegetative si collocano in tre zone principali: Venezia centro storico (zona dell'Arsenale-S. Giuseppe di castello, nella zona della Giudeca e a Murano-Sacca Serenella), Chioggia (centro storico, e sull'isola di Pellestrina) e Mestre-San Giuliano.

Di tutte le ditte che hanno dichiarato di utilizzare vernici antivegetative 38 hanno dichiarato di non operare su imbarcazioni con lunghezza fuori tutto maggiore di 25 metri, mentre 15 ditte hanno dichiarato di lavorare su imbarcazioni con lunghezza fuori tutto maggiore di 25 metri.

Di tutte le ditte che hanno dichiarato di utilizzare vernici antivegetative, 27 ne utilizzano in media meno di 100 litri all'anno, 8 ne utilizzano tra 101 e 200 litri all'anno, 6 ne utilizzano tra 201 e 300 litri all'anno, 3 ne utilizzano tra 301 e 400 litri all'anno, 2 ne utilizzano tra 401 e 500 litri all'anno, infine 7 ne utilizzano più di 500 litri all'anno.

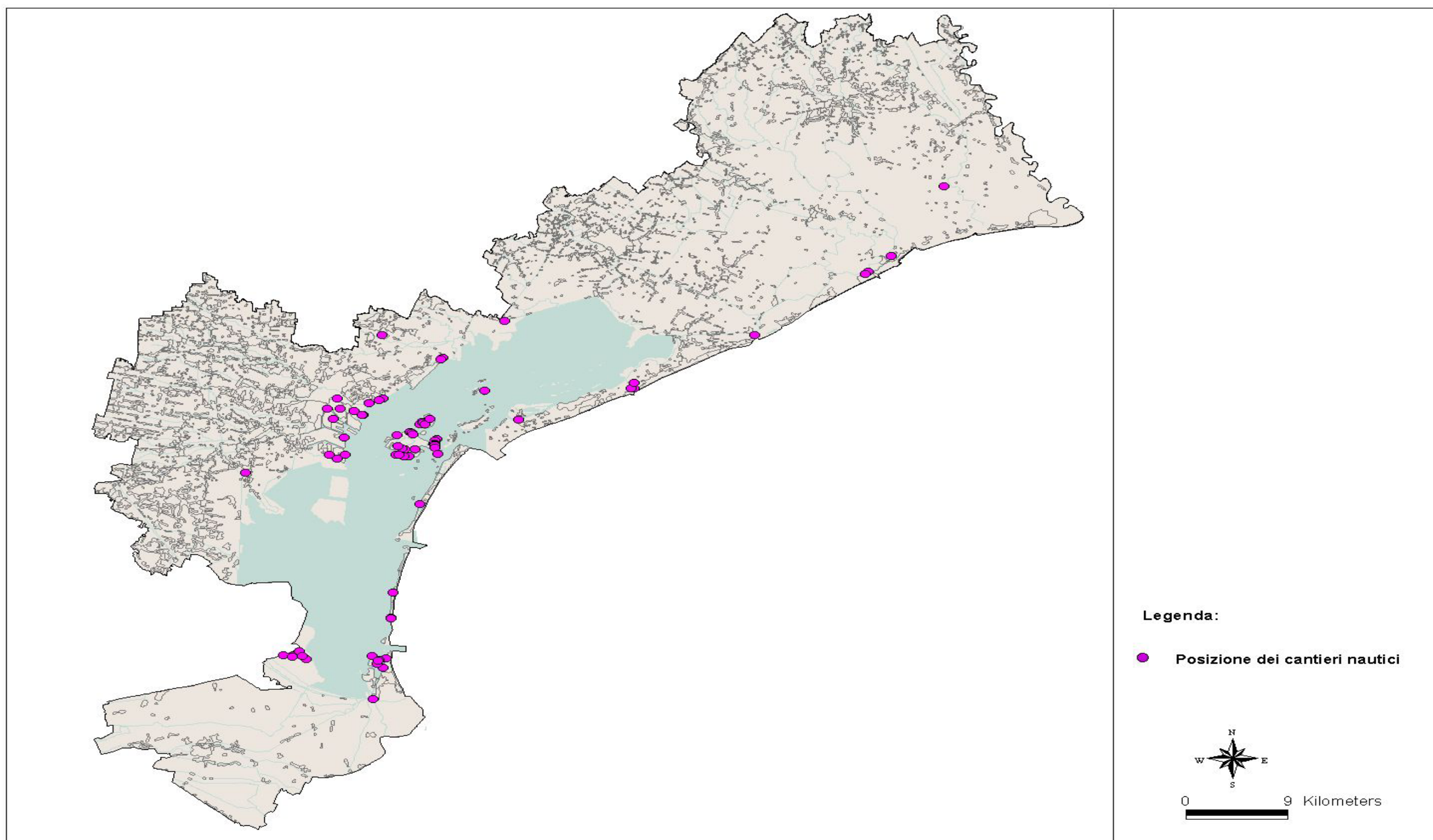


Figura 2 A: Mappa dei cantieri nautici censiti nel 2001.

BIBLIOGRAFIA

1. Laughlin R. B. e Lindeno (1985), Fate and effect of organotin compounds, *Ambio*, 14, 88-94
2. Fent K. (1986), Ecotoxicology of organotin compound, *Critical Reviews in toxicology*, 26 (1), 1-117
3. Maguire R. J. (1991), Acquatic environmental aspects of pesticidal organotin compounds, *Water Polt. Res. J. Can.*, 26,243
4. Evans C. J. (1974), Developments in the organotin industry. 2. Diorganotin compounds, *Tin and its uses*, 101, 12-15
5. Bressa G., Cima L. (1985), Lo stagno e i suoi composti organici (parte I), *Ambiente risorse e salute*, 46, 45-47
6. Barnes J. M., Magos L. (1986), Toxicology of organometallic compounds, *Organomet. Chem. Rev.*, 3, 137-150
7. Thomson J.A.J. Sheffer M.G. Pierce R.C., Chau Y.K., Cooney J.J., Cullen W.R., Maguire R.J. (1985), Organotin compounds in the acquatic environment: scientific criteria for assessing their effects on environmental quality, n° 22494, National Research Council of Canada (NRCC), Ottawa, 284 pp
8. Luijten J.G.A. (1972), Application and biocidal effects of organotin compounds, *In: organotin compounds* vol 3, 931-974
9. Smith P.J. and Smith L. (1975), organotin compounds and application, *Chem. In Brit.*, 11, 208-212
10. The pesticide manual. A Word Compendium. C Tomlin (ed) 10a ed, Londra: Cropro Protection Publications, 1996
11. ISTAT (1990), Statistiche dell'agricoltura, zootecnia e mezzi di produzione relative all'anno 1987, *Annuario n. 35*, 418
12. Bennet R.F., (1986), Industrial manufacture and application of TBT compounds, *In : TBT: case study of an environmental contaminant*, Cambridge environmental chemistry series cap. 2, n.8, pag 21
13. Davies A. G. e Smith P.J. (1982), Tin, *In: Comprehensive organometallic chemistry. The Synthesis, Reaction and Strucures of Organometallic Compounds*; Wilkinson G. (ed), New York, Pergamon Press, vol 2 pag 19.
14. Puddu A. (1987), Tributyltin Technical Support Document, U.S. Environmental Protection Agency, Washingtgon, D.C.

15. Evans C.J., Hill R. (1983), Organotin-based antifouling system, *Rev. Si Ge Sn Pb Compunds*, 57-125
16. Nichols J.A. (1998), Antifouling paints: use on boats in San Diego Bay and way to minimize adverse impact, *Environmental Managment*, 12, 243-247
17. Azieu C. (1986) The detrimental effects on oyster culture in France-Evolution since antifouling paint regulation, In: *Proceedings of the Organotin Symposium of the Oceans 86 Conference*, pp. 1130-1134.
18. Bock R. (1981) Triphenyltin compounds and their degradation products, *Res. Rev.*, 79, 1-292
19. Alzieu cl. L'étain et les organoetains en milieu merin: Biogeochimie et Ecotoxicologie. *Rapports scient. et tech. de l'IFREMER*, 1989;17:1-93
20. Rexrode M. (1987), Ecotoxicity of tributyltin, In: *Proceedings of the Oceans Symposium*, Halifax, 28 settembre – 1 ottobre 1987, 1443-1455
21. M. G. Ikononou et al. (2002) *Gas chromatography high resolution mass spectrometry based method for simultaneous determination of nine organotin compounds in water, sediment and tissue* *Journal of Chromatography A.*, 975, 319-333.
22. Rapporto ARPAV *Studio dell'accumulo di composti organostannici nell'ecosistema lagunare di Venezia – Rapporto intermedio relativo al I anno di indagine*, dicembre 2000
23. Valkirs A. O., Seligman P. F. and Lee R. F. (1986), *Butyltin partitioning in marine waters and sediments*. OCEAN'S Conference Proceedings. Organotin Symposium, 4, 1165-2270, Washington, 23-25 settembre.
24. Penninks A. H., (1993), *The evaluation of data-derived safety factors for bis (tri-n-butyl)tin oxide*, *Food Addit. Contam.*, 10, 351-361.
25. A. C. Belfroid, M. Purperhart and F. Ariese, (2000), *Organotin level in Seafood*, *Marine Pollution Bulletin*, vol 40, n° 3, 226-232.
26. Da Villa G. (1997), *Inquinamento da composti organostannici in Mytilus Galloprovincialis della Laguna di Venezia*, Tesi di laurea
27. Cabras E. et al. (2001) *Censimento e mappatura di dettaglio delle attività cantieristiche interessate, nell'ambito della Laguna di Venezia, dall'utilizzo di vernici antivegetative contenenti tributylstagno* Rapporto di attività ARPAV DAP di Venezia
28. T.M. Nemanic et al. *Organotin compounds in the marine environment of the bay of Piran, Northern adriatic sea* *J. Environ. Monit.*, 2002, 4, 426-430).

29. State of North Carolina, January 1985, *Administrative Code Section 15 NCAC 2B 10100 e 15 NCAC .0200*, Environmental Managment Commission, Raleigh NC USA
30. Stab J. A., Cofino W. P., Van Hattum B., Brinkman U. A. (1983), *Comparison of gas chromatography.-mass spectrometric detection and gas chromatography atomic emission detection for the detremination of organotin compounds in the environment*, Fresenius J. Anal. Chem. , 347, 247-255
31. Ferri T., Cardarelli E., Petronio B. M. (1989), *Determination of tin and triorganotin in sea water by graphite-furnace atomic-absorption spectrophotometric*, Talanta, 36, 513-517
32. Szupunar-Lobinska J., Ceulemans M., Lobinski R., Adams F. C. (1983), *Flow-injection samples preparation for organotin analysis of water by capillary gas chromatography-microwaw induced plasma atomic spectrometry*, Anal. Chim. Acta, 278, 99-113
33. Morabito R. (1995) *Speciation of organotin in environmental matrices*, Microchemical Journal, 51, 198-206
34. Suzuki T. et al. (1992) J. Agric. Food Chem., 40, 1437
35. Suzuki T. et al. (1994) J. Agric. Food Chem., 42, 216
36. Ashby J., Clark S., Craig P. J. (1988) *The analysis for organotin compounds in environmental matrices*, J. Anal. Spectrom. (1988), 3, 735-737.
37. Gallina A., et al., (2000) *Simple and effecive gas chromatographic mass spectrometric procedure for the speciation analysis of organotin compounds in specimens of marine mussels. An evaluation of the organotin pollution of the Lagoon of Venice*. Rapid Commun. Mass Spectrom. 14, 373-378
38. Quevauviller P., Donard O.F.X. (1991) , *Organotin stability during storage of marine waters and sediment*, Fresenius J. Anal. Chem. , 339, 6-14.
39. Nygren O. (1993), *Determination of occupational exposure to organotin compounds after multivariate optimization of a liquid chromatography flame atomic absorption spectrometry system*, Spectrochim. Acta, 48 B, 997-983.
40. Martin-Landa I., Pablos F., Marr I. L. (1991) *Determination of organotin in fish and sediments by gas chromatography with FPD*, Appl. Organomet. Chem., 5, 339-405
41. Hungeford J. M., et al. (1990) *Determination of tributyltin in oysters by reaction of hydride derivates*, Talanta, 37, 975-979.

42. Lespes G.(1995) *Determination des organoetains par injection directe sous forme d'halogenures et chromatographie gazeuse*, Analusis, 23, 382-388.
43. Stewart C., Thompson J. A. J. (1994), Mar. Pollut. Bull., 28, 601.
44. Dirkx W. M. R. , Lobinski R., Adams F. C. (1993), Anal. Sci., 9, 273.
45. De la Calle-Guntinas M. B., et al., (1997) *Comparison of derivatization Method for the dtermination of butil- and phenil- tin compounds in mussels by gaschromatography*, Appl. Organomet. Chem., 11, 693-702
46. R. Morabito et al., (1995) *Speciation of organotin compounds in environmental samples by GC-MS*, Quality Assurance for Environmental Analysis cap.17°, 435-464 Elsevier Science.
47. Morcillo Y., Borghi V., Porte C. (1997) *Survey of organotin compounds in the western Mediterranean using molluscs and fish as sentinel organisms* Arch. Environ. Contam. Toxicol. 32, 198-203
48. Jingfeng Feng (2000) University of Minnesota
http://umbbd.ahc.umn.edu/mek_image_map.html
49. R. Cossu, E. De Fraja Frangipane, (1986-1987), Stato delle conoscenze sull'inquinamento della Laguna di Venezia.
50. Lee R. F., (1991) *Metabolism of Tributyltin by marine animals and possible linkages to effects* Marine Environ. Res.