



Università
Ca'Foscari
Venezia

Scuola Dottorale di Ateneo

Graduate School

Dottorato di ricerca

in Scienze Ambientali

Ciclo XXVI

Anno di discussione 2013

Metalli pesanti e particolato: un nuovo approccio alla stima dei carichi di tali inquinanti nella laguna di Venezia.

SETTORE SCIENTIFICO DISCIPLINARE DI AFFERENZA: CHIM/12

Tesi di Dottorato di Doriana Visentin

matricola 955846

Coordinatore del Dottorato

Tutore del Dottorando

Prof. Gabriele Capodaglio

Prof. Bruno Pavoni

INDICE GENERALE

CAPITOLO 1: INTRODUZIONE	1
La laguna di Venezia	1
Il sistema Bacino Scolante (BSL)-Laguna-Mare	2
Normativa ambientale in materia di acque	5
Il ruolo dei sedimenti nel trasporto degli elementi in traccia	6
Fonti antropiche dei metalli pesanti e problemi legati alla loro tossicità	10
CAPITOLO 2: SCOPO DELLA TESI	15
CAPITOLO 3: MATERIALI E METODI	17
Premessa	17
La rete di monitoraggio	18
Campionamento	27
Campionamento periodico	27
Campionamento automatico	28
Metodi analitici	29
Analisi in continuo	29
Analisi realizzate in laboratorio	30
La determinazione degli inquinanti mediante ICP-MS	30
Principio della tecnica	30
Componenti della strumentazione	31
Il metodo ISO 17294	35
La determinazione dei solidi sospesi nelle acque (SSM)	37
CAPITOLO 4: RISULTATI E DISCUSSIONE	38
La valutazione dei carichi	38
Valutazione del ruolo del particolato nel trasporto di inquinanti inorganici	45
Monografie delle sei aste individuate	51
Fiume Brenta	51
Fiume Tergola	59
Canale dei Cuori e Morto	62
Fiumicello Fiumazzo	69
Fiume Lusore	76
Fiume Dese	83
Fiume Zero	91
Fiume Marzenego Osellino	93
CAPITOLO 5: CONCLUSIONI	101
Analisi differenziata per asta	113
Fiume Brenta	113
Canale dei Cuori e Morto	114
Fiumicello Fiumazzo	115
Fiume Lusore	115

Fiume Dese
Fiume Marzenego

116
117

Appendice I
Appendice II
Appendice III
Appendice IV
Appendice V
Appendice VI

Bibliografia

Ad Maiora Semper



dreamstime



dreamstime



CAPITOLO 1: - INTRODUZIONE

La laguna di Venezia

La laguna di Venezia, con i suoi 50.000 ettari di estensione, è la più grande e la più importante del nostro Paese. La sua dinamica è il frutto di una molteplicità di fattori, naturali e antropici: l'abbassamento del suolo, naturale e indotto, le oscillazioni del livello del mare, di lungo e medio periodo, l'apporto di sedimenti fluviali, la dinamica delle acque lungo la costa.

L'uomo ha sempre cercato di dominare questi fattori nella prospettiva di rendere il bacino lagunare compatibile con varie attività: la pesca, la navigazione, la difesa militare, lo scambio delle merci, i trasporti e, nell'ultimo secolo, anche la produzione industriale.

Poderosi furono gli interventi della Serenissima per allontanare dal bacino lagunare le foci dei grandi fiumi (Piave, Brenta, Sile e Po) e per difendere il cordone litoraneo dalla forza erosiva del mare attraverso la costruzione dei cosiddetti "murazzi", imponenti opere di rinforzo longitudinale in massi lapidei presso l'isola di Pellestrina e il litorale di Sottomarina. Non meno importanti furono gli interventi del XX secolo: la zona industriale di Porto Marghera, l'aeroporto Marco Polo, lo sviluppo del porto commerciale, la sistemazione delle bocche portuali e il dragaggio dei grandi canali lagunari per adattare la laguna al transito del naviglio di maggiore pescaggio (Magistrato alle acque, Ufficio di piano, 2008).

Numerosi e complessi sono, oggi, i fattori di criticità del bacino lagunare; in questa tesi si è limitata l'attenzione all'apporto in laguna di inquinanti inorganici e solidi sospesi da parte del bacino scolante, il principale tra i responsabili del carico di sostanze di tale tipo nel bacino lagunare; è noto infatti che l'acqua dolce proveniente dai fiumi e dagli scarichi industriali e civili sia generalmente considerata tra le principali fonti di inquinanti per la zona costiera (Zonta e al. 2005).

La scelta è stata dettata al fine di limitare il campo di ricerca, che poteva risultare dispersivo, vista la complessità di elementi che governano il delicato ecosistema lagunare (Strumenti del Magistrato alle acque di Venezia, 2010), nonché per porre l'attenzione sui solidi in sospensione. Tale carico di materiale sospeso infatti, oltre a partecipare al delicato degrado morfologico causato dal bilancio negativo di sedimento scambiato tra laguna e mare (De Nat e al. 2010), è responsabile, in parte, del trasporto dei metalli (e metalloidi) pesanti in laguna come si osserva per altri fiumi e bacini studiati nella letteratura internazionale (Collavini e al. 2005; Windom e al. 1991; Allen e al. 2000; Bibby e al. 2005; Characklis e al. 1997; Gibbs 1977; Neal e al. 1997; Pettine e al. 1994; Webster e al. 2000).

Il sistema Bacino Scolante (BSL) - Laguna – Mare

Il sistema che comprende la laguna di Venezia si compone di altri due principali compartimenti adiacenti: il Bacino Scolante (territorio la cui rete idrica superficiale scarica in laguna) ed il mare Adriatico.

Questi ultimi scambiano con la laguna energia, masse d'acqua, e con esse sostanze, attraverso interfacce (foci dei fiumi e bocche di porto) ben identificabili.

Il compartimento laguna scambia inoltre energia, masse d'acqua ed inquinanti anche con l'atmosfera attraverso l'interfaccia aria-acqua così come altri bacini (si veda ad esempio Wong e al., 2002), e con il sedimento (Zonta e al. 1994).

In modo approssimato si può immaginare che il Bacino Scolante versi nella laguna gli inquinanti e che il mare, il flusso e riflusso della marea, contribuisca a diluirli ed asportarli.

Il tutto avviene in un corpo idrico lagunare caratterizzato morfologicamente da ambienti diversi (canali, specchi d'acqua, barene, terre emerse) e biologicamente attivo. Il

contatto e la diluizione delle sostanze inquinanti con le acque marine non è quindi solamente dovuto a processi fisici di trasporto e diffusione, ma anche a processi chimici e biologici, che utilizzano le sostanze versate dal Bacino Scolante e quelle immagazzinate nei sedimenti del comparto lagunare (Regione Veneto, Piano direttore 2000).

Oltre ai territori dei bacini idrografici tributari dei corsi d'acqua superficiali sfocianti in laguna, rientrano nel Bacino Scolante anche le zone di origine delle acque di risorgiva che alimentano i corsi d'acqua più settentrionali.

Il territorio del Bacino Scolante si estende su di una superficie di circa 2000 km² delimitata a sud dal canale Gorzone, corso d'acqua che segue più o meno parallelamente la sponda sinistra del fiume Adige per lunga parte del tratto terminale di quest'ultimo, ad ovest dalla linea dei Colli Euganei e delle Prealpi Asolane, e a nord dal fiume Sile. Il sottobacino del Vela, situato a nord del Sile, costituisce un'appendice settentrionale del Bacino. Quest'ultimo territorio drena nella laguna di Venezia tramite alcuni corpi idrici che confluiscono, pochi chilometri prima della laguna di Venezia, nel canale della Vela senza ricevere nel loro percorso ulteriori contributi d'acqua dagli altri canali circostanti.

Le acque meteoriche afferenti al bacino suddetto, unitamente a quelle di risorgiva sgorganti approssimativamente lungo la linea Cittadella - Castelfranco Veneto pervengono alla laguna attraverso una complessa rete costituita da alcuni corsi d'acqua naturali (Dese, Zero, Marzenego-Osellino, Lusore, Muson Vecchio, Tergola), da alvei e canali a deflusso controllato artificialmente (Naviglio Brenta, Canale di Mirano, Taglio Novissimo) e da una fitta trama di collettori di bonifica minori gestiti da consorzi che assicurano il drenaggio dell'area.

Il volume di acqua medio annuo recapitato in Laguna dai corsi d'acqua del Bacino Scolante è approssimativamente di 1.000.000.000 m³.

Nella *Tabella 1* sono indicate sinteticamente alcune caratteristiche del territorio del bacino scolante della laguna di Venezia (ARPA Veneto, Il bacino scolante, 2012):

Tabella 1: Caratteristiche del territorio del bacino scolante.

Il Bacino scolante in cifre	
Superficie complessiva del Bacino scolante (km ²)	2.038
Superficie Area di Ricarica (km ²)	86
Numero di comuni interessati	108
Abitanti Bacino scolante (derivato da dati ISTAT, 2001)	1.019.000
Corpi idrici più significativi a deflusso naturale	Dese, Zero, Marzenego-Osellino, Lusore, Muson Vecchio, Tergola
Corpi idrici più significativi a deflusso controllato artificialmente	Naviglio Brenta, Cuori

Si riporta di seguito la cartina (*Figura 1*) recante i principali bacini idrografici scolanti nella laguna di Venezia (Thetis, 1998).

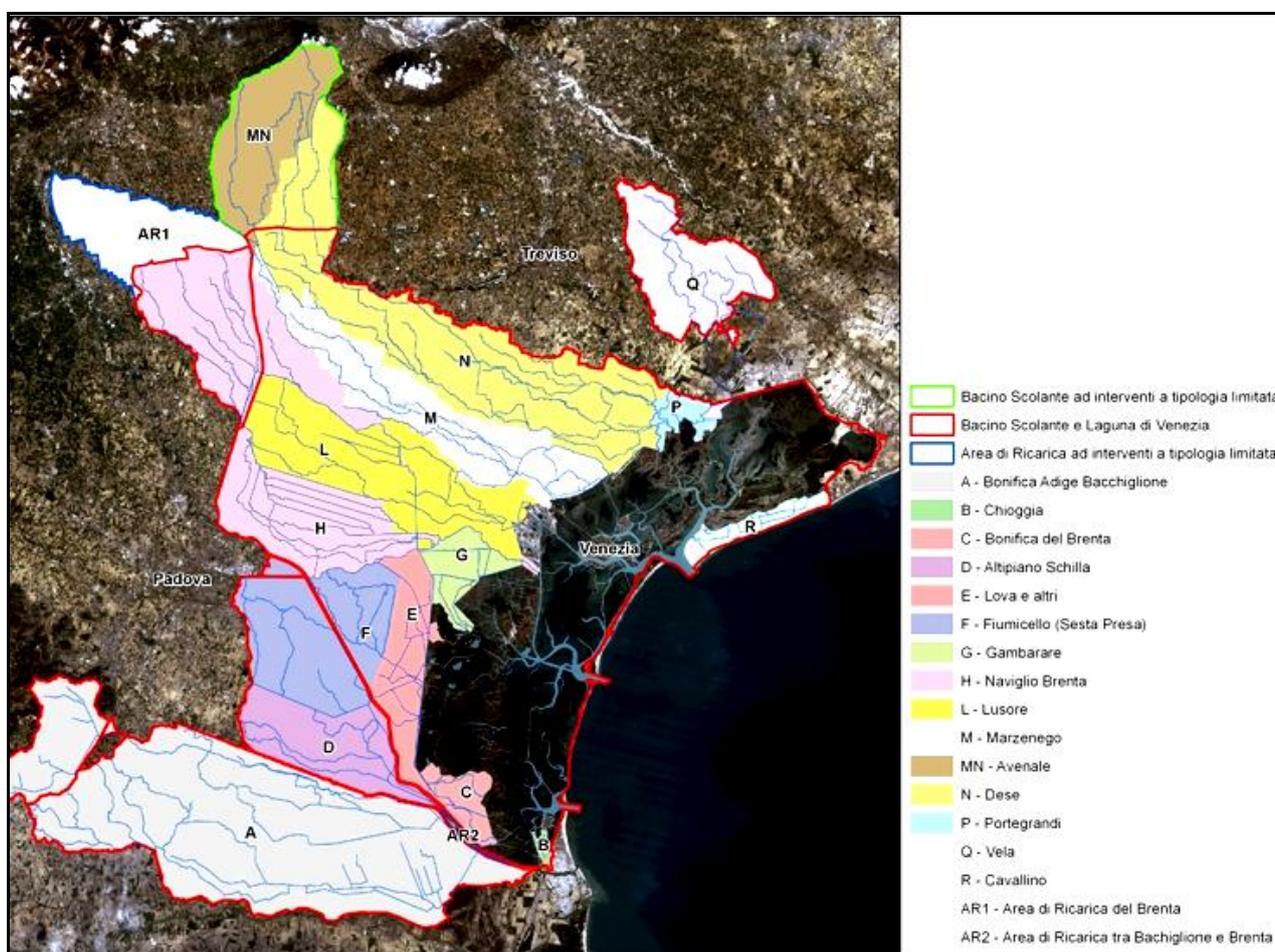


Fig. 1. Principali bacini idrografici scolanti nella laguna di Venezia.

Normativa ambientale in materia di acque

Lo studio della normativa ambientale in materia di acque si rende necessario sia per comprendere la struttura della rete di campionamento dalla quale si sono attinti i dati, sia per fare propria la terminologia ed i riferimenti presenti all'interno dei documenti pubblici inerenti la laguna.

La pluralità di usi che l'acqua soddisfa non è mai stata considerata in maniera omogenea dall'ordinamento giuridico italiano, tanto che si può affermare che l'insieme delle norme giuridiche in materia soffrono di una sorta di "entropia ordinamentale" (R. Bin, 2011). Allo scopo di rendere più comprensibile la normativa italiana in materia di risorse idriche si rende necessario esplicitarne brevemente la sua evoluzione.

La prima norma rilevante in materia di acque fu il Regio Decreto 11 dicembre 1933 che genericamente indicò la natura pubblica delle acque indicando anche norme per renderne più agevole lo sfruttamento (Gazzetta Ufficiale 08/01/1934, n.5).

Dopo un lungo silenzio normativo si passa alla Legge n. 319 del 1976 "Tutela delle acque dall'inquinamento", meglio nota come "Legge Merli" (Gazzetta Ufficiale 10/05/1976, n.319). Tale legge era mirata a contrastare gli effetti più gravi causati dalle attività industriali, e dimostrò finalmente a livello legislativo la presa di coscienza del governo italiano nei confronti del danno ambientale causato da alcuni tipi di industria. I dettami della L. 319/76 vennero fatti propri da ogni regione dando vita ai Piani Regionali di Risanamento Ambientale (PRRA), recanti norme in materia di protezione ambientale.

La legge n. 319/76 è stata abrogata grazie all'entrata in vigore del D.Lgs. 152/99 unito al D.Lgs. 258/00 (ultimo aggiornamento, Gazzetta Ufficiale 20/10/2000, n.172); tali norme spostano l'attenzione dallo scarico (elemento cardine della L. 319/76) alla qualità del corpo idrico ricettore. Si tratta in realtà di un approccio combinato che tiene

conto sia dei limiti allo scarico, ma anche della qualità del corpo idrico che lo riceve. A livello regionale tali nuove norme hanno dato vita al Piano di Tutela.

Con il Decreto Legislativo n. 152 del 3 aprile del 2006 nasce quello che ai più è noto come “Testo Unico Ambientale” (Gazzetta Ufficiale 14/04/2006, n.88); tale decreto riunisce la quasi totalità della normativa ambientale. In materia di risorse idriche ricalca abrogando il D.Lgs. 152/99 e recepisce la Direttiva Europea 2000/60/CE (DQA Direttiva Quadro sulle Acque). Il testo unico disciplina tutte le tipologie di acque: interne, superficiali, sotterranee, di transizione e marino costiere.

Il decreto legislativo 3 aprile del 2006 n. 152 recante norme in materia ambientale, unito al Decreto ministeriale n. 56 del 2009 recante i “Criteri tecnici per il monitoraggio dei corpi idrici e l'identificazione delle condizioni di riferimento per la modifica delle norme tecniche del decreto 3 aprile 2006 n. 152” e alle Leggi Speciali per Venezia, hanno reso necessaria l'esistenza di una rete di campionamento sul bacino scolante della laguna.

La rete di monitoraggio è di proprietà di A.R.P.A. Veneto e Consorzio Venezia Nuova, con i quali ho collaborato per aver accesso ai dati necessari al mio lavoro di ricerca.

Il ruolo dei sedimenti nel trasporto degli elementi in traccia

Si definiscono elementi in traccia i metalli pesanti, ad esclusione di Fe e Al, presenti in suoli, sedimenti e rocce in concentrazioni di parti per milione o per miliardo (ppm, ppb). Generalmente vengono considerati metalli pesanti Ag, Ba, Cd, Co, Cr, Mn, Hg, Mo, Ni, Pb, Cu, Sn, Tl, Ti, V, Zn ed alcuni metalloidi, con proprietà simili a quelle dei metalli pesanti, quali As, Sb Bi e Se (Salomon e Forstner, 1984).

Nei sedimenti sono presenti sia metalli in tracce che metalli che costituiscono fasi solide ben definite. I sedimenti fini consistono prevalentemente di minerali argillosi, materia organica, ossidi ed idrossidi di Fe e Mn e particelle fini di quarzo, carbonati e feldspati.

Hanno caratteristiche simili a quelle che ci si aspetta da un detrito residuale ma possono anche adsorbire metalli (De Vivo e al. 2004). I minerali argillosi e gli ossidi/idrossidi di ferro e manganese (amorfi e cristallini), sono le fasi più reattive nell'ambiente acquoso per quanto riguarda l'adsorbimento di ioni metallici e complessi anionici a causa della loro carica superficiale (De Vivo e al., 2004). L'adsorbimento è un processo che facilita l'accumulo riducendo sensibilmente la mobilità degli elementi adsorbiti; un forte arricchimento in metalli pesanti da parte di sedimenti argillosi e della materia colloidale si registra nei sedimenti in sospensione, nei sedimenti depositati e di conseguenza nelle rocce e nei minerali derivanti dallo loro litificazione, quali argilliti e ossidi di manganese (De Vivo e al. 2004). I metalli in tracce rivestono una particolare importanza per quanto riguarda l'impatto ambientale e questo ha spinto i ricercatori a studiare e chiarire in che modo il sedimento possa legare ed eventualmente rilasciare i suddetti metalli. La superficie di queste particelle contiene infatti gruppi funzionali che possono reagire con ioni idrogeno, ioni metallici e ioni ossidrilici. Questo influenza la concentrazione residua e la speciazione dei metalli in acqua.

I meccanismi di interazione tra uno ione in soluzione ed il sedimento solido possono essere così schematizzati:

- equilibri di ripartizione degli elementi tra solido e liquido che comprendono reazioni di complessazione con leganti organici ed inorganici;
- precipitazioni e dissoluzioni;
- adsorbimenti e desorbimenti;
- scambi ionici;

In definitiva il solido è in grado di legare uno ione metallico sottraendolo alla fase acquosa, ma è in grado, se variano le condizioni chimico-fisiche dell'interfaccia, di rilasciare gli ioni accumulati trasformandosi in sorgente di sostanze potenzialmente tossiche. Gli ioni metallici sono in grado infatti di introdursi, attraverso l'attività biologica,

nella catena alimentare ed esplicitare la loro tossicità disattivando alcuni enzimi. In particolare i metalli di transizione reagiscono con i gruppi ammino, immino e solfidrici delle proteine e possono competere con i metalli attivi dei metallo-enzimi compromettendone la funzione catalitica (Frieden 1985, Buffle 1988). Per determinare quanto un metallo presente nell'ecosistema possa venire a contatto con gli organismi viventi o danneggiarli, è necessario valutarne la bio-disponibilità, cioè la quantità di metallo che in determinate condizioni chimiche e fisiche può essere adsorbita e biotrasformata in forma attiva o tossica.

La ripartizione dello ione metallico tra solido e soluzione può essere influenzata da vari fattori (Luoma e al. 1983):

- dal tipo di metallo, in quanto i metalli hanno comportamenti differenti in base alla loro natura e alle loro caratteristiche chimico-fisiche e possono competere per gli stessi siti superficiali. Inoltre alcuni metalli hanno maggiore affinità per la parte organica del sedimento ed altri per la parte inorganica;
- dalla forma chimica del metallo in soluzione: ad esempio lo ione Cd forma complessi con il cloruro ed aumentando la salinità il cadmio complessato aumenta mentre le interazioni sul sedimento si indeboliscono (Davies-Colley, 1984);
- dal tipo di interazione: si possono avere interazioni elettrostatiche derivanti da reazione di scambio ionico che sono più deboli di legami covalenti tra lo ione metallico e gli atomi di coordinazione. Inoltre si possono verificare effetti sterici, legami idrogeno e ponti metallici (Buffle, 1988);
- dalla composizione del sedimento. In particolare varia la capacità complessante in base ai siti attivi del solido che sono più abbondanti nei solidi amorfi che in quelli cristallini (Buffle, 1988);
- dalla temperatura
- dal pH

- dal potenziale redox che a sua volta condiziona la composizione del sedimento; infatti in condizioni aerobiche predominano gli ossidi mentre in quelle anaerobiche predominano i solfuri.

A tale proposito si sottolinea come la differenza di potenziale che si genera in una reazione di ossidoriduzione sia comunemente definita forza elettromotrice e venga generalmente indicata con Eh, in quanto le misure dei potenziali vengono determinate per confronto con il potenziale dell'idrogeno. I diagrammi Eh-pH sono uno strumento fondamentale per la valutazione dei campi di stabilità dei minerali in equilibrio con le soluzioni acquose. La caratterizzazione degli ambienti sedimentari in termini di Eh e pH è stata definita per la prima volta da Garrels e Christ (1965) (Figura 2). In particolare è da osservare come in condizioni ossidanti si hanno valori positivi di Eh e valori basici di pH (F. Stoppa, 2005).

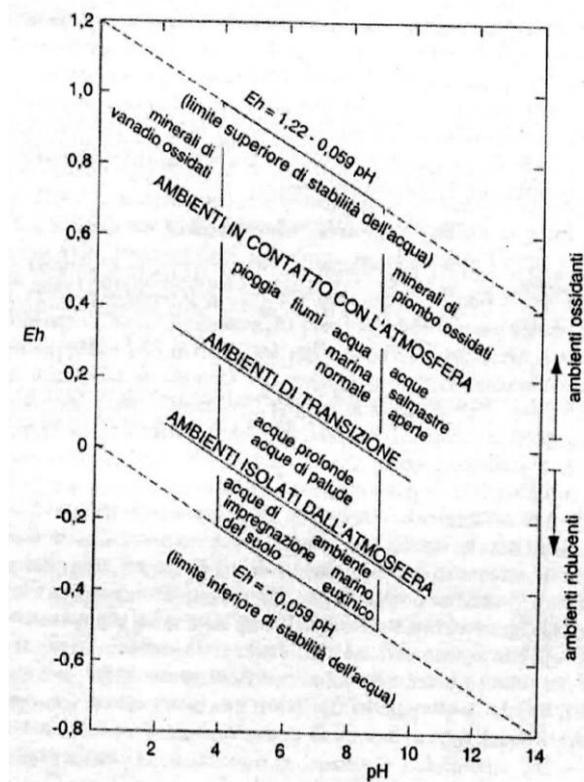


Fig 2. Caratterizzazione di ambienti naturali in termini di pH ed Eh. (Garrels e Christ, 1965)

Un altro tra i fattori più importanti che regolano il comportamento degli elementi in soluzione acquosa è il potenziale ionico, dato dal rapporto tra la carica dell'elemento ed il suo raggio ionico; tale valore rappresenta una misura della capacità di polarizzazione degli ioni. Cationi con basso potenziale ionico (<2.5 come K, Na, Li, Rb, Cs) danno origine a sali facilmente solubili, mentre quelli con potenziale ionico più alto (>2.5) danno origine a composti insolubili o pressoché tali (Fe, Zr, Mn, Al, Ti ecc.) (Figura 3). Gli elementi appartenenti al primo gruppo rimangono molto facilmente in soluzione e vengono definiti *elementi ad elevata mobilità*, mentre quelli appartenenti al secondo gruppo hanno la tendenza a precipitare, data la bassa solubilità dei loro idrossidi, e vengono definiti *elementi a bassa mobilità* (R. Ciolu, 2011).

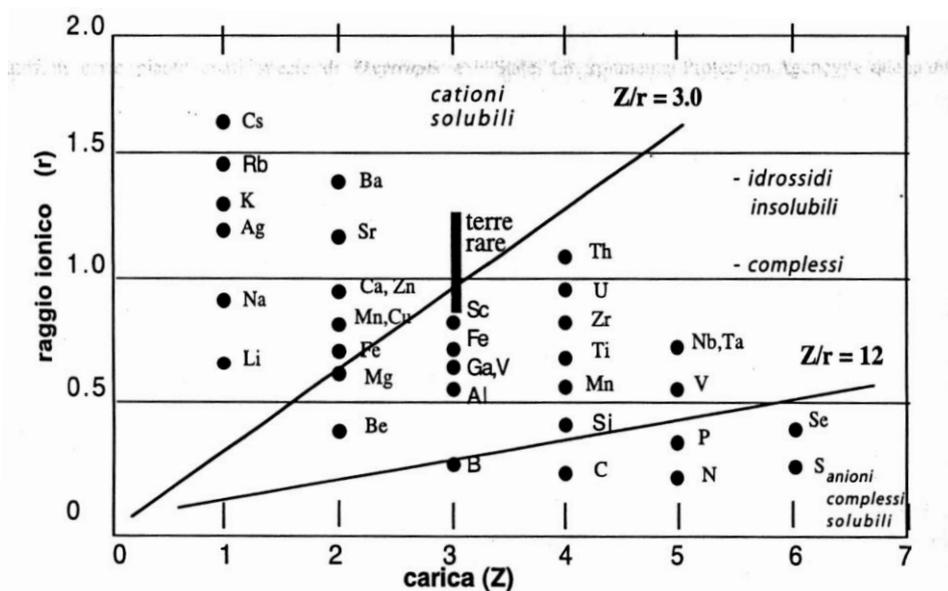


Fig. 3 Diagramma relativo ai valori di potenziale ionico degli elementi più importanti.

Il materiale sospeso nella colonna d'acqua presenta tipicamente una granulometria compresa tra gli 0.1 e i 200 micrometri (Bibby e al., 2005); materiale solido di tali dimensioni favorisce il fenomeno del *binding*, ovvero la capacità di tali particelle di adsorbire gli inquinanti inorganici (facendo da "scavenger") (Hart, 1982; Tessier e al. 1980; Horowitz e al., 1987).

In tal modo gli inquinanti inorganici (metalli e metalloidi) possono essere trasportati anche per distanze molto lunghe prima di essere depositati; a titolo di esempio una percentuale che va dal 40% al 92% del totale dei metalli trasportati dai fiumi negli Stati Uniti viaggia con il particolato (Windom e al. 1991).

Il particolato della laguna di Venezia (proveniente principalmente dal bacino scolante) è costituito per il 33% da sabbia, per il 46% da limo e per il 21% da argilla (Molinaroli e al. 2009); tale composizione gli conferisce un diametro medio di 22 micrometri idoneo a classificarlo come materiale solido in sospensione.

Tale particolato è costituito da sedimenti tendenzialmente ossici e poveri di solfuri; queste caratteristiche suggeriscono (visto quanto affermato in precedenza) che gli ioni dei metalli pesanti siano associati ad ossidi amorfi di ferro e manganese. Le acque di foce in cui si sono fatti i campionamenti presentano inoltre pH generalmente basico (dati A.R.P.A. Veneto), che favorisce il fenomeno del *binding*.

In questo lavoro di ricerca tale fenomeno si è valutato in prima analisi con il calcolo del coefficiente di ripartizione K_d (*trace metal phase partitioning*), di seguito riportato:

$$K_d = \frac{\text{Concentrazione dell'inquinante inorganico nel materiale in sospensione}}{\text{Concentrazione dell'inquinante in soluzione}}$$

Il valore di tale coefficiente viene abitualmente usato nella bibliografia internazionale (Lu e al. 2001; Muller e Siggs, 1990; Radovanovic e al. 1998; Bibby e al. 2005; Nguyen e al. 2003; Valenta e al. 1986; Baeyens e al. 1998) al fine di verificare quanto un inquinante tenda ad essere presente nel particolato (ovvero subisca il fenomeno del adsorbimento), oppure rimanga in soluzione e quindi biodisponibile. Più alto è il valore del K_d e più l'inquinante risulta "particolato" e viceversa.

Il fenomeno di adsorbimento di inquinanti inorganici nel materiale in sospensione si è anche valutato effettuando uno studio di correlazione mediante l'utilizzo di matrici.

In primo luogo si sono valutate le correlazioni tra i K_d dei vari inquinanti, al fine di individuare fenomeni analoghi di *binding*; si è poi effettuato uno studio di correlazione sugli inquinanti in soluzione e sugli inquinanti particellati, uniti inoltre a dati di portata e torbidità così come suggerito dalla letteratura (Nguyen e al. 2005; Munksgaard e al. 2001; Apte e al. 1998; Jain e al. 2001; Houba e al.1983).

Tali studi di correlazione si sono effettuati per l'intero bacino scolante e per ogni asta di fiume.

Fonti antropiche dei metalli pesanti e problemi legati allo loro tossicità.

La presenza dei metalli pesanti nell'ambiente marino e fluviale, nel suolo e nei sedimenti non costituisce una novità, trattandosi di sostanze pur sempre rinvenibili in natura per alterazione delle rocce. Da diversi decenni però, la loro concentrazione e la loro progressiva dispersione nell'ambiente è aumentata notevolmente, soprattutto in alcune aree in corrispondenza di grandi agglomerati urbani e insediamenti industriali. Le più importanti fonti di d'immissione (*Figura 4*) dei metalli pesanti nell'ambiente marino sono gli sversamenti fluviali, depositi atmosferici ed apporti della geosfera (per esempio attraverso meccanismi di erosione).

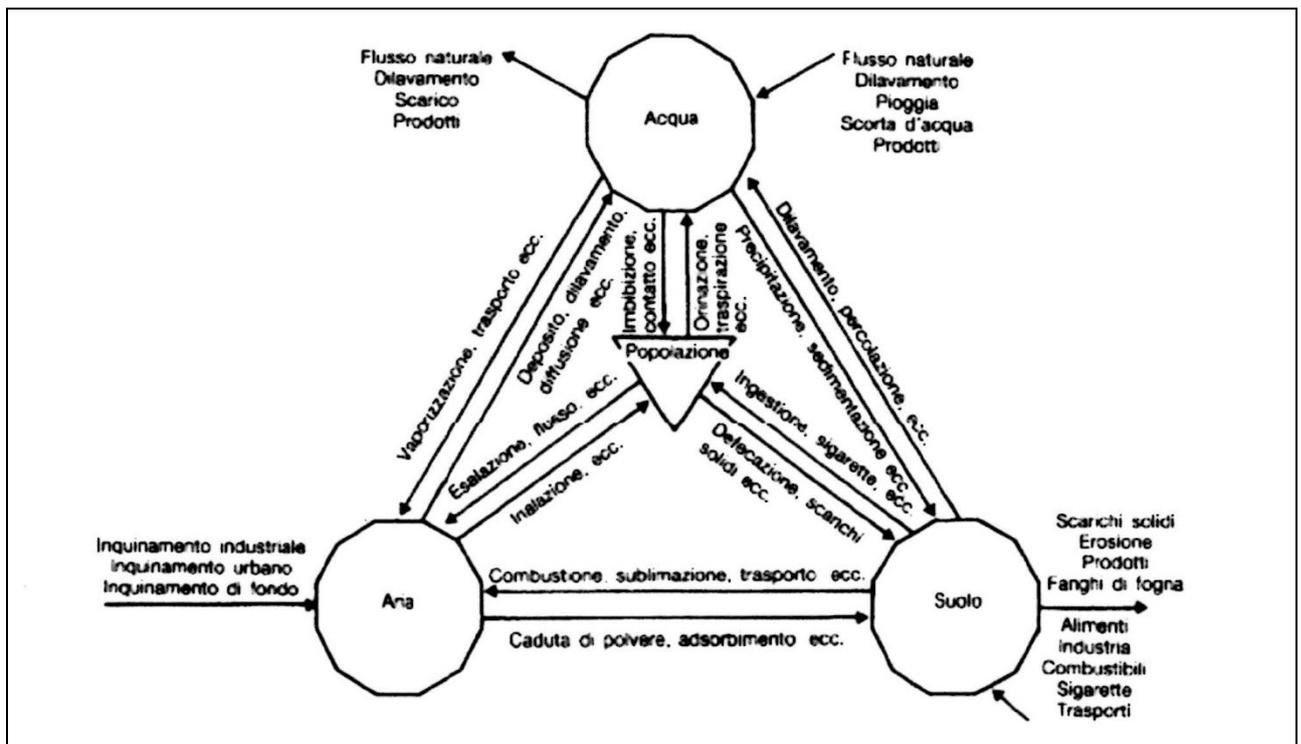


Fig. 4 Flusso dei metalli nell'ambiente (da Floccia e al. 2003)

Da molte migliaia di anni l'uomo ha innescato un bisogno via via crescente nei flussi di approvvigionamento degli elementi in traccia; l'attività estrattiva è stata la causa prima della dispersione nell'ambiente superficiale di elementi che erano inizialmente concentrati negli spazi molto limitati dei giacimenti minerari; molti di questi (quelli sepolti) non erano per giunta sottoposti in precedenza all'azione dell'erosione e alterazione superficiale. Questa dispersione avviene sia nella fase della estrazione mineraria e della lavorazione metallurgica, come pure e soprattutto nella fase di uso e rottamazione finale di tutti i manufatti prodotti. Anche la produzione energetica gioca un ruolo importantissimo nel disperdere elementi in traccia sulla superficie terrestre. Le emissioni derivanti dalla combustione di petrolio e carbone nelle centrali elettriche a combustibile fossile, nei complessi industriali come le fonderie, o prodotte dal consumo di combustibili per il riscaldamento domestico e dei mezzi di trasporto rilasciano nell'atmosfera grandi quantità di metalli potenzialmente tossici. In funzione della loro volatilità i metalli pesanti entrano nell'atmosfera e vengono trasportati per adsorbimento su materiale particolato e depositi

per precipitazione sia sulla terraferma che nell'idrosfera in funzione della direzione delle correnti d'aria.

La dispersione dei metalli pesanti nei corsi d'acqua, negli stagni, nei laghi, nei mari e negli oceani avviene per lo più attraverso i rifiuti liquidi rappresentati dalle acque utilizzate durante il ciclo produttivo degli stabilimenti industriali. Una parte del carico dei metalli pesanti è trasportato in un ambiente sedimentario in soluzione, parte in sospensione sotto forma di sedimenti (organici ed inorganici), parte come sedimenti di fondo. I metalli trasportati nelle prime due modalità sono più disponibili e più facilmente mobilizzati nella catena alimentare rispetto a quelli contenuti nei sedimenti di fondo o superficiali (De Vivo e al. 2004).

Un'altra fonte di dispersione di questi inquinanti nella biosfera è rappresentata dai rifiuti solidi industriali quali il letame dalla zootecnia, la cenere di carbone dagli impianti che generano elettricità e dalle fonderie, gli sterili delle attività minerarie; i rifiuti solidi domestici quali le batterie elettriche (contenenti Ni, Cd e Zn) e delle autovetture (contenenti Pb), varie apparecchiature elettriche di uso comune, pneumatici, automobili abbandonate. I rifiuti solidi della zootecnia (il letame) spesso usati come fertilizzanti, possono determinare un'elevata concentrazione di metalli potenzialmente tossici nei suoli dai quali possono essere successivamente trasferiti nelle colture e quindi negli animali superiori. Il Co, il Cu e lo Zn sono contenuti, anche in notevoli quantità, nelle deiezioni degli animali, che, assimilandone soltanto percentuali molto basse, fanno sì che le loro feci e le loro urine ne risultino molto arricchite. I problemi ambientali legati all'impiego delle deiezioni animali nascono, poiché, soprattutto nelle aziende ad indirizzo zootecnico e cerealicolo-zootecnico, vengono ridistribuiti su aree limitate o limitatissime per lunghi periodi di tempo. Stagionali apporti in Cu, Hg, Mn, Pb, As, Sn e Zn sono causati inoltre dall'uso di pesticidi varia natura (Adriano, 1986). I fertilizzanti vengono ottenuti dalla lavorazione di rocce fosfatiche che contengono quantità variabili di As, Cd, Pb, Bi e Zn (Adriano, 1986). Sotto il

profilo degli effetti sull'ambiente e sulla salute queste dispersioni provocate dall'uomo implicano anche significative trasformazioni nell'aumento della mobilità geochimica e della biodisponibilità degli elementi considerati. I cicli biogeochimici degli elementi in traccia sono stati quindi profondamente sconvolti dalle attività umane, con incrementi anche di ordini di decimali nei flussi che si verificavano tra ed all'interno delle diverse sfere geochimiche in condizioni indisturbate.

La tossicità e la pericolosità dei metalli pesanti non è semplicemente legata allo loro presenza nell'ambiente ed al loro possibile contatto con gli organismi viventi, ma soprattutto alla forma chimica in cui essi sono presenti quando vengono a trovarsi in queste situazioni. Gli studi sulla varietà di forme chimiche presentate da uno stesso metallo sono particolarmente importanti per la valutazione della sua biodisponibilità e della sua tossicità. Per biodisponibilità si intende la frazione di metallo rapportata al totale presente nell'ambiente, che si rende disponibile per gli organismi cioè che entra nella catena alimentare. La forma chimica più generalmente diffusibile è quella ionica o di composti organometallici; un composto solubile in genere, è più disponibile di uno poco solubile o insolubile. Le forme cationiche sono potenzialmente più pericolose dal punto di vista ambientale sia per la loro maggiore possibilità di diffusione nell'ambiente, che per la maggiore capacità di essere assimilate dagli organismi viventi. I gruppi cationici presentano alta affinità per lo zolfo nel gruppo $-SH$ degli enzimi cellulari, e in generale delle proteine, presenti in alcune reazioni metaboliche fondamentali nel corpo umano. Il complesso metallo-zolfo inibisce il normale funzionamento dell'enzima comportando danni metabolici e strutturali alle cellule degli organismi viventi. Per alcuni elementi la tossicità può dipendere dal suo stato di ossidazione, un esempio tra tutti è quello del cromo esavalente molto più tossico della sua forma trivalente.

Molti metalli pesanti presentano il fenomeno del bioaccumulo e biomagnificazione (Rufus e al. 1979), cioè l'aumento progressivo della concentrazione dell'inquinante all'interno di

un organismo man mano che si sale di livello trofico e quindi lungo la catena alimentare, per cui i predatori che si inseriscono ai vari livelli della piramide alimentare sono soggetti ad accumulare le sostanze tossiche in una quantità sempre maggiore quanto più alto è il livello che essi occupano.

CAPITOLO 2: SCOPO DELLA TESI

Con lo scopo di dare rilevanza scientifica ai dati di monitoraggio che negli anni ho contribuito ad incrementare, l'obiettivo principale della tesi è quello di approcciarsi in maniera diversa alla valutazione dei carichi degli inquinanti inorganici e del particolato in laguna.

A tale scopo se ne è effettuata una valutazione differenziata per asta di fiume per il periodo 2006-2009; la letteratura presenta esempi di carichi in laguna (Zonta e al. 2005; Collavini e al. 2005) ed A.R.P.A.V. stessa ne fa una valutazione per fini istituzionali (Bacino scolante della laguna di Venezia. Rapporto sullo stato ambientale dei corpi idrici anni 2008-2009, 2005 e 2007), ma in entrambi i casi non si ha evidenza di una valutazione differenziata per asta di fiume, non si fa una valutazione dell'incertezza associata al carico e soprattutto non si ha la possibilità di confrontare il carico di inquinante alla foce con la modalità di trasporto lungo il fiume.

Dopo aver reinterpretato i dati di carico così come descritto in precedenza, si è provveduto alla valutazione del ruolo del particolato come veicolante di inquinanti inorganici (*binding*); tale valutazione è resa possibile in quanto la determinazione analitica di tali inquinanti viene effettuata sul solubile (campione filtrato a 0.45 μm) e sul totale (campione non filtrato), stimando conseguentemente la loro quantità sul materiale particolato.

Per la valutazione del binding si è calcolato il *coefficiente di ripartizione* (K_d , *trace metal phase partitioning*) e successivamente si è fatta un'analisi di *correlazione*. La correlazione si è valutata per i K_d , per le concentrazioni determinate sul solubile e per le concentrazioni valutate alla foce, dove si sono considerati anche i dati di portata, torbidità e solidi sospesi. Per concludere si è effettuata un'analisi statistica multivariata allo scopo di individuare le variabili che principalmente insistono sul bacino in esame e conseguentemente sulla laguna di Venezia.

Gli obiettivi attorno ai quali si sviluppa la tesi sono descritti dal diagramma di flusso di *Figura. 5.*

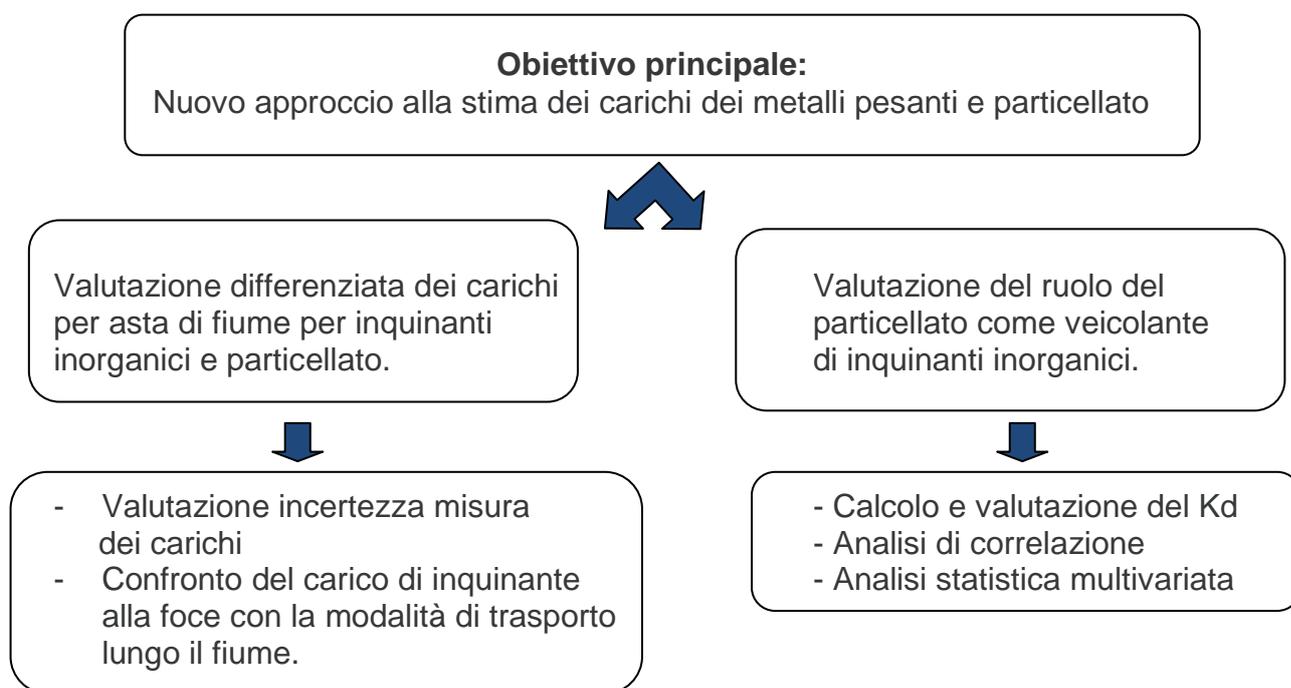


Fig. 5. Rappresentazione grafica degli obiettivi della tesi.

CAPITOLO 3: MATERIALI E METODI

Premessa

Questa tesi di dottorato nasce dall'elaborazione di dati prodotti nell'ambito della mia attività lavorativa svolta presso A.R.P.A. Veneto. L'agenzia per fini istituzionali possiede una fitta rete di stazioni di campionamento periodico ed automatico sul bacino scolante della laguna di Venezia; si tratta di 43 stazioni di campionamento periodico e 28 stazioni di campionamento automatico. Per lo sviluppo del progetto di ricerca si è inoltre collaborato con il Consorzio Venezia Nuova che ha fornito i dati di portata, indispensabili per il calcolo dei carichi di inquinanti portati dalle principali aste fluviali afferenti al bacino.

Come già precedentemente specificato, il progetto di ricerca ha lo scopo di dare rilevanza scientifica ai dati dei metalli pesanti e del particolato determinati sui fiumi e canali del bacino scolante interpretando in maniera innovativa i dati di carico; per anni infatti mi sono occupata dell'analisi in ICP-MS dei metalli e metalloidi nelle acque.

L'Agenzia per la quale lavoro ha investito infatti in personale e strumentazione ad alta specializzazione, al fine di perfezionare i metodi di analisi per la determinazione di tali inquinanti, allo scopo di rispondere con i corretti limiti di rilevabilità alle normative recentemente entrate in vigore.

Il mio lavoro di ricerca parte infatti dal 2006, con l'entrata in vigore del nuovo D. Lgs. 152/2006 noto ai più come "Testo unico ambientale"; ulteriore incentivo allo sviluppo dei metodi analitici è stato dato poi dall'entrata in vigore del D.M. 56/2009 recante "Criteri tecnici per il monitoraggio dei corpi idrici e l'identificazione delle condizioni di riferimento per la modifica delle norme tecniche del decreto 3 aprile 2006 n.152", come descritto in maniera più dettagliata nell'introduzione.

L'insieme di queste due norme unite alle leggi speciali per Venezia ed in particolare il D.M. 9/2/99 recante i limiti dei carichi massimi di inquinanti ammissibili in laguna, hanno

obbligato l'ente per il quale lavoro a produrre un numero adeguato di dati sperimentali che sono risultati poi idonei allo sviluppo del mio progetto di ricerca.

La rete di monitoraggio

La rete di campionamento presente sul bacino scolante è costituita da stazioni di campionamento periodico e stazioni di campionamento automatico.

- Stazioni di campionamento periodico

I dati necessari allo sviluppo del progetto di ricerca provengono da 37 stazioni di monitoraggio di competenza dell'Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale del Veneto (di seguito denominata A.R.P.A.V.).

Tali stazioni sono utilizzate da tempo (in alcuni casi fin dagli anni '80) per soddisfare gli obblighi istituzionali dell'Agenzia; si è visto infatti che, i campionamenti che vengono effettuati periodicamente, sono svolti per analizzare parametri chimico fisici atti a soddisfare tutte le normative vigenti alle quali istituzionalmente A.R.P.A.V. deve ottemperare.

Secondo la logica e gli scopi dell'Agenzia, le stazioni di monitoraggio del bacino scolante della laguna di Venezia sono riconducibili alle seguenti **tipologie**, in base alla distanza dalla foce e ai requisiti di legge che l'Ente deve rispettare:

- **stazioni di foce**: situate in prossimità delle foci dei fiumi della Laguna di Venezia; sono importanti prioritariamente per la definizione dello stato di qualità ambientale dei corpi idrici, degli obiettivi di qualità e dei carichi massimi ammissibili secondo la normativa speciale per Venezia;

- **stazioni intermedie:** posizionate lungo l'asta dei corpi idrici o a chiusura di sottobacini idrografici; sono importanti prioritariamente per la definizione dello stato di qualità ambientale dei corpi idrici secondo il D.Lgs 152/06 e degli obiettivi di qualità secondo il Decreto Ronchi-Costa;
- **stazioni di sorgente:** situate in prossimità delle zone di risorgiva dei corpi idrici della parte settentrionale del Bacino Scolante; sono importanti prioritariamente per la definizione dello stato di qualità ambientale dei corpi idrici secondo il D.Lgs 152/06;
- **stazioni complementari:** stazioni storiche importanti per la definizione dello stato di qualità ambientale e la caratterizzazione dei corsi d'acqua per specifiche destinazioni (uso irriguo e vita dei pesci sempre ex D.Lgs 152/06).

Ad ogni stazione corrisponde un complesso pannello analitico rispondente a tutte le esigenze normative dell'Ente che le ha predisposte.

Va detto comunque che, in alcuni casi l'Agenzia ha deciso di ampliare o restringere il pannello analitico svincolandosi dagli obblighi di legge; i pesticidi, ad esempio, hanno riportato dati analitici costanti per anni tanto che A.R.P.A.V. attualmente ne ritiene antieconomica la determinazione.

Nelle stazioni nei cui pressi invece, si sono rilevate attività industriali o artigianali, l'Ente ha implementato il pannello analitico con la determinazione dei microinquinanti organici; in quelle nelle vicinanze di zone ad agricoltura intensiva invece va a determinare periodicamente anche gli erbicidi.

Per quanto concerne la destinazione si indica brevemente il significato dei vari codici identificativi che l'Agenzia utilizza per indicare il pannello analitico di ogni stazione:

- a) **AC** : indica il controllo ambientale (analisi dei macrodescrittori).
- b) **IPA**: effettua il monitoraggio degli idrocarburi policiclici aromatici.

- c) **BSL**: è una stazione che serve al monitoraggio del BACINO SCOLANTE (questa sigla indica la destinazione d'uso della stazione e non un particolare pannello analitico).
- d) **MICRO**: stazione dedicata al monitoraggio dei microinquinanti organici.
- e) **ERB**: stazione dedicata al monitoraggio degli erbicidi.
- f) **IRR**: stazione dove si effettua il monitoraggio per valutare l'idoneità dell'acqua all'irrigazione (Testo Unico 152/06).
- g) **VP**: stazione dove si effettua il monitoraggio per valutare l'idoneità dell'acqua alla vita dei pesci (Testo Unico 152/06).
- h) **SSPP** : stazione dedicata al monitoraggio delle sostanze pericolose e prioritarie come previsto da D.Lgs. 56/09.
- i) **POPs** : stazione dedicata al monitoraggio dei *persistant organic pollutants*.
- j) **PEST**: stazione dedicata al monitoraggio analitico dei pesticidi.

Si riporta di seguito la cartina indicante le stazioni a campionamento periodico,
Figura 6.

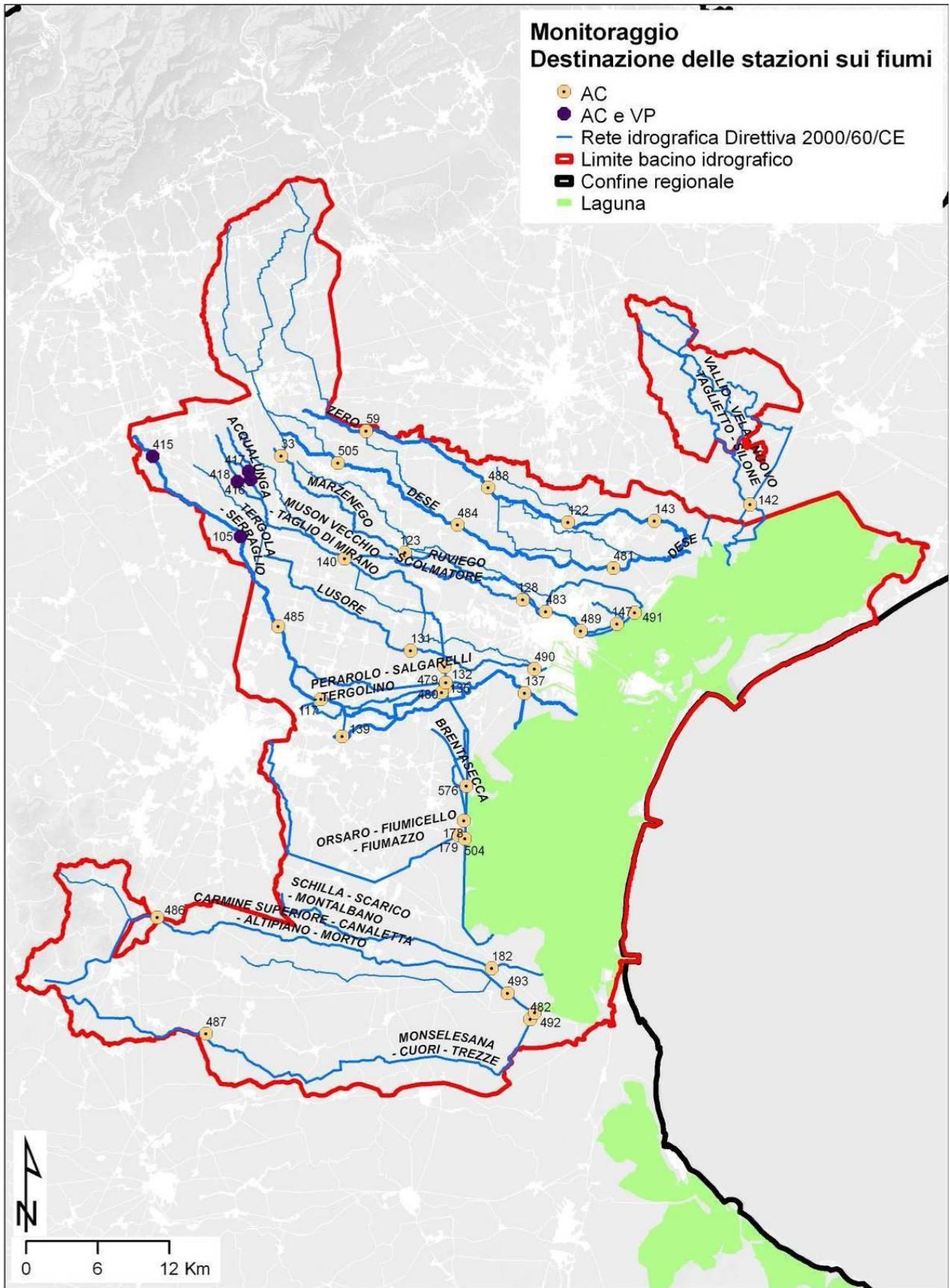


Figura 6: Stazioni di campionamento periodico sul bacino scolante gestite da A.R.P.A.V.

- Stazioni a campionamento automatico

La rete di monitoraggio automatico di A.R.P.A.V. si compone di 16 stazioni riportate nella *Tabella 2* e *Figura 7* che si distinguono in 8 stazioni principali (P) e 8 stazioni secondarie (S).

Tabella 2 - Elenco delle stazioni di misura automatiche.

CODICE	LOCALITA'	COMUNE	PROVINCIA	CORPO IDRICO	TIPO
A1	S. Andrea	Campodarsego	PD	Fiume Tergola	S
A2a	Botte del Serraglio a Mira	Mira	VE	Rio Serraglio	S
A2b	Botte del Serraglio a Mira	Mira	VE	Fiume Tergolino	S
A3	Botte del Pionca a Mirano	Mirano	VE	Fiume Pionca	S
A5	Marano	Mira	VE	Canale Taglio di Mirano	S
A7	Malcontenta	Venezia	VE	Naviglio Brenta	P
B2	Carmason	Quarto d'Altino	VE	Fiume Zero	P
C2	Ponte tangenziale di Mestre	Venezia	VE	Fiume Marzenego	S
C3	Mestre-Viale Vespucci	Venezia	VE	Canale Osellino	P
C4	Tessera	Venezia	VE	Canale Scolmatore	P
D2	Priula	Chioggia	VE	Canal Morto	P
D5	Trezze	Chioggia	VE	Canale Trezze	S
E3	Lusore a Marghera	Venezia	VE	Canale Lusore	P
F1	Lova	Campagna Lupia	VE	Canale Fiumazzo	P
G1	Ponte della Vela	Quarto d'Altino	VE	Canale Vela	S
H1	Conche	Codevigo	PD	Canale Scarico	P

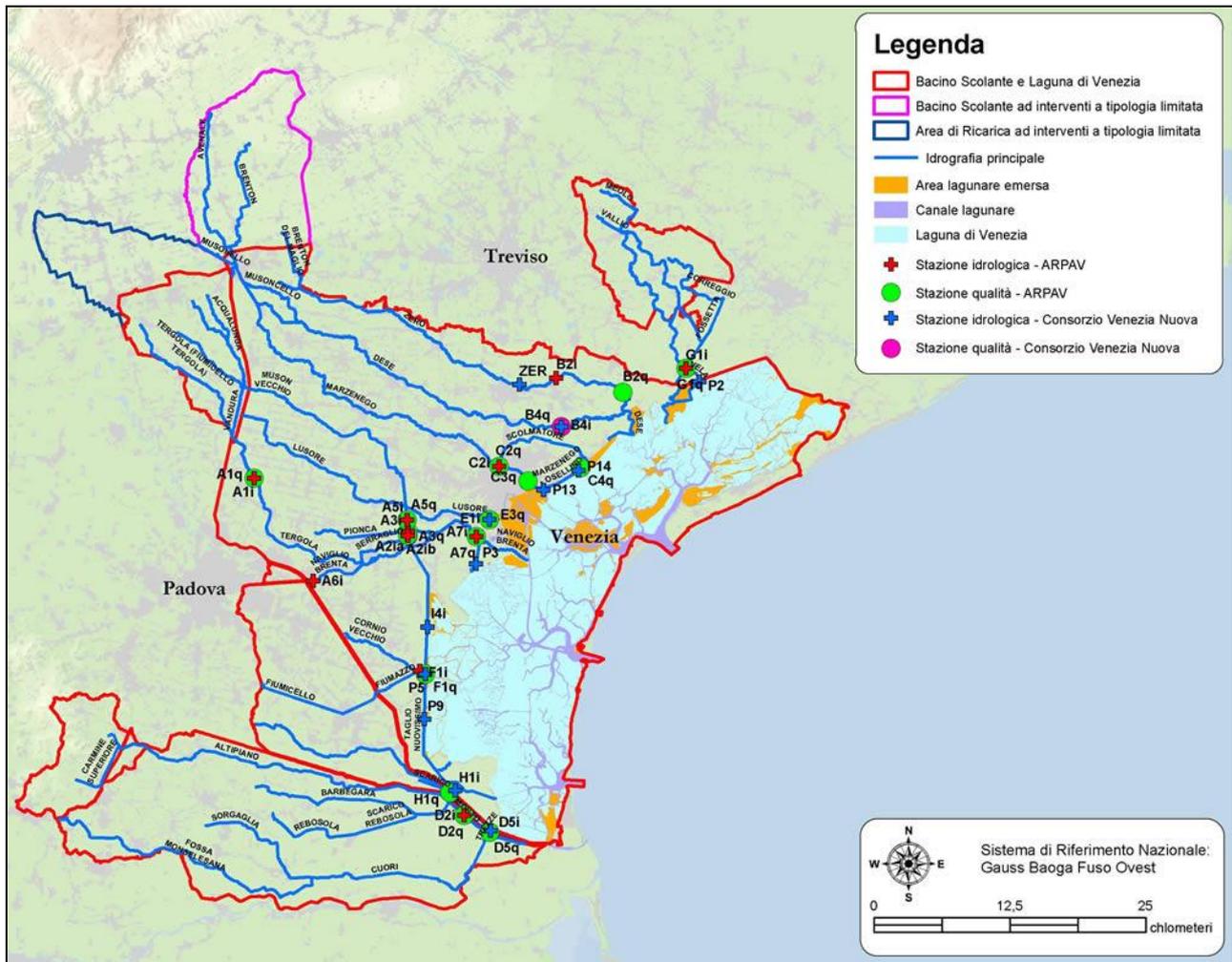


Fig.7: Rete di monitoraggio automatico sul bacino scolante gestita da A.R.P.A.V e Consorzio Venezia Nuova.

Le stazioni principali sono poste in prossimità delle foci dei seguenti corpi idrici: fiume Zero, Naviglio Brenta, fiume Marzenego, canale Scolmatore, canale Fiumazzo, canale Montalbano, canale Lusore e canale delle Trezze.

Nelle stazioni principali (P) sono presenti 3 moduli:

- il modulo per le analisi chimico-fisiche, che rileva in continuo: pH, temperatura, conducibilità, potenziale redox, torbidità ed ossigeno disciolto;
- il modulo per le analisi chimiche, che rileva i parametri nutrienti: Azoto ammoniacale, Azoto Nitrico ed Ortofosfati. Questo modulo utilizza analizzatori di tipo colorimetrico alimentati con acqua prefiltrata; produce normalmente analisi ogni

10 minuti circa, con un limite di rilevabilità piuttosto spinto (tra 0,01 e 0,05 mg/L) che permette di cogliere anche le minime variazioni registrabili nel corpo idrico. Gli analizzatori sono in grado di autocalibrarsi utilizzando una soluzione standard presente in cabina;

- il modulo di campionamento, che provvede a raccogliere automaticamente campioni di acqua per successive analisi di laboratorio, stoccando fino a 24 litri di campioni in un'unità refrigerata. Il campionamento è governato da un'unità computerizzata e può essere effettuato a cadenza fissa, in modo proporzionale alla portata del fiume, oppure essere attivato al verificarsi di particolari eventi (superamento di soglie).

Nelle stazioni secondarie (S), poste in sezioni di chiusura di importanti sottobacini idrografici, sono presenti solo il primo e il terzo modulo. Per lo scopo della tesi i dati che l'Agenzia può offrire risultano comunque idonei a soddisfare le esigenze di questo lavoro, in quanto tutte le stazioni di interesse forniscono dati di torbidità e portata; fortunatamente infatti, la torbidità è misurata nel modulo primo, presente in tutte le stazioni.

Selezione dei dati

Il primo passo del lavoro sperimentale condotto è consistito nella riorganizzazione, vagliatura ed analisi dei dati sperimentali di interesse, raccolti dalle centraline di monitoraggio presenti nel bacino scolante della laguna di Venezia.

Le stazioni selezionate per il progetto di ricerca sono 37 e sono state riorganizzate per asta di fiume come indicato nello schema riportato nell'*Appendice I*. Tale riorganizzazione permette di individuare 6 aste, la cui rete di centraline di monitoraggio permette di seguire

l'andamento degli inquinanti d'interesse dalla sorgente alla foce del corso d'acqua considerato.

L'Appendice I, oltre ad individuare le stazioni di campionamento periodico per ogni asta di fiume, indica la presenza o meno di stazioni automatiche lungo il fiume, il numero identificativo della stazione stessa, la sua tipologia (secondo quanto precedentemente definito), la provincia in cui si trova, il comune e la località dove è installata, la destinazione d'uso (con le codifiche individuate da A.R.P.A.V. ed illustrate precedentemente) e la frequenza di campionamento annuo.

La *Tabella 3* riassume le sei aste di fiume individuate:

Tab. 3 Aste di fiume individuate per il progetto di ricerca.

Asta	Numero di stazioni	Tipologia di stazioni	Note
Dese-Zero	7	Periodiche ed automatiche	Zero affluente del Dese
Marzenego	7	Periodiche ed automatiche	-
Brenta-Tergola	14	Periodiche ed automatiche	Tergola affluente del Brenta
Lusore	2	Periodiche ed automatiche	-
Cuori e Morto	5	Periodiche ed automatiche	-
Fiumicello Fiumazzo	2	Periodiche ed automatiche	-

La *Tabella 4* inoltre, evidenzia le principali differenze tra le diverse tipologie di stazioni di monitoraggio ed evidenzia i parametri di interesse per il progetto forniti dalle stesse.

Tab. 4 Caratteristiche delle stazioni di campionamento considerate.

	Campioni periodici	Campioni in automatico
Modalità	Con operatore	Automatica
Frequenza	4-12 anno	orari/medi giornalieri
Parametri	Inquinanti inorganici/solidi sospesi	Torbidità, portata
Analisi	In laboratorio	In loco

Nel complesso quadro di dati sperimentali a disposizione per stazione, si sono infatti selezionati i parametri di interesse per il progetto di ricerca: oltre ai *solidi sospesi*, parametro dei quadri analitici dell’Agenzia che ci permette di valutare il particolato, si sono considerati i *metalli pesanti (includendo anche l’arsenico pur essendo un metalloide)* con lo scopo di valutare, come più volte affermato, il ruolo dei solidi come loro veicolanti, essendo essi determinati sul “solubile” e sul “totale”.

I metalli pesanti determinati sul “totale” risentono quindi del contributo di tutto il particolato presente nel campione, mentre quelli determinati sul “solubile” sono esenti da tutte quelle particelle che vengono eliminate con la filtrazione a 0.45 micron ((non però dalle particelle colloidali (Martin e al. 1995)).

I metalli pesanti analizzati per stazione dall’Agenzia sono 17, ed in prima analisi se ne è fatto uno studio preliminare degli andamenti per il periodo preso in esame; il periodo di interesse è quello compreso tra il 2006 e il 2009. Il 2006 è l’anno infatti in cui sono entrate in funzione le centraline automatiche dell’Agenzia che danno una misura praticamente in tempo reale anche della *torbidità* (ovvero anche del particolato, anche se in maniera indiretta) e rendono quindi più completo ed innovativo il progetto di ricerca. I quattro anni di cui si sono considerati i dati sono quelli in cui personalmente ho avuto modo di eseguire le analisi e partecipare allo sviluppo del metodo analitico, sfruttando le nuove tecnologie messe a disposizione dall’Ente presso il quale lavoro.

Per poter sviluppare il progetto si è fatta richiesta formale di accesso ai dati analitici di interesse ad A.R.P.A.V.; l’Agenzia ha fornito un complesso data set di parametri che si è organizzato in maniera tale da avere, per ogni asta di fiume, (così come individuata dall’Appendice I), un corrispondente file di dati.

Si è poi proceduto ad una scrematura degli stessi: si è deciso di non analizzare l’andamento di tutti quei metalli pesanti che non presentavano variazioni lungo l’asta del

fiume in esame; i dati sperimentali in questi casi erano sempre al di sotto del limite di rilevabilità indicatoci dall'Agenzia.

Campionamento

- Campionamento periodico

I punti di campionamento periodico sono generalmente situati per il bacino scolante su un ponte o una passerella del fiume interessato. Il tecnico che si occupa del prelievo effettua un campionamento il più possibile rappresentativo della qualità dell'acqua che transita all'interno dell'alveo. A seconda della tipologia del punto di campionamento il prelievo deve essere effettuato con un secchio di plastica, con un campionatore a cestello o con una pompa peristaltica, nel punto di massima velocità, evitando sia rimozione del materiale di fondo sia prelievi di eventuale materiale in superficie. Nel caso in cui il prelievo si effettui dalla riva del fiume il campionamento viene condotto con l'elemosiniere, con le medesime accortezze precedentemente indicate. Si evitano inoltre prelievi in zone in cui vi sono elevate turbolenze. Al momento del prelievo l'incaricato registra anche le condizioni del corso d'acqua e metereologiche.

Per i campioni destinati all'analisi dei metalli in traccia si utilizzano bottiglie opportunamente condizionate. Si tratta di contenitori dedicati, che alla fine dell'analisi si recuperano lavandoli per il riutilizzo. Una volta terminate le analisi infatti, le bottiglie vengono risciacquate con acqua potabile prima di essere messe in lavavetria; dopo il lavaggio si avvinano una volta con una soluzione di acido nitrico al 6,5%, sciacquate con acqua potabile e due volte con acqua distillata ed asciugate in stufa a 50°C. Si sottolinea inoltre che tutta la vetreria dedicata a tale tipo di analisi subisce il medesimo trattamento.

Una volta raccolto il campione questo viene trasportato in laboratorio; il trasporto è refrigerato così come la successiva conservazione del campione.

- *Campionamento automatico*

Il campionamento presso le stazioni automatiche della rete di monitoraggio di proprietà di A.R.P.A.V. è garantito da moduli alimentati attraverso un circuito idraulico del tipo a fast-loop, con presa in corpo idrico a profondità costante (pompa sommersa). Tale soluzione progettuale, con acqua sempre circolante, garantisce la massima rappresentatività delle misure.

I moduli di rilevamento dei parametri chimici e chimico-fisici ed il sistema idraulico sono gestiti da un computer di cabina dotato di un software apposito, programmabile sia in locale che da remoto, che provvede anche all'acquisizione dei dati di portata dall'apposita stazione. Le *Figure 8* e *9* mostrano il sistema di funzionamento di una cabina di monitoraggio automatico.

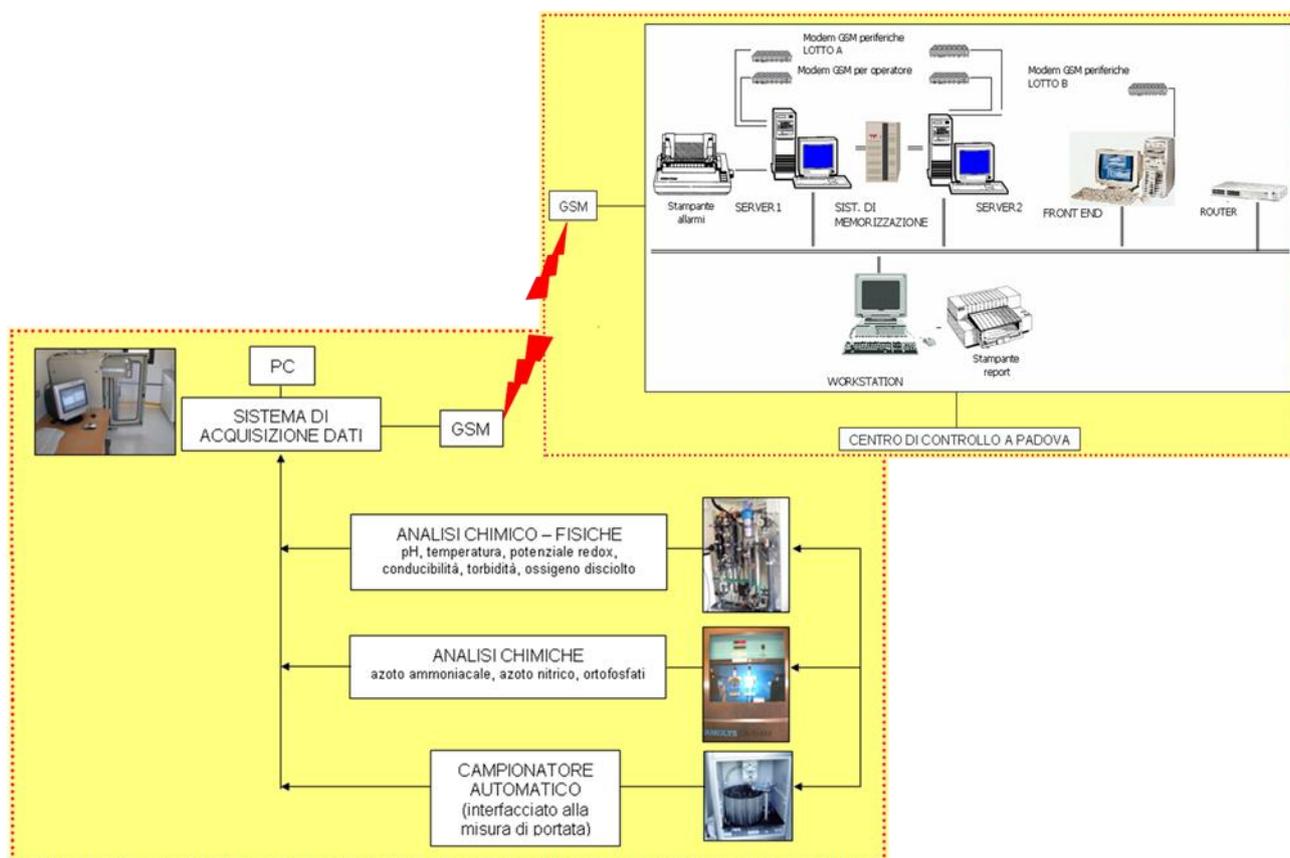


Fig. 8 Schema a blocchi di una stazione di campionamento automatico.

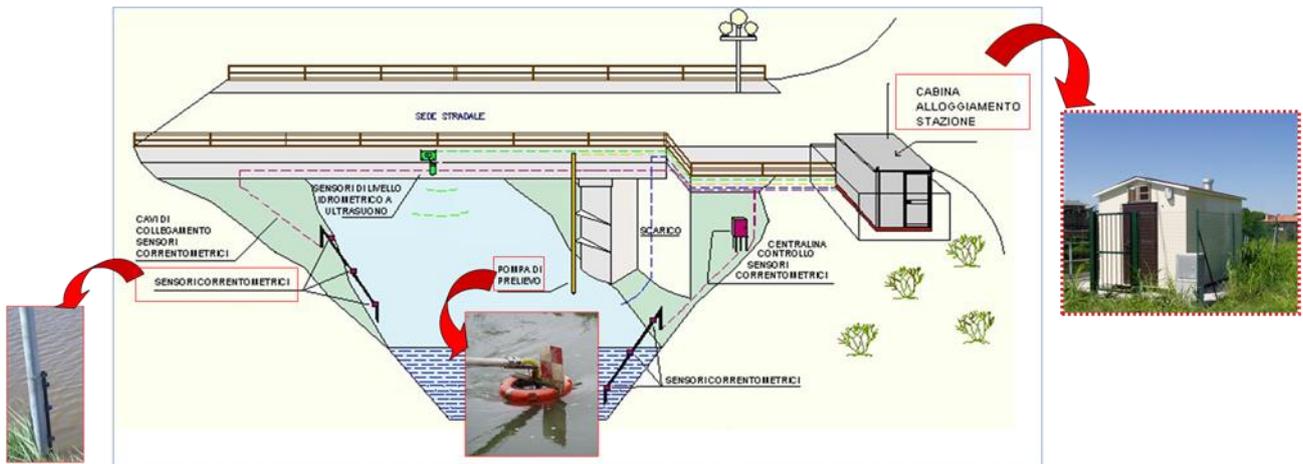


Fig. 9 Schema di funzionamento dei sensori correntometrici di una stazione a campionamento automatico.

Metodi analitici

- ANALISI IN CONTINUO

Le analisi di interesse per il progetto di ricerca, condotte in continuo presso le centraline automatiche sono la torbidità e la portata.

L'analisi della torbidità rappresenta una misura aspecifica della concentrazione in peso dei solidi sospesi nel campione; non è tuttavia possibile stabilire una correlazione diretta tra queste due variabili, in quanto le proprietà ottiche di una sospensione risultano influenzate, oltre che dalla quantità, anche dalla forma, dalle dimensioni e dall'indice di rifrazione delle particelle sospese, nonché dalla lunghezza d'onda del raggio incidente (IRSA 2000, APHA 1998, ASTM 1980, ISS 1997). La recente bibliografia sul fiume Dese afferma però, che si può parlare di proporzionalità diretta tra solidi sospesi e torbidità nel caso in cui si verifichi una piena del corso d'acqua (Zonta e al. 2005). In sostanza quindi il dato di torbidità, anche se non direttamente proporzionale al dato dei solidi sospesi, rappresenta comunque un elemento in più per la valutazione del ruolo del particellato come veicolante di inquinanti inorganici.

La torbidità si esprime in unità di formazina (FTU=NTU~JTU=JCU) ed è determinata in continuo da sensori di tipo Turbimax W CIS31. Il principio di misura è quello nefelometrico secondo la norma ISO 7027/EN 27027 con sensori che lavorano ad una lunghezza d'onda di 880 nm. La taratura si effettua con standard di formazina e SiO₂ e viene garantito un errore di misura massimo del 5% del valore misurato.

L'analisi della portata viene condotta in collaborazione tra A.R.P.A.V e Consorzio Venezia Nuova (CVN), sempre presso le centraline automatiche. I dati sono gestiti dal Consorzio al quale si è fatta richiesta formale di accesso ai database per l'utilizzo della portata per il calcolo dei carichi.

La portata nelle stazioni automatiche, viene calcolata sulla base di misure correntometriche effettuate in continuo su uno o più piani orizzontali (corde) e di misure del livello idrometrico. Le misure correntometriche vengono effettuate per mezzo di sensori acustici posizionati su entrambe le sponde; la metodologia della misura, detta "a tempo di transito", è disciplinata dalla norma ISO 6416.

ANALISI REALIZZATE IN LABORATORIO

La determinazione degli inquinanti inorganici mediante ICP MS

- Principio della tecnica

Per ICP MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) si intende uno spettrometro di massa con sorgente al plasma. Il plasma si definisce come un gas ionizzato, costituito da atomi e da una significativa quantità di elettroni e ioni, tale da conferire al plasma caratteristiche di reattività ai campi elettrici ed elettromagnetici (Jarvis, 1992).

Il campione è introdotto in una torcia in cui è presente un plasma ICP e viene vaporizzato, atomizzato e ionizzato. Una porzione del gas ionizzato viene introdotta, attraverso

un'interfaccia, in uno spettrometro di massa. Dopo essere passati attraverso camere a vuoto successive, gli ioni raggiungono l'analizzatore di massa (solitamente un quadrupolo) e danno luogo ad un segnale dipendente dal loro rapporto massa/carica.

- Componenti della strumentazione

- Sistema di introduzione del campione

Il campione viene aspirato da una pompa peristaltica e introdotto nella torcia per azione di un nebulizzatore. Il nebulizzatore presente nello strumento utilizzato per le analisi è di tipo pneumatico, nel quale il campione incontra un flusso di argon che dà luogo alla formazione di un aerosol. L'aerosol entra in una camera di nebulizzazione, nella quale vengono rimosse le gocce più grandi, in modo che alla torcia arrivi un aerosol uniforme; contemporaneamente si smorzano gli impulsi che si formano durante la nebulizzazione, dovuti all'azione della pompa.

- Torcia

La torcia è costituita da un insieme di tre tubi di quarzo concentrici. Un avvolgimento di rame è posto all'estremità superiore della torcia ed è connesso ad un generatore di radiofrequenza. Nella torcia un flusso di argon viene portato in forma di plasma che raggiunge temperature di 8000 – 9000 K. L'argon fluisce nei tre tubi concentrici con funzioni diverse: nella parte più esterna si ha un'elevata velocità di flusso per raffreddare la parte esterna del plasma ed evitare la fusione del quarzo; la corrente intermedia alimenta il plasma; nel tubo più interno viene trasportato il campione nebulizzato.

- Interfaccia

E' costituita da un cono (*sampler*) avente una piccola apertura attraverso cui fluisce il campione, che entra in una zona a bassa pressione (1 torr), dalla quale, attraverso un'altra

apertura conica (*skimmer*) passa in una seconda camera a vuoto. Le basse pressioni sono ottenute con l'ausilio di pompe turbomolecolari.

Nella camera a vuoto la pressione è sufficientemente bassa ($5 \cdot 10^{-4}$ torr) da permettere ad opportune lenti ioniche di selezionare le specie cariche (distinguendole da specie neutre e fotoni) e di trasmetterle all'analizzatore di massa.

- *Analizzatore di massa*

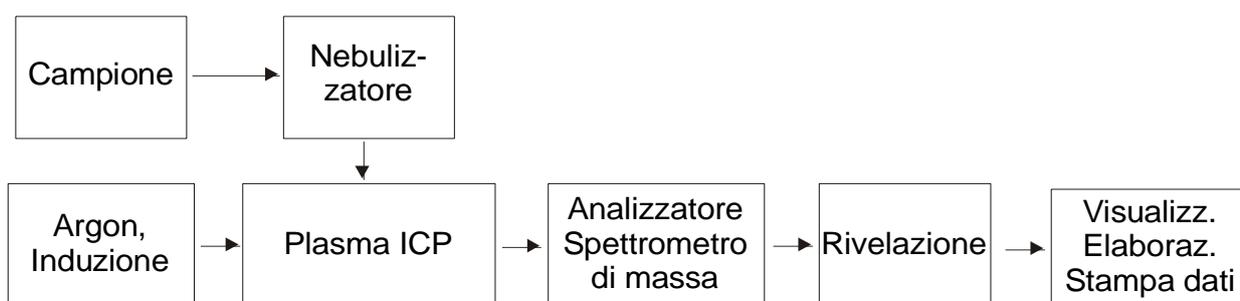
Si tratta di un quadrupolo. Vengono separate le specie con diverso rapporto massa/carica (m/z): variando opportunamente i potenziali applicati alle coppie di barre del quadrupolo, gli ioni con diverso rapporto m/z raggiungono progressivamente il rivelatore ricavando così lo spettro di massa.

- *Rivelatore*

Si tratta di moltiplicatori di elettroni che trasformano l'energia che ricevono dagli ioni in un segnale elettrico che viene amplificato.

Lo *Schema 1* riassume i componenti dell'apparecchiatura.

Schema 1 – Schema a blocchi di un'apparecchiatura per ICP MS.



Interferenze generali della tecnica

- *Interferenze isobariche*

Tali interferenze sono dovute alla presenza di isotopi di elementi di natura diversa che formano ioni con il medesimo rapporto m/z (ad esempio ^{48}Ti e ^{48}Ca , ^{204}Pb e ^{204}Hg). Si evitano scegliendo isotopi non interessati dall'interferenza o con metodi di correzione. A questo scopo si misura il segnale di un altro isotopo dell'interferente e, tenendo conto dei rapporti isotopici, si calcola il contributo dell'interferente stesso al segnale dell'analita.

(Per la descrizione della tecnica si veda A. Montaser, 1998)

- Interferenze molecolari; utilizzo innovativo della CRI.

Tali interferenze sono dovute alla sovrapposizione del segnale di ioni con quello di specie molecolari formate nel plasma (ad esempio $^{39}\text{K}^+$ e $^{38}\text{ArH}^+$, $^{56}\text{Fe}^+$ e $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$). Le specie principali presenti nel plasma sono argon, idrogeno e ossigeno e gli elementi derivanti dagli acidi o solventi presenti nei campioni (ad esempio N, S, Cl). Le specie molecolari sono generate da combinazioni tra questi elementi o degli stessi con altri componenti del campione (si possono ad esempio formare ossidi refrattari di ioni metallici). Si ovvia a questo tipo di interferenza scegliendo isotopi alternativi o con metodi di correzione analoghi a quelli sopra descritti. Si può inoltre minimizzare la formazione della specie molecolare interferente agendo sulle condizioni operative. Ad esempio la potenza di alimentazione della torcia e la velocità di flusso del nebulizzatore influenzano la formazione delle specie ArO^+ , ClO^+ , ArAr^+ .

Lo strumento utilizzato per le analisi utili al progetto di ricerca (Varian 820 MS) utilizza l'innovativa *cella di collisione (CRI: Collision Reaction Interface)*, nella quale un gas di reazione (He o H_2) collide con gli ioni poliatomici causandone la decomposizione ed abbattendo quindi le interferenze della tecnica, senza esercitare un'apprezzabile influenza sugli ioni degli analiti, ovvero sul limite di quantificazione degli inquinanti.

La *Figura 10* mostra il funzionamento di questo innovativo sistema di abbattimento delle interferenze (Manuale dello strumento Varian 820 MS).

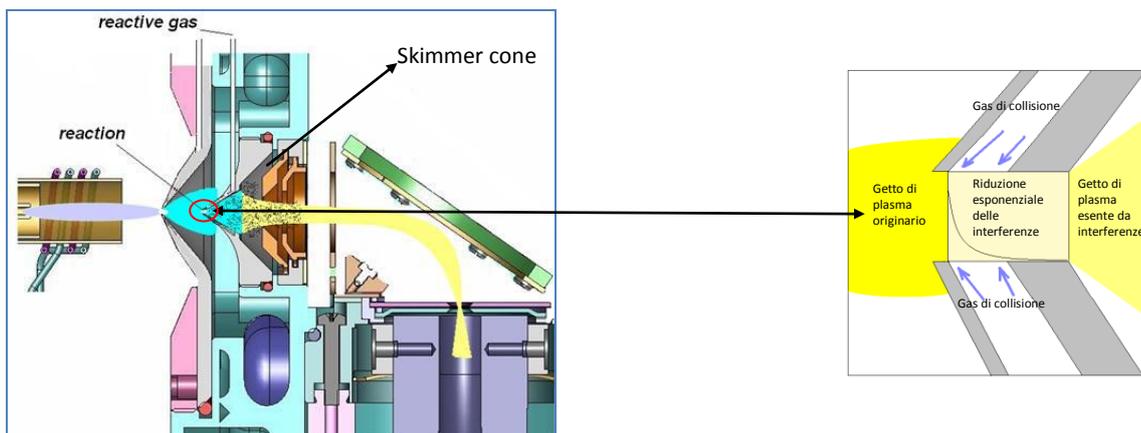


Fig. 10 Schema del funzionamento della CRI per l'abbattimento delle interferenze.

- *Formazione di ioni a doppia carica*

La maggior parte degli ioni formati nel plasma hanno carica singola, ma possono formarsi in piccole percentuali specie a doppia carica. Il loro segnale può sovrapporsi a quello degli analiti di interesse.

- *Interferenze non spettrali*

Una differenza nella tensione di vapore o viscosità tra standard e campioni causa una differenza nell'efficienza di trasporto e nebulizzazione e quindi nella sensibilità di risposta. Si è ovviato a questo tipo di interferenza con il metodo dello standard interno.

Si sottolinea inoltre che in presenza di matrici con un alto contenuto di solidi e sali disciolti (come le acque di foce dei fiumi considerati nel progetto), si ha deposizione di particelle nel *sampler* e nello *skimmer*, causandone la parziale ostruzione. Per ovviare a questo tipo di problematica solitamente si limita l'analisi a soluzioni con un livello di solidi disciolti inferiore a 2 mg/l, ovvero in via cautelativa filtrando i campioni e diluendo almeno 10 volte quelli con conducibilità rilevante.

Il metodo ISO 17294-2:2005

Il metodo ISO 17294 indica le modalità operative generali per la determinazione di 62 elementi in traccia nelle acque, mediante l'utilizzo dell'ICP MS (Metodo ISO 17294-1:2004 Part 1: General guidelines). L'agenzia presso la quale lavoro negli anni che vanno dal 2006 al 2009 ha messo a punto il metodo che permette la determinazione di gran parte di tali elementi; la sfida è consistita nell'applicare le indicazioni del metodo alla nuova strumentazione acquisita (ICP MS Varian 820 MS munita di CRI), con le difficoltà legate alla diversa risposta e sensibilità che caratterizzano ogni strumento. La difficoltà analitica più rilevante è stata quella di adattare il nuovo metodo di abbattimento delle interferenze (CRI) alla determinazione dei metalli in traccia nelle acque con un contenuto di sali disciolti rilevante (acque di foce), dove i sali stessi rappresentano fonte di interferenze. La loro analisi infatti, deve essere condotta su campioni diluiti almeno 10 volte, con conseguente necessità di un limite di quantificazione estremamente basso (ed una sensibilità strumentale molto elevata) su inquinanti già presenti in tracce sul campione tal quale.

Si riporta in *Tabella 5* il riassunto degli isotopi monitorati con i relativi gas utilizzati per l'abbattimento delle interferenze e le equazioni di correzione usate per la loro quantificazione.

Tab. 5 Isotopi monitorati e relativi gas utilizzati per l'abbattimento delle interferenze.

Elemento	Isotopo	Tipo di gas di collisione/reazione	Equazione di correzione (in assenza di gas)
Ag	107		
Al	27		
As	75	H ₂	
B	10		
B	11		
Ba	138	He	$- 0.0009008 \bullet La^{139} - 0.003394 \bullet Ce^{140}$
Be	9		
Cd	111		$-1.073 \bullet ?108 + 0.764 \bullet ?106$
Cd	114		$- 0.0268 \bullet Sn^{118} -1.6285 \bullet ?108$
Co	59	He	
Cr	52	He	
Cr	53	He	
Cu	65	He	
Hg	202	He	
Li	7		
Mn	55	He	
Mo	98	He	$- 0.1111 \bullet Ru^{101}$
Ni	58	He	$- 0.1426 \bullet Fe^{57}$
Ni	60	He	
Pb	206, 207, 208		$+ Pb^{206} + Pb^{207} + Pb^{208}$
Sb	121	He	
Se	77	H ₂	
Se	78	H ₂	$- 0.03043 \bullet Kr^{83} - 0.1869 \bullet ?76$
Sn	118	He	
Sn	120	He	$- 0.01429 \bullet Te^{125}$
Tl	205		
V	51	He	$- 3.1081 \bullet Cr^{53} + 0.3524 \bullet Cr^{52}$
Zn	66	He	
Zn	68	He	

Al fine di evitare qualsiasi fonte di contaminazione, lo spettrometro di massa si trova all'interno di una camera bianca (Novaria classe 10000, ISO 7) e tutta la vetreria utilizzata per le analisi deve essere trattata con una soluzione 1:3 (v/v) di acido nitrico, risciacquata più volte con acqua ultrapura, e riposta al riparo da possibili contaminazioni. Tale trattamento è aggiuntivo rispetto a quello previsto per tutta la vetreria destinata all'analisi dei metalli, così come descritto nel paragrafo relativo al campionamento dove si descrive anche la preparazione delle bottiglie per tale scopo.

Con lo scopo di aumentare la sensibilità di risposta si sono inoltre utilizzati come standard interni rodio, ittrio, germanio, scandio e torio. Per completezza si riportano in *Tabella 6* i limiti di rilevabilità raggiunti dopo la validazione del metodo analitico.

Tab. 6 LOQ raggiunti dopo la validazione del metodo analitico.

	Al	Sb	Ag	As	Be	Cd	Co	Cr	Fe	Mn	Hg	Mo	Ni	Pb	Cu	Se	V	Zn
µg/L	1	1	0,5	1	1	0,2	0,5	1	10	0,5	0,2	0,5	1	0,5	1,0	5	1	1

I campioni provenienti dalle centraline di foce del bacino scolante della laguna, come accennato in precedenza, sono stati determinati con due modalità: sul tal quale (campione “totale”) o sul campione filtrato a 0.45 µm (campione “solubile”). I campioni provenienti dalle rimanenti centraline del bacino sono stati invece analizzati tutti previa filtrazione; tutti i campioni pervenuti in laboratorio sono acidificati allo 0.5% con acido nitrico ultrapuro e conservati in cella frigo dedicata.

La determinazione dei solidi sospesi nelle acque (SSM)

L'analisi consiste nella filtrazione di una aliquota del campione su filtro a membrana; i materiali in sospensione totali vengono quindi determinati per via gravimetrica, dopo essiccamento del filtro ad una determinata temperatura, fino a peso costante. Il metodo non presenta particolari interferenze in quanto le principali cause di errore possono essere ridotte al minimo se si ha cura di omogeneizzare bene il campione prima della filtrazione.

Dopo aver opportunamente omogeneizzato il campione infatti, se ne preleva una opportuna aliquota e se ne effettua una filtrazione sotto vuoto; ultimata la filtrazione si trasferisce il filtro con il suo contenuto in una stufa alla temperatura di 105°C per due ore. Successivamente si lascia raffreddare il filtro in un essiccatore e si effettua la determinazione gravimetrica (C.N.R.-I.R.S.A.1994).

CAPITOLO 4: RISULTATI E DISCUSSIONE

La valutazione dei carichi

Le zone costiere sono essenziali per l'equilibrio dell'intero ecosistema marino, dato che una grande quantità del materiale organico prodotto nelle loro acque è fondamentale per il mantenimento dell'intera catena alimentare. Nonostante le acque costiere occupino non più del 15% della superficie e lo 0.5% del volume totale degli oceani (Goldberg, 1976), forniscono circa il 90% delle risorse biologiche marine (Kullenberg, 1999).

La riduzione quindi dei carichi di inquinanti portati da fonti terrestri alle zone costiere è un requisito fondamentale dei piani di protezione delle stesse, dove delicati ecosistemi ricevono apporti da bacini intensamente popolati e industrializzati (Collavini e al. 2005).

La consapevolezza del bisogno di una completa protezione delle risorse dell'ambiente marino e costiero è cresciuta fortemente a partire dagli anni '70 grazie alla *United Nations Conference on Human Environment* tenutasi a Stoccolma (Declaration of UNCHE, Stoccolma 1972; Vallenga 1996, El-Sabh e al., 1998; Kullemborg, 1999).

Con lo scopo di applicare la direttiva europea 96/61 sull'IPPC (Integrated Pollution Prevention and Control) nel 1998-99 il Ministero Italiano dell'Ambiente e dei Lavori Pubblici ha pubblicato cinque leggi che stabiliscono, tra le altre cose, azioni per la salvaguardia dell'ambiente, concentrazioni limite di contaminanti da parte di scarichi di acqua dolce in laguna di Venezia ed i relativi massimi carichi ammissibili (Ministero dell'Ambiente, 1998 a,b, 1999 a,b,c).

Il controllo e la gestione di un complesso ecosistema come quello della laguna di Venezia richiede una dettagliata conoscenza delle fonti e delle caratteristiche degli inquinanti che in essa giungono con le acque dolci. Inoltre, in particolare in zone confinate della laguna, che

sono state assoggettate a fonti di contaminazione antropica, addirittura il sedimento stesso deve essere considerato come una fonte di inquinanti per la colonna d'acqua (Zonta e al. 1994; Frignani e al. 2001; Bellucci e al. 2002).

E' noto comunque che l'acqua dolce proveniente dai fiumi e dagli scarichi industriali e civili sia generalmente considerata tra le principali fonti di inquinanti per la zona costiera (Zonta e al. 2005).

Consapevole di tutto ciò la letteratura presenta diversi esempi di calcolo dei carichi in laguna; il primo studio relativo alla valutazione dei carichi di metalli pesanti e nutrienti disciolti è basato su dati sperimentali risalenti al biennio 1982-1984 (R. Zonta e al., 2005). Nel 1998 con la redazione del Master Plan da parte della Regione Veneto si rese necessario un aggiornamento dei dati relativi ai carichi di inquinanti portati in laguna dal bacino scolante; nacque così il progetto DRAIN (DeteRmination of pollutAnt INputs from the drainage basin of the Venice Lagoon) che rappresenta la più recente raccolta di dati in termini di carichi in laguna (Collavini e al., 2005).

La valutazione dei carichi viene inoltre effettuata da A.R.P.A.V. al fine di ottemperare alle disposizioni del D.M. 9/2/99; in tutti i casi elencati manca però una valutazione differenziata del carico per ogni asta di fiume, non viene indicata la sua incertezza di misura e soprattutto non si ha la possibilità di confrontare il carico di inquinante alla foce con la modalità di trasporto lungo l'intero corso del fiume.

Questa lacuna conoscitiva è stata colmata dal presente progetto di tesi, che si è appoggiato sull'attività di monitoraggio effettuata da ARPAV. Si sono, tuttavia, considerate le sole aste di fiume per le quali era possibile monitorare la concentrazione dell'inquinante da monte a valle. Allo scopo si è dedicato per ogni asta di fiume un paragrafo ed una tabella riassuntiva, che permettono di consultare sinteticamente la descrizione geografica

del fiume in esame, l'andamento temporale della concentrazione degli inquinanti analizzati, l'eventuale stagionalità in concentrazione dei parametri, l'arricchimento o meno dell'inquinante lungo l'asta del fiume e la distribuzione in statistica descrittiva dei dati.

Si è poi effettuato il calcolo dei carichi annui per l'intero bacino (come da letteratura, Collavini e al. 2005) mediante la formula:

$$L_i = C_i Q_i \Delta t_i$$

dove: C_i è la concentrazione di inquinante

Q_i è la portata

Δt_i è il tempo intercorso tra i campionamenti

I carichi sono stati quantificati in tonnellate/anno dopo opportuna armonizzazione delle unità di misura dei fattori della formula utilizzata.

Al fine di arricchire ulteriormente le informazioni relative al valore dei carichi se ne è calcolata l'incertezza, attribuendo ad ogni fattore della formula proposta dalla bibliografia, l'incertezza relativa. L'errore più rilevante da associare a tale tipo di quantificazione è quello relativo alla concentrazione, ovvero alla determinazione analitica degli inquinanti ed in particolare dei metalli in traccia. Tale dato è stato determinato sperimentalmente mediante la validazione del metodo analitico. Questa è stata una parte importante del lavoro sperimentale di tesi, che ha incluso tutte le prove che portano alla percentuale di errore sulla misura di ogni singolo inquinante secondo il metodo suggerito da Taylor (1987).

E' inoltre noto che un'elevata incertezza si introduce, per tutte le determinazioni analitiche, mediante il campionamento. Questo aspetto era stato adeguatamente affrontato in precedenza all'interno dell'attività sperimentale dell'Agenzia attraverso una validazione del metodo di campionamento (mediante un circuito di interconfronto costruito per tale scopo), controllando la riproducibilità e ripetibilità della procedura limitatamente però ai parametri

cromo, ferro e zinco; si è pensato quindi di arricchire il dato di carico di tali inquinanti anche con l'incertezza determinata attraverso questo studio (EURACHEM/CITAC, 2007).

Per quanto concerne invece le misure di portata, grazie ad un attento studio della norma ISO 6416:2004, si è rilevato che, per misure di portata a "tempo di transito", come quelle a disposizione, la percentuale di errore massima è dello 0,1%, se non addirittura inferiore.

I carichi calcolati con questo approccio si sono confrontati con i dati presenti in bibliografia per la laguna (*Tabella 7*).

Tab. 7 Carichi totali annui (tonnellate/anno) di inquinanti in laguna per le sei aste considerate e confronto con i dati di bibliografia.

	2006		2007		2008		2009			Dati 1999 DRAIN	Reg. Master plan	Rapporto tot/sol DRAIN	Rapporto tot/sol questo studio
	Carico	incertezza	Carico	incertezza	Carico	incertezza	Carico	incertezza					
Al sol	0,8	0,2	1,3	0,3	2,4	0,5	3,4	0,7	tonn	/	/	/	/
Al tot	78,7	16,5	60,2	12,7	81,0	17,0	206,8	43,4	tonn	/	/	/	/
As sol	1866,9	168,0	1818,8	163,7	2112,1	190,1	3164,4	284,8	Kg	3999	/	1,5	1,2
As tot	2183,0	196,5	2045,7	184,1	2526,2	227,4	3456,0	311,0	Kg	4580	5300	1,5	1,2
Co sol	5,3	0,6	16,7	1,8	9,1	1,0	24,7	2,7	Kg	/	/	/	/
Co tot	20,9	2,3	17,1	1,9	22,8	2,5	189,3	20,8	Kg	/	/	/	/
Cr sol	227,9	27,3	234,4	28,1	308,4	37,0	341,9	41,0	Kg	1006	/	3,5	2,8
Cr tot	576,1	69,1	659,8	79,2	875,1	105,0	1058,3	127,0	Kg	3487	<10000	3,5	2,8
Fe sol	2,2	0,4	3,1	0,6	2,2	0,4	2,4	0,5	tonn	69	128	50	80
Fe tot	122,5	24,5	113,9	22,8	149,0	29,8	389,2	77,8	tonn	958	/	50	80
Mn sol	0,4	0,04	190,4	19,0	0,1	0,01	0,1	0,01	tonn	34	/	2	160 (al netto outliers)
Mn tot	16,1	1,6	14,1	1,4	17,6	1,8	42,1	4,2	tonn	61	35	2	160 (al netto outliers)
Mo sol	551,9	22,1	594,9	23,8	529,9	21,2	887,4	35,5	Kg	/	/	/	/
Ni sol	525,2	47,3	621,7	56,0	464,4	41,8	1334,6	120,1	Kg	2403	/	1,7	1,6
Ni tot	870,9	78,4	1144,3	103,0	701,9	63,2	2220,8	199,9	Kg	3851	<5000	1,7	1,6
Pb sol	71,0	7,1	75,7	7,6	107,9	10,8	135,9	13,6	Kg	295	/	10	6
Pb tot	408,7	40,9	437,4	43,7	559,5	56,0	1090,7	109,1	Kg	2952	<5000	10	6
Cu sol	608,9	54,8	1101,3	99,1	898,8	80,9	1649,7	148,5	Kg	/	/	/	/
Cu tot	2340,8	210,7	1706,2	153,6	1600,9	144,1	3060,9	275,5	Kg	/	<12500	/	/
V sol	469,3	61,0	409,0	53,2	533,1	69,3	1041,6	135,4	Kg	/	/	/	/
V tot	569,9	74,1	592,2	77,0	746,0	97,0	1493,4	194,1	Kg	/	/	/	/
Zn sol	2484,8	273,3	2137,0	235,1	2259,9	248,6	2974,5	327,2	Kg	6166	/	3	2,4
Zn tot	3451,6	379,7	3390,5	373,0	3338,3	367,2	6955,9	765,2	Kg	18409	<34900	3	2,4
SS	8700		8600		13000		23900		tonn	33451		/	/
FTU	43,7		116,5		38,9		47,0		media			/	/
Q media	15,4		17,9		23,5		21,0		mc/s	33,8		/	/

Per interpretare correttamente i dati di tale tabella, è opportuno sottolineare che i valori calcolati dal progetto DRAIN rappresentano il 90% dei carichi relativi ai fiumi grondanti in laguna, mentre il lavoro di ricerca da me condotto (visto le aste individuate, *Appendice I*, allo scopo di seguire l'andamento degli inquinanti dalla sorgente alla foce) il 70%. Si noti

inoltre, come la portata media dei 4 anni da me esaminati (19 mc/s) sia il 40% in meno rispetto alla media rilevata dal progetto citato che includeva specifici campionamenti in periodi di piena. E' naturale quindi osservare valori più bassi rispetto a quelli della letteratura riportata; si noti però come il rapporto tra inquinante totale e solubile trovi sostanzialmente riscontro. Si notino ad esempio i dati relativi all'arsenico, dove il rapporto tra solubile e totale è di circa 1,2-1,5 sia per il progetto DRAIN che per i dati da me calcolati; tutto ciò dimostra, che anche di fronte ad approcci diversi il comportamento degli inquinanti rimane comunque analogo in termini di ripartizione tra solubile e particellato, tranne che per gli elementi costitutivi (come il Mn ed il Fe), per Zn e Pb che in seguito dimostreremo avere maggiore affinità con i solidi.

Il lavoro di ricerca svolto finora ha contribuito comunque ad accrescere e circostanziare le informazioni relative agli inquinanti inorganici che giungono in laguna dal suo bacino scolante.

E' noto infatti che le foci dei fiumi sono la principale causa di degradazione della zona costiera (e nel nostro caso della laguna) essendo le loro acque tra le fonti principali di inquinamento. Negli ultimi anni molti programmi di ricerca si sono infatti dedicati allo studio dei carichi di inquinanti portati dai fiumi; a livello europeo lo studio LOIS (Land Ocean Interaction Study, Leeks e al., 1997) ne è un esempio, e l'Unione Europea stessa incentiva l'implementazione delle reti di monitoraggio allo scopo di aumentare i dati di carico a disposizione (Zonta e al., 2005). Nel 2009 con la "Convenzione di Barcellona" i paesi mediterranei hanno sottoscritto il protocollo per l'"Integrated Coastal Zone Management" con il quale si è riconosciuto come fondamentale l'accrescimento dell'inventario dei dati relativi alle zone costiere (Thyssen, 2001). La direttiva europea 2000/60/CE (Water Framework Directive) incoraggiando tutti gli stati membri a raggiungere e mantenere un buono stato ambientale delle coste e di tutte le tipologie di

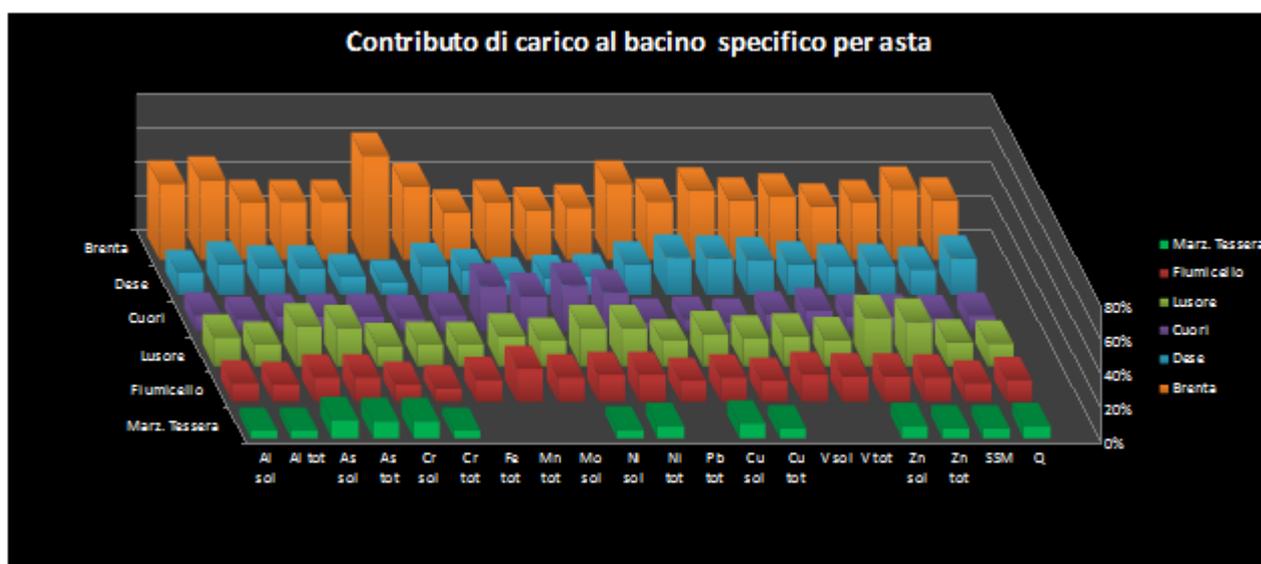
acque superficiali, suggerisce un approfondimento e una valorizzazione dei dati di monitoraggio a disposizione.

Il monitoraggio quindi può essere visto come una delle *risposte* dello schema DPSIR che è stato adottato dalla Agenzia Europea per l'Ambiente (EEA) per descrivere in generale l'interazione tra società ed ambiente (Pastres e al., 2011).

Per la maggior parte delle specie chimiche infatti, il bacino scolante è riconosciuto essere come la più importante fonte; la caratterizzazione quantitativa e qualitativa dei suoi carichi, la comprensione della loro variabilità nel tempo e la valutazione dell'importanza relativa dei vari fiumi grondanti sono pertanto argomenti centrali (Collavini e al. 2005).

Questo studio ha permesso inoltre di spostare il punto di vista ambientale dalla laguna al bacino scolante, valutando in maniera innovativa il suo inevitabile e riconosciuto contributo alle variazioni nel delicato ecosistema lagunare.

Ecco quindi come ogni asta ha dimostrato una sua propria specificità, così come riportato nella *Figura 11*.



FFig. 11 Contributo di carico al bacino specifico per asta.

La *Tabella 8* riassume quali sono in percentuale gli inquinanti che caratterizzano sommariamente le varie aste, presentando un carico più rilevante rispetto al contributo in termini di portata al bacino, come da *Fig. 11*.

Tab. 8 Inquinanti caratteristici di ogni asta.

Asta	Inquinanti caratteristici
Marzenego	As totale e solubile, Cr solubile e Cu solubile.
Brenta-Tergola	Solidi sospesi, Cu totale, Pb totale, Fe totale, Cr totale, Al solubile e totale.
Canale dei cuori e Morto	Mn totale, Mo solubile, Ni solubile e Ni totale.
Dese Zero	Al totale, Cu solubile e totale.
Fiumicello-Fiumazzo	Cr totale, Al solubile e totale, Pb totale, Cu totale e solidi sospesi.
Lusore	Zn solubile e totale, Cu solubile e totale, Ni solubile e totale, As solubile e totale.

La monografia costruita per ogni fiume indica oltre che i carichi caratteristici per ogni asta (meglio individuati rispetto alla valutazione percentuale effettuata sul bacino totale), anche la loro distribuzione annua; in tali paragrafi i carichi sono calcolati per gli inquinanti *solubili* e sulla *stima* di quelli *particellati*, al fine di poter meglio correlare tutte le osservazioni sui coefficienti di ripartizione (K_d) determinati per ogni fiume.

La consapevolezza che un'asta contribuisca prevalentemente per un determinato parametro o gruppo di parametri all'inquinamento lagunare, permette di arricchire l'inventario dei dati a disposizione relativi all'apporto di inquinanti alla laguna. Queste informazioni aggiuntive possono anche aiutare gli organi preposti ad attuare le opportune scelte di intervento di tutela dell'ecosistema lagunare e costiero (le *risposte* degli schemi DPSIR), magari agendo sulle fonti di pressione se individuabili o sul fiume che veicola maggiormente un determinato inquinante.

Le monografie costruite per ogni fiume esaminano inoltre le correlazioni per le concentrazioni determinate sul solubile e sul particellato, come preliminare approccio allo studio della relazione tra inquinanti in soluzione e legati al particellato.

Valutazione del ruolo del particellato nel trasporto di inquinanti inorganici.

Nell'ambiente acquatico i metalli possono essere presenti in diverse forme, come ioni, semplici complessi inorganici, complessi con macromolecole organiche (acidi umici) così come metalli adsorbiti sulla superficie del materiale sospeso o all'interno di microorganismi (Buffle e al. 1997).

La più comune suddivisione dei metalli nelle acque è basata sulla separazione tra *frazione disciolta-solubile* e *frazione particellata*. La frazione raccolta con il filtro a 0,45 µm è definita *particellata*, mentre la frazione che passa attraverso il filtro è convenzionalmente definita *solubile-disciolta* (INAP 2002). La frazione disciolta comprende gli ioni metallici liberi, i complessi organici ed inorganici labili, così come i complessi con le macromolecole organiche ed i colloidali (Dragun e al. 2008), che presentano dimensioni comprese tra 1 nm ed 1 µm. Si sottolinea inoltre che, per numerosi metalli in traccia la frazione colloidale è predominante in quella che viene definita come frazione disciolta. Hart e al. (1992) riportano infatti che, nella sezione inquinata del fiume Tambo, il 62% del rame, il 99.6% del ferro e il 99.9% dello zinco nella fase disciolta totale (<0.2 µm) sono associati alla fase colloidale, ovvero sono microdispersi.

Come anticipato nell'introduzione e visti i dati a disposizione, per la valutazione della capacità di adsorbimento del particellato si è utilizzato l'approccio "**Kd metal partitioning**" e successivamente si è effettuato uno studio di correlazione; tale coefficiente è utilizzato fin dagli anni novanta per la valutazione della capacità del particellato di legare gli inquinanti inorganici (*binding*). Muller e Sigg (1990) quantificarono

il coefficiente di ripartizione nelle acque superficiali usando un legante disciolto e parecchi ossidi di metalli come leganti superficiali. Radovanovic e Koelmans (1998) svilupparono invece un modello concettuale di K_d , denominato SWAMP (Sediment Water Algorithms for Metal Partitioning), ed in accordo con tale modello la più importante fase di *binding* per rame e zinco risultò essere costituita da ossidrossidi di ferro e manganese. D'altro canto, molti studi riportano che la ripartizione *metallo solubile-metallo particellato* è fortemente influenzata dal materiale organico rivestito (Lion e al. 1982, Huang e al. 1995, Shi e al. 1998). Loft e Tipping (1998) svilupparono un modello di adsorbimento chimico superficiale per le particelle (SCAMP Surface Chemistry Assemblage Model for Particles) usando un equilibrio chimico simile a quello usato per lo SWAMP. Esso descrive l'equilibrio di adsorbimento di protoni e metalli da parte del materiale organico naturale usando una combinazione di sottomodelli per le singole fasi di *binding*. Le simulazioni effettuate con questo modello suggeriscono che è principalmente il materiale organico presente nei fiumi ed alla loro foce che adsorbe la maggior parte dei metalli in traccia.

La sostanza organica presente nei sedimenti è in buona parte formata da acidi umici che rappresentano i composti di biodegradazione della sostanza organica del legno, che ha come obiettivo finale la mineralizzazione totale del carbonio; tali processo produce sostanze che sono distribuite in un grande intervallo di pesi molecolari. Tali macromolecole vengono anche denominate *acidi fulvici* se sono solubili sia in soluzioni acide che in quelle basiche, ed *acidi umici propriamente detti* se non sono solubili in soluzioni acide ma lo sono solo in soluzioni alcaline. Sono formati da carbonio per circa il 40%, da idrogeno, ma contengono anche ossigeno ed azoto; in alcuni casi si trovano anche zolfo ed altri elementi. Ciò che è particolarmente importante è la presenza di gruppi funzionali, che pur non avendo la polarità dell'acqua, possono formare legami idrogeno e sono, inoltre, dotati di elevata capacità legante. I primi lavori del canadese Schnitzer, che

può essere considerato il padre della chimica degli acidi umici, di Kann, Povoledo ed altri, hanno portato in evidenza il ruolo di tali sostanze nella dinamica ambientale dei tossici inorganici ed anche organici (G. Perin, 2004).

La letteratura suggerisce inoltre come sia il carbonio colloidale il maggiore tra i responsabili del trasporto degli inquinanti inorganici, nonostante la sua bassa abbondanza relativa (<26%) rispetto al carbonio organico disciolto totale. Ciò significa che la *frazione disciolta* dei metalli in traccia rappresenta una sovrastima, in quanto non discrimina la quota parte degli inquinanti adsorbiti sul materiale organico colloidale. Per la laguna di Venezia, alcuni autori hanno dimostrato come il processo di trasferimento di specie metalliche disciolte ad aggregati colloidali che poi precipitano flocculando (“colloidal pumping”), sia particolare; in tale zona infatti risulta prevalere lo stadio colloidale rispetto a quello di flocculazione. Questa caratteristica rimane tale anche alla foce dei fiumi che grondano in laguna, ovvero all’interfaccia tra acqua dolce e salata dove i valori di conducibilità risultano più elevati. Tale particolarità trova spiegazione nel fatto che il carbonio organico presente non deriva da lisciviazione terrestre, ma bensì è prodotto in loco (Martin e al. 1995).

La letteratura riporta inoltre per acque dolci, marine e di foce correlazione inversa del coefficiente di ripartizione con la concentrazione dei solidi in sospensione (O’Connor e al. 1980, Delos e al. 1984, Voice e al. 1985, Di Toro e al. 1986, Honeyman e al. 1988, McKinley e al. 1991, Turner e al. 1996). Tale condizione viene comunemente definita “*particle concentration effect*” (Balls, 1989; Nevissi, 1986): la concentrazione di solidi in sospensione porta infatti ad un aumento della interazione particella-particella di solido e ad una contemporanea diminuzione dei siti disponibili per i fenomeni di binding. Tale fenomeno si è osservato per il fiume Weser (Turner e al., 1992) e per la foce dei fiumi Tay e Forth (Owens e al. 1997).

Il coefficiente di ripartizione è inevitabilmente legato al concetto di concentrazione di *metallo labile-biodisponibile* presente nelle acque superficiali; la sua concentrazione infatti è direttamente proporzionale alla risposta biologica dell'ecosistema in esame. La valutazione della quantità di metallo labile in soluzione quindi, (peraltro non ancora considerata come obiettivo di qualità nelle norme giuridiche ambientali), potrebbe essere il naturale sviluppo del lavoro di ricerca fin qui condotto, così come già affrontato per altri bacini fluviali da altri autori (Dragun e al. 2009).

La valutazione della biodisponibilità dei metalli pesanti nella laguna centrale di Venezia (ma non per il suo bacino scolante) è stata comunque affrontata, con approccio diverso, da Perin e al. 1997.

Nel nostro caso il coefficiente di ripartizione si è valutato per la totalità del bacino e per ogni asta individuata; l'analisi per asta è descritta nelle monografie che fanno capo ad ogni singolo fiume. La *Figura 12* riassume la distribuzione degli inquinanti tra solubile e particellato per ogni asta, senza indicare il Kd degli elementi conservativi, mentre la *Tabella 9* riassume i Kd calcolati per il bacino totale per ogni anno esaminato in ordine decrescente.

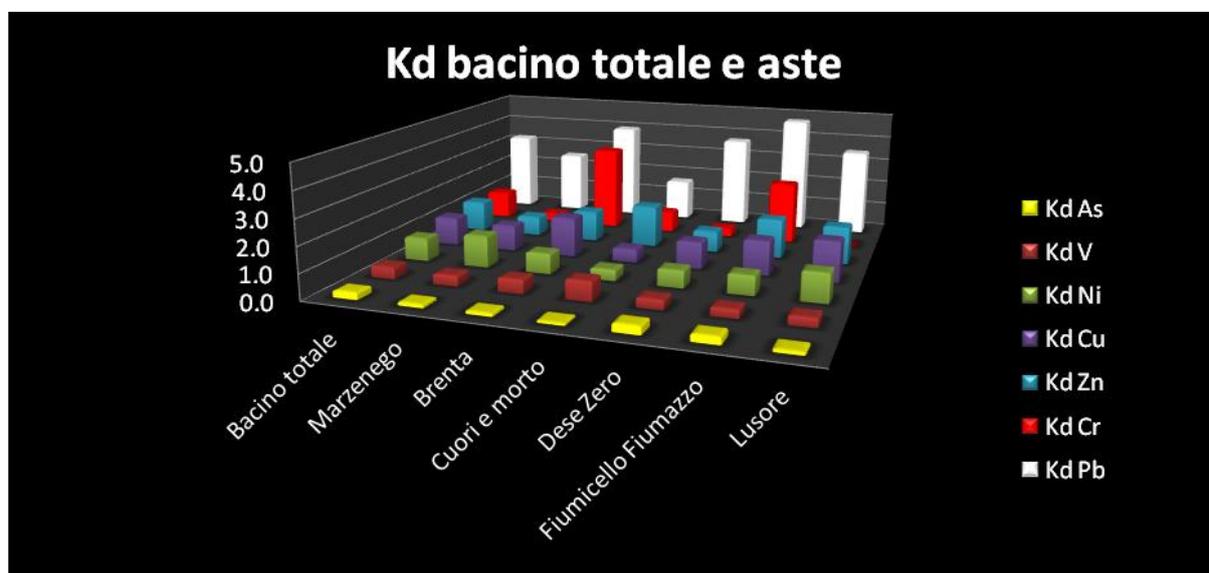


Fig. 12 Kd del bacino scolante totale e differenziati per asta al netto degli elementi conservativi.

Tab. 9. *Kd* annui riferiti al bacino totale in ordine decrescente

Log Kd 2006		Log Kd 2007		Log Kd 2008		Log Kd 2009	
Al	7,9	Al	7,7	Mn	8,2	Mn	8,5
Fe	7,7	Fe	7,6	Fe	7,8	Fe	8,2
Mn	7,6	Mn	7,1	Al	7,5	Al	7,8
Pb	6,7	Pb	6,7	Pb	6,6	Pb	6,9
Co	6,5	Cr	6,2	Cr	6,4	Co	6,8
Cr	6,2	Ni	5,9	Cu	6,3	Cr	6,3
Cu	6,0	Cu	5,8	Co	6,2	Zn	6,1
Ni	5,8	Zn	5,7	Ni	5,8	Ni	5,8
Zn	5,6	V	5,6	Zn	5,7	V	5,6
V	5,3	As	5,1	V	5,6	As	5,0
As	5,2	Co	4,4	As	5,3	Cu	2,8

Le barre e la tabella evidenziano come il piombo sia l'inquinante maggiormente presente in forma particellata, e come gli elementi si ripartiscano in maniera diversa a seconda dell'asta e dell'anno considerato. I dati relativi al coefficiente di ripartizione per il bacino nella sua totalità sono in buon accordo con quanto riportato dalla letteratura internazionale (Nguyen e al. 2005) nonostante i valori così calcolati possano soffrire di una leggera sottostima; non si è potuto infatti normalizzare il dato del *Kd* sul carbonio disciolto e colloidale (particolarmente abbondante a salinità rilevanti) in quanto tali dati non erano disponibili (Martin e al. 1995).

Il fatto che il coefficiente di ripartizione possa essere diverso da fiume a fiume è confermato dalla letteratura, che suddivide le caratteristiche di ripartizione degli inquinanti inorganici in *comuni* ad ogni foce e *sito specifiche* (Owens e al. 1997). Si vedano le monografie dedicate ad ogni singola asta per i commenti in merito.

Il calcolo del coefficiente di ripartizione permette di individuare quali sono gli inquinanti portati dal bacino scolante in forma prontamente biodisponibile; il metallo o metalloide trattenuto dal sedimento è più difficilmente assimilato e bioaccumulato dagli organismi viventi. Diversi studi effettuati in laguna con vari approcci evidenziano infatti una ridotta capacità degli inquinanti del sedimento ad essere rilasciati nelle acque interstiziali e nelle acque di colonna (Argese e al. 2004).

In termini assolutamente generali si osserva inoltre come a fronte del calcolo di tale coefficiente, gli inquinanti maggiormente biodisponibili portati dal bacino scolante siano l'arsenico e il vanadio, seguiti da nichel e rame. Dall'analisi degli andamenti delle portate e della torbidità annua (Figura 13), si nota inoltre come il coefficiente di ripartizione sia indipendente da questi due parametri.

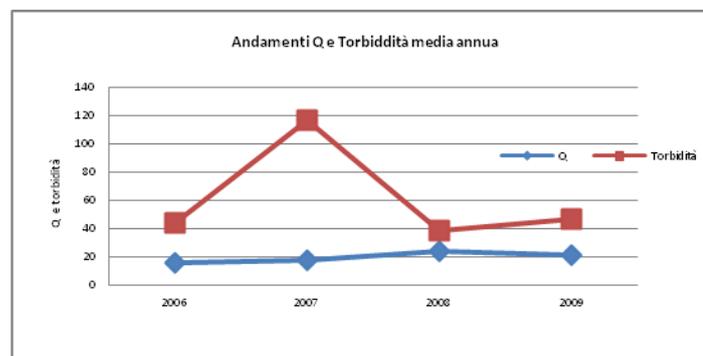


Fig. 13 Andamenti di portata e torbidità calcolati sulla media dei dati annui.

Il calcolo del K_d ben si accorda inoltre con gli studi relativi alla evoluzione morfologica della laguna. Il bilancio di massa dei solidi (ovvero dei sedimenti) della laguna di Venezia si compone di due voci attive, quelle dei carichi in ingresso dalla terraferma e della deposizione atmosferica sugli specchi acquei, e di una voce passiva, quella degli scambi con il mare attraverso le bocche di porto. La situazione attuale è caratterizzata da un bilancio negativo, ovvero dalla perdita netta di sedimenti verso il mare (e conseguente erosione della laguna) con una quantità stimata annua di 520000 metri cubi di sedimento a

fronte di 15000-30000 metri cubi mediamente apportati dal bacino scolante (principale fonte), (De Nat e al. 2010).

La conoscenza della capacità di *binding* del particolato portato dal bacino scolante permette di arricchire di informazioni dettagliate lo schema DPSIR che descrive l'evoluzione morfologica della laguna, dove la *concentrazione di solidi sospesi* è classificata come *stato* (Figura 14) (De Nat e al. 2010).

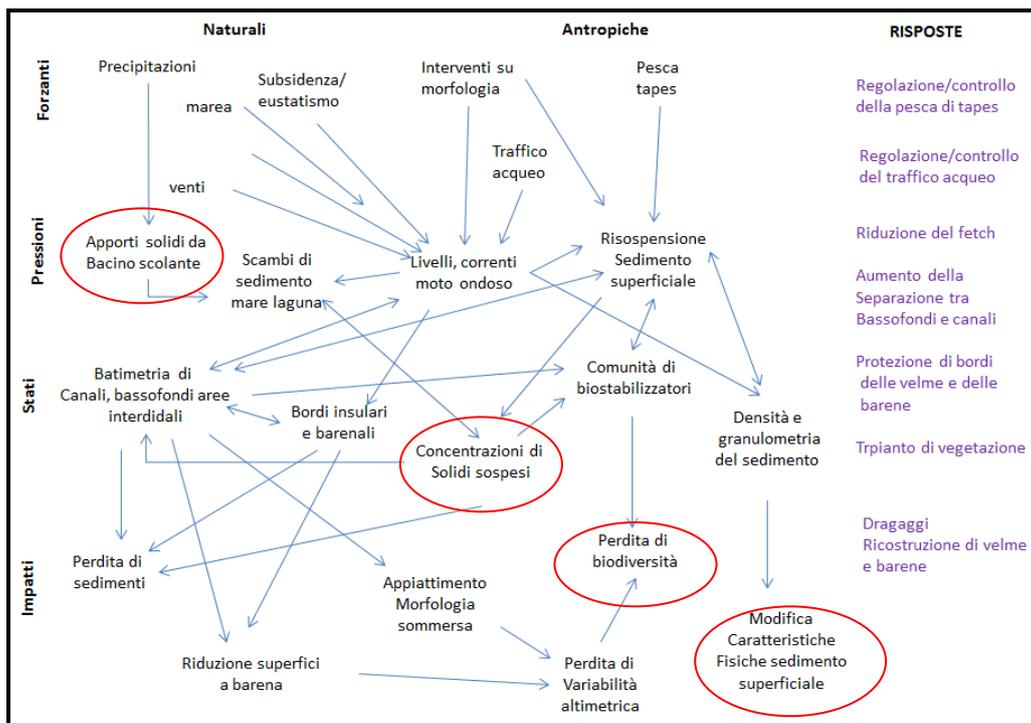


Fig.14 Schema DPSIR dell'evoluzione morfologica della laguna.

Tra le *pressioni* si possono infatti indicare le aste (dettagliando quindi gli *apporti del bacino scolante*) e tra gli *impatti* si può dettagliare, grazie alla conoscenza degli inquinanti maggiormente biodisponibili, la eventuale *perdita di biodiversità*, nonché la *modifica delle caratteristiche del sedimento superficiale* nota la sua capacità di inglobare determinati inquinanti inorganici.

Le capacità o meno di un sedimento proveniente da una determinata asta di fare da adsorbente nei confronti di un determinato inquinante inorganico, aiuta anche ad integrare tutti quegli studi che hanno permesso di suddividere la laguna in più sottobacini a seconda

delle caratteristiche dei sedimenti analizzati, correlando (se possibile) ogni sottobacino alle caratteristiche proprie dei solidi di ogni singola asta in esso sfociante (E. Molinaroli e al., 2008).

Monografie delle sei aste indivisuate

FIUME BRENTA

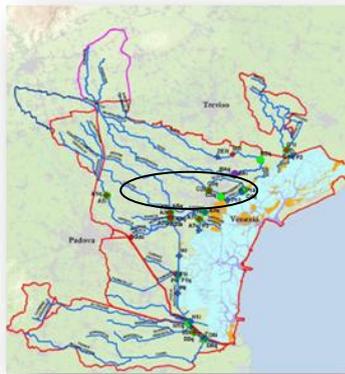


Fig. 15 Fiume Brenta di fronte a Villa Giovanelli, Noventa Padovana (PD)
(<http://www.venetofilmcommission.it/?pg=loc&loc=194>)

Descrizione geografica del fiume

Il Brenta (*Figura 15*) è uno dei principali fiumi tra quelli che sfociano nell'alto Adriatico, scorre in Trentino Alto Adige e Veneto ed è lungo 174 km.

Nasce nel Lago di Levico e Caldonazzo ad una altitudine di 450 m s.l.m., presenta una portata media a Bassano del Grappa di 60-90 m³/s e il suo bacino si estende per 5840 Km²; sfocia nel mare Adriatico a Chioggia.

Le popolazioni dei territori attraversati dal fiume lo hanno sempre nominato al femminile, la *Brenta*. Questo nome indica, nel dialetto trentino e soprattutto in Valsugana, per estensione, le riserve di acqua che i paesi tenevano in caso di incendi. La storia e i ricordi ancestrali delle terribili alluvioni subite dalle popolazioni del Veneto centrale hanno coniato il termine "Brentana" per alluvione.

Fino alla piena del 589 il Brenta sfociava assieme al Piave in quella che oggi è la bocca di porto del Lido, percorrendo il letto dell'attuale Canal Grande, mentre il Piave giungeva dall'attuale canale lagunare di San Felice. A seguito della rotta, il Brenta sfociò nell'attuale bocca di Malamocco, ed il Piave prese il corso attuale del Sile, lasciando le terre attorno ai loro vecchi corsi alla mercé delle maree, che li impaludarono formando l'attuale Laguna di Venezia.

Il percorso attuale del fiume è così suddivisibile:

- la **sorgente**
- la **parte montana**
- La "**Brenta Superiore**
- la **Brenta Vecchia**
- la **Brenta Nova**

- **la Brenta della “Cunetta”**
- **Taglio nuovissimo del Brenta**

La storia idrogeologica del fiume insegna inoltre che il Brenta con il Piave è considerato uno dei due fiumi che hanno generato la Laguna di Venezia. Il deflusso delle acque del Brenta, all’uscita dallo sbocco della valle Canale di Brenta, a sud di Bassano del Grappa, hanno interessato nei secoli l’attuale territorio compreso tra il percorso del Bacchiglione e del Tergola e del Musone (<https://it.wikipedia.org/wiki/Brenta>)

Punti di campionamento

- Brenta Vecchia

La descrizione del corso del fiume Brenta coinvolge l’analisi dei dati forniti da 10 punti di campionamento periodico presenti sul ramo “**Brenta Vecchia**” (*Tabella 10*), inclusi i suoi affluenti. I punti di campionamento elencati sono ordinati da monte a valle.

Tab.10 Stazioni di campionamento individuate sul fiume Brenta.

Codice stazione	Corso d’acqua	Tipologia stazione
416	Muson Vecchio	Sorgente
417	Acqualunga	Secondaria
418	Rio Storto	Secondaria
140	Muson Vecchio	Secondaria
139	Naviglio Brenta	Secondaria
479	Pionca	Sottobacino
480	Tergolino	Sottobacino
135	Rio Serraglio	Sottobacino
132	Taglio di Mirano	Sottobacino
137	Naviglio Brenta	Foce

Per giustificare la scelta di queste stazioni è doverosa un approfondimento del ramo Brenta Vecchia. Iniziando con il Muson Vecchio si può dire che questo ramo prende origine da diverse polle sorgive situate principalmente nel territorio comunale di Loreggia. In corrispondenza dell’abitato di Loreggiola il corso d’acqua riceve, in sinistra idrografica, lo scolo Acqualunga e, circa due chilometri più a valle, in destra idrografica, lo scolo Rio Storto. Il Muson Vecchio, a valle di Camposampiero, piega verso Sud-Est ed entra nel comune di Massanzago, lasciando poi la Provincia di Padova per entrare in quella di Venezia. A Mirano il Muson Vecchio diventa canale Taglio di Mirano e, a Mira, entra nel Naviglio Brenta.

La naturale morfologia del Muson Vecchio è stata alterata dall’uomo che lo ha canalizzato quasi fino alle sorgenti. Il tratto del Muson compreso tra le sorgenti e Camposampiero, presenta acque abbastanza veloci e substrati ghiaiosi-sabbiosi. Il rimanente tratto è invece caratterizzato da acque più lente e da substrati prevalentemente limosi. Lo scolo Pionca e lo Scolo Tergolino invece, originano entrambi dal Fiume Tergola nella zona di Vigonza, e confluiscono nel Naviglio Brenta a Mira dopo aver sottopassato il Canale Taglio di Mirano (http://it.wikipedia.org/wiki/Naviglio_del_Brenta, A.R.P.A.V, 2009).

Per il fiume Tergola, suo affluente presso Stra, si è effettuata invece un’analisi separata, visto che le stazioni di campionamento permettevano di seguire il corso del fiume da monte a valle.

Analisi ambientali dei dati

I risultati dell'analisi statistico descrittiva dei dati sperimentali è riportata nelle tabelle di Appendice II.

Commento sulle concentrazioni di inquinanti e confronto con dati bibliografici

La concentrazione totale dei metalli disciolti del fiume Brenta ben si sposa con l'ordine di crescita delle concentrazioni delle specie metalliche labili proposta da Dragun e al. nel 2008, ovvero:



Fa eccezione il manganese solubile, la cui concentrazione risulta essere sensibilmente più bassa in media. La letteratura inoltre suggerisce alta variabilità temporale per ferro e manganese in soluzione, soprattutto da una stagione all'altra (Gaillardet e al. 2004). Dall'analisi degli andamenti e della statistica descrittiva si evince che per i dati del fiume Brenta, per il periodo analizzato non si conferma tale tendenza; potrebbe però essere giustificata la stagionalità dell'alluminio in soluzione essendo spesso associato a ferro e manganese essendo un elemento costitutivo del particolato. Non si rileva inoltre variabilità temporale neanche nella concentrazione di piombo in soluzione così come invece rilevato da Dragun e al. nel 2009; trova invece conferma l'oscillazione della concentrazione dello zinco solubile. Si conferma inoltre la bassa variabilità lungo l'asta del fiume per Ni e Cr solubile (Dragun e al. 2008) e anche per il Cd (particolarmente stabile in concentrazione nei fiumi del New Jersey, Sherrel e Ross 1999) che infatti non sale mai oltre il limite di rilevabilità. Il rame mostra invece una variabilità in termini di concentrazione paragonabile allo Zn in contrasto con le pubblicazioni citate. L'analisi degli andamenti evidenzia stagionalità per vanadio ed arsenico.

Confrontando le medie degli inquinanti solubili con quelle riportate nella Appendice III, si nota come il Cr solubile del Brenta sia paragonabile a quello presente nel fiume Sava (Croatia) nonché alla media mondiale calcolata da Gaillardet e al. 2004. Le concentrazioni medie di Ni, Cu e Zn solubile risultano invece più elevate rispetto a quanto riportato, mentre il Mn e il Fe solubile (tranne che per il dato relativo al fiume Una, Croatia) risultano invece presenti in concentrazioni più basse. Poiché i dati della tabella di riferimento sono relativi a fiumi praticamente incontaminati, è facile dedurre che Ni, Cu e Zn solubili per tale fiume derivino da fonti antropiche; si sottolinea inoltre come lo Zn sia riconosciuto come ubiquitario tracciante urbano (Migon e al. 2011).

Per quanto riguarda gli inquinanti determinati sul totale si può notare come praticamente tutte le concentrazioni rilevate si trovino al di sotto dei valori di riferimento riportati nell'Appendice III. Il Mn e lo Zn totale sono gli unici invece a presentare una concentrazione rilevante, più elevata anche di quanto riscontrato nel fiume Yangtze in Cina (Appendice III).

Valutazione del Kd dell'asta Brenta-Tergola

Come di consueto si riporta la scala dei Kd stimati (metal partitioning) ordinati dal più elevato al più basso:



e la relativa matrice di correlazione, *Figura 16*:

	Kd Al	Kd As	Kd Cr	Kd Fe	Kd Mn	Kd Ni	Kd Pb	Kd Cu	Kd V	Kd Zn	SSM
Kd Al	1,0										
Kd As	-0,1	1,0									
Kd Cr	0,4	-0,4	1,0								
Kd Fe	0,6	-0,3	0,6	1,0							
Kd Mn	0,4	-0,1	0,4	0,4	1,0						
Kd Ni	0,3	0,2	0,0	0,1	-0,1	1,0					
Kd Pb	0,5	-0,2	0,6	0,8	0,5	0,1	1,0				
Kd Cu	0,6	-0,4	0,4	0,5	0,2	-0,1	0,4	1,0			
Kd V	-0,1	-0,1	0,5	0,3	0,0	-0,3	0,3	0,1	1,0		
Kd Zn	0,5	-0,4	0,4	0,6	0,4	-0,1	0,6	0,7	0,3	1,0	
SSM	0,6	-0,4	0,6	0,8	0,5	0,0	0,8	0,4	0,3	0,6	1,0

Correlazione significativa ($p < 0.05$) evidenziata in rosso.

Fig. 16 Matrice di correlazione dei coefficienti di ripartizione per il fiume Brenta.

Commenti e confronto con dati bibliografici

Osservare un elevato coefficiente di ripartizione per il piombo e più basso per rame e nichel trova riscontro nella bibliografia internazionale che attribuisce tale comportamento sia a ad aree con basso inquinamento come le coste del nord dell'Australia sia a zone più inquinate come l'estuario del fiume Scheldt (Owens e al. 1997).

E' importante inoltre sottolineare come i valori per i coefficienti stimati siano più bassi (in termini di log Kd) rispetto a quanto riportato nella Tabella precedentemente citata.

Questa osservazione suggerisce come tale asta dimostri caratteristiche proprie in termini di Kd e non possa essere codificata, almeno, in base a tale parametro, come contaminata o meno.

E' importante inoltre sottolineare come il cromo per tale asta sia immediatamente successivo al piombo nella scala dei Kd, a dimostrare la tendenza per tale fiume di vedere tale inquinante come particellato a differenza di altre aste.

La buona correlazione tra il coefficiente di ripartizione degli elementi conservativi e dei solidi sospesi con quello del piombo (*Figura 14*) vanno a confermare la capacità del particellato di fare da spugna per questo inquinante. Tale comportamento si osserva anche per lo zinco ed il rame che quindi si suppone possano essere coinvolti nei medesimi fenomeni di "binding" cui è soggetto il piombo.

Discorso a parte merita invece il cromo che mostra buona affinità con la ripartizione solido-disciolti degli inquinanti veicolati dal particellato, ma contemporaneamente anche con il Kd del vanadio, che invece dimostra essere con l'arsenico uno degli inquinanti tendenzialmente presenti in soluzione (*Figura 16*). Si può quindi pensare che la quota parte di cromo che non viene adsorbita dal particellato, rimanga in soluzione con il medesimo meccanismo che lascia in soluzione il vanadio.

Va sottolineato inoltre che per tale asta il cromo mostra un Kd più elevato rispetto agli altri fiumi analizzati e rispetto al bacino totale; nel Brenta infatti sembra che il quantitativo di cromo sia maggiormente veicolato dal particellato.

E' importante sottolineare la presenza di correlazione inversa tra il Kd del rame e quello dell'arsenico (*Figura 16*); questo conferma il fatto che, mentre l'arsenico è presente tendenzialmente in fase disciolta il rame si presenta in fase particellata (Kd più elevato); ciò significa che i meccanismi di trasporto dell'inquinante sono sostanzialmente inversi.

Interessante inoltre è notare come il Kd per tutti gli inquinanti analizzati non sia mai inversamente correlato ai solidi in sospensione come invece spesso riportato in letteratura (Yuefeng e al. 2000).

Valutazione delle correlazioni sulle concentrazioni

Correlazione per gli inquinanti solubili

	Al sol	As sol	Cr sol	Fe sol	Mn sol	Mo sol	Ni sol	Pb sol	Cu sol	SSM	V sol	Zn sol
Al sol	1,0											
As sol	-0,1	1,0										
Cr sol	0,0	-0,1	1,0									
Fe sol	0,0	0,0	0,0	1,0								
Mn sol	0,2	0,1	0,1	0,6	1,0							
Mo sol	0,2	0,5	0,0	0,1	0,1	1,0						
Ni sol	0,1	0,5	0,0	0,2	0,1	0,6	1,0					
Pb sol	0,1	-0,1	0,2	0,3	0,5	-0,1	0,2	1,0				
Cu sol	0,1	0,8	-0,1	0,0	0,0	0,4	0,5	0,1	1,0			
SSM	0,1	0,7	-0,1	0,0	-0,1	0,4	0,3	0,0	0,7	1,0		
V sol	0,0	0,6	0,2	-0,1	-0,1	0,3	0,2	0,1	0,4	0,5	1,0	
Zn sol	0,1	0,1	0,0	0,2	0,1	0,3	0,5	0,2	0,4	0,1	0,0	1,0

Correlazione significativa ($p < 0.05$) evidenziata in rosso.

Fig. 17 Matrice di correlazione per gli inquinanti in soluzione del fiume Brenta.

Commenti e confronto con dati bibliografici

Una buona correlazione tra gli inquinanti in soluzione (*Figura 17*) dimostra un loro comportamento analogo per la fase disciolta (Balkis e al. 2009). Si nota infatti come le correlazioni coinvolgano gli elementi che si trovano nella stessa zona della scala dei Kd. A titolo di esempio si ponga l'attenzione su manganese e piombo che sono veicolati dal particellato: essi presentano buona correlazione sulle concentrazioni solubili in quanto la parte disciolta è tale per il medesimo meccanismo di binding-elemento conservativo. Ad ulteriore conferma si ponga l'attenzione su arsenico, nichel e molibdeno: trattasi di inquinanti che si trovano nella parte finale della scala dei coefficienti di ripartizione, e ciò indica un comportamento analogo in termini di dissoluzione dell'inquinante inorganico (*Figura 17*). Una annotazione va effettuata sul rame che sappiamo essere in questo fiume veicolato dal particellato; probabilmente la parte che va in soluzione ha un meccanismo analogo a quello che mantiene in soluzione molibdeno, nichel e vanadio, cioè la formazione di complessi stabili in soluzione (Nguyen e al. 2005). La buona correlazione tra i solidi in sospensione e l'As e il Cu in soluzione potrebbe risiedere in quello che la letteratura internazionale definisce "effetto solido" (Yuefeng e al. 2000).

Correlazione per gli inquinanti particellati (stimati)

	Al part.	As part.	Cr part.	Fe part.	Mn part.	Ni part.	Pb part.	Cu part.	SSM (mg/l)	V part.	Zinco part.
Al part.	1,0										
As part.	0,9	1,0									
Cr part.	1,0	0,8	1,0								
Fe part.	1,0	0,8	1,0	1,0							
Mn part.	1,0	0,8	1,0	1,0	1,0						
Ni part.	0,7	0,8	0,7	0,7	0,7	1,0					
Pb part.	1,0	0,8	1,0	1,0	1,0	0,7	1,0				
Cu part.	1,0	0,8	1,0	1,0	1,0	0,7	1,0	1,0			
SSM (mg/l)	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	-0,1	0,0	0,0	1,0		
V part.	0,6	0,4	0,6	0,6	0,6	0,2	0,6	0,6	0,0	1,0	
Zinco part.	1,0	0,8	1,0	1,0	1,0	0,7	0,9	1,0	0,0	0,6	1,0

Correlazione significativa ($p < 0.05$) evidenziata in verde.

Fig. 18 Matrice di correlazione per gli inquinanti particellati (stima).

Commenti e confronto con dati bibliografici

E' facile notare come gli inquinanti particellati siano nella loro forma praticamente tutti ben correlati tra loro (*Figura 18*). Tale caratteristica è confermata dai dati trattati in letteratura per il lago Balaton (Nguyen e al. 2005), per il fiume Hindon (Jain e Sharma, 2001) e per il fiume Vesdre (Houba e al. 1983). La bassa correlazione rilevata per tutti gli inquinanti particellati con i solidi in sospensione (in letteratura spesse volte è negativa, si vedano i dati per il fiume Hindon e per il fiume Vesdre) risiede probabilmente in un cosiddetto "effetto diluizione" (Nguyen e al. 2005); il materiale permanentemente sospeso nella colonna d'acqua e ricco di metalli in traccia potrebbe infatti essere diluito dalla temporanea risospensione del particellato presente sull'alveo del fiume, meno contaminato da inquinanti inorganici.

Valutazione dei carichi

In termini di portata il bacino del fiume Brenta-Tergola si attesta (per il periodo in esame, ovvero per il periodo 2006-2009) con un contributo medio del 35% rispetto alla portata totale del bacino scolante; si sottolinea che la media è notevolmente abbassata dal dato relativo all'anno 2009 dove il Brenta contribuisce solo per un 23%. La portata inferiore dell'anno indicato contribuisce ad abbassare i contributi di carico della maggior parte degli inquinanti; in particolare invece il cromo, rame e zinco particellato e l'alluminio sia solubile che particellato dimostrano di essere indipendenti dal brusco calo di portata per l'anno indicato.

Effettuando una valutazione per anno dei carichi di inquinanti solubili trasportati da tale asta (*Figura 19*), si nota come gli inquinanti inorganici maggiormente trasportati in soluzione sono lo zinco, il ferro, l'arsenico e l'alluminio.

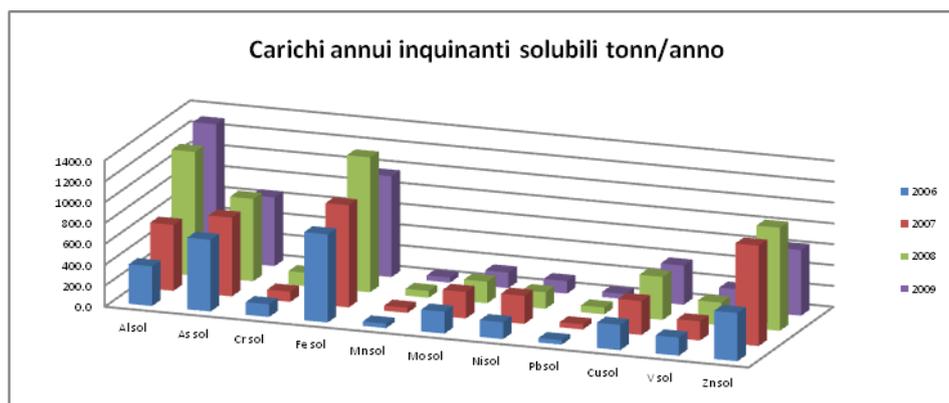


Fig. 19 Valutazione dei carichi annui solubili per il fiume Brenta.

Nonostante la tendenza della maggior parte di tali inquinanti ad essere trasportati in fase particellata (essendo elementi costitutivi), ad eccezione dell'arsenico, il loro contributo di carico in fase solubile rimane rilevante; ciò indica che il dilavamento del suolo (di cui ne sono i costituenti) è la maggior fonte di tale inquinanti così come accade per altri fiumi (Migon e al. 2011). Il fatto poi che i sedimenti del Brenta siano caratterizzati da un elevato background pedo-geochimico di As (Ungaro e al. 2007), suggerisce che il suolo sia la fonte principale anche di tale metalloide.

L'analisi della stima dei carichi di inquinanti inorganici particellati è stata condotta al netto dei carichi degli inquinanti conservativi (Al, Fe, Mn), *Figura 20*.

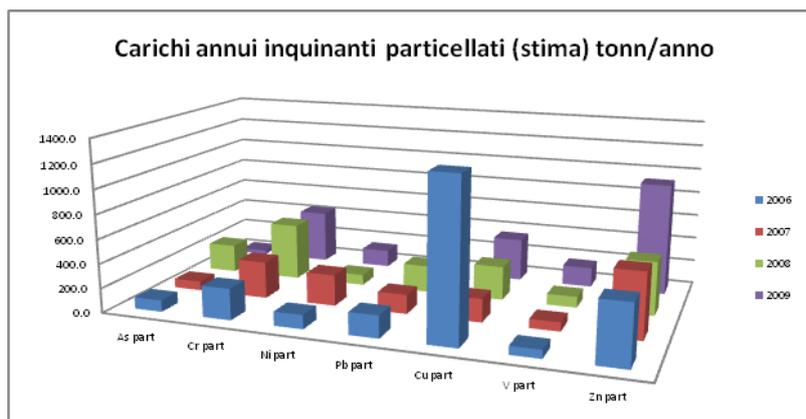


Fig. 20 Valutazione dei carichi annui di inquinanti particellati (stima).

Si noti come i carichi degli elementi trasportati con il sedimento vanno d'accordo con la classifica dei coefficienti di ripartizione precedentemente stilata; evidente la tendenza per questa asta di trasportare il cromo in forma particellata, così come il rame.

La *Tabella 11* riassume le tipologie di carico tipiche per il fiume Brenta:

Tab. 11 Carichi di inquinanti tipici per il fiume Brenta.

Carichi inquinanti in soluzione	Carichi inquinanti particellati (stima) (al netto elementi conservativi)
Zinco	Cromo
Ferro	Nichel
Arsenico	Rame
Alluminio	Zinco

Analizzando l'istogramma che descrive il contributo di carico per anno rispetto al bacino totale (*Figura 21*), risulta inoltre evidente come il fiume Brenta sia l'asta che maggiormente veicola cromo (ed in particolare particellato, si vedano le osservazioni precedenti) in laguna; notevoli risultano essere anche i contributi di alluminio, ferro e piombo, nonché di solidi che infatti veicolano tale inquinanti.

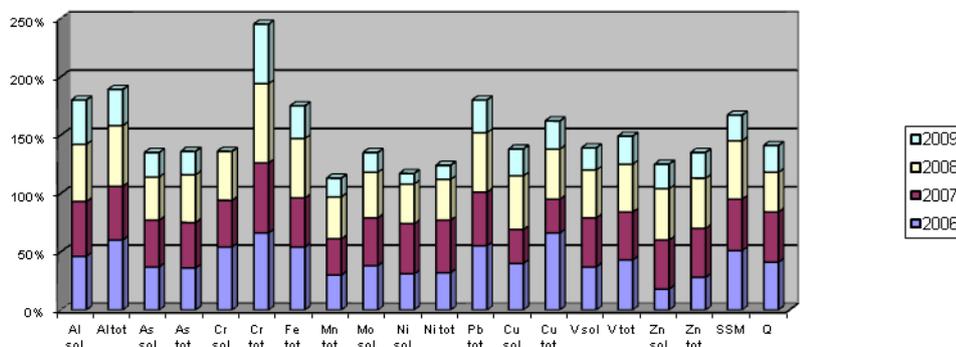


Fig.21 Contributo % di inquinanti al bacino totale.

Commento e riferimenti bibliografici

E' noto fin dagli anni ottanta (Orio e al. 1987, Albani e al. 1995) come il Brenta sia una importante fonte di cromo per il mare Adriatico il quale riceve le sue acque dalla foce posta nella sezione più a

sud della laguna di Venezia; la maggior parte di questo inquinante deriva dagli scarichi delle industrie conciarie poste nel bacino del fiume Fratta-Gorzone, uno dei suoi più importanti affluenti. In Veneto infatti, la maggior parte delle concerie (circa 400 aziende), sono situate nel bacino di tale fiume.

L'idrologia del bacino del Fratta Gorzone è molto complicata, ed è stata modificata attraverso i secoli con lavori di ingegneria che hanno favorito il drenaggio delle acque e la prevenzione dalle alluvioni. Per aumentare inoltre il flusso del fiume vi si immette artificialmente il fiume Adige con lo scopo di diluirne gli inquinanti oltre che aumentarne la portata per favorire gli usi irrigui. La qualità delle acque per l'irrigazione è infatti di vitale importanza per tale zona caratterizzata da agricoltura intensiva internazionalmente nota per la produzione di mele, asparagi e radicchio. Sfortunatamente la qualità chimica e biologica delle acque drenanti da quest'area è stata minata dagli scarichi industriali e dall'agricoltura stessa. Il fiume Fratta per decenni è stato infatti lo scolo delle industrie conciarie della zona. Più recentemente, la maggior parte delle industrie di tale settore hanno ridotto il loro impatto ambientale grazie all'installazione di 5 impianti di depurazione dedicati; le acque di scarico trattate sono coltate in un unico canale (denominato "Tubo") che porta le acque depurate al fiume Fratta (Giusti e al. 2007).

E' noto inoltre come il cromo sia trasportato dai sedimenti all'interno di questo bacino sia grazie ai fenomeni di "binding", che grazie alla costituzione stessa del particellato: i sedimenti del bacino del fiume Fratta presentano un background naturale di cromo relativamente alto (Barakat 2004). La letteratura suggerisce inoltre che, anche qualora il carico di cromo disciolto risultasse più elevato rispetto a quello particellato, tale situazione trova spiegazione nella probabile presenza di particelle colloidali (con diametro inferiore a 0.45 micrometri) che adsorbono una quota parte del cromo portando ad una sovrastima del carico di inquinante solubile (Giusti e al. 2007).

La *Tabella 12* riassume i risultati della statistica descrittiva per questo fiume, in dettaglio riportati in Appendice II.

Tab. 12 Riassunto dei risultati della statistica descrittiva applicata ai dati del fiume Brenta.

Inquinante	LOD	Stagionalità	Valori puntuali	Arricchimento	Analisi box plot			Analogie con il profilo dei solidi sospesi	Note
					Andamento da sorgente a foce	Presenza outliers	Simmetria rispetto alla mediana		
	% Dati < LOQ (sol)	0 non presente 1 inverno 2 estate 1,5 autunno 2,5 primavera	0 non presente n° di casi rilevati	% aumento di concentrazione dalla sorgente alla foce.	0 non presente 1 crescente 0 costante X casuale	0 non presenti 1 presenti	0 non presente 1 presente		
Alluminio	20	1	1	0	0	1	1 st. n. 480 0 st. 137 tot.	0	-
Arsenico	9	2	0	0	X	1	0	0	Concentrazione sul solubile più elevata nella parte centrale del fiume.
Cromo	79	0	0	0	0	1	0	0	Dalla stazione n. 479 i valori superano il limite di quantificazione.
Ferro	85	0	4	0	0	0	0	0	Ferro totale in concentrazione molto più elevata del solubile.
Molibdeno	11	0	1	0	X	1	0	0	Stazione n.139 con medie molto più elevate.
Nichel	57	0	2	0	X	1	0	0	A volte i dati sol sono più elevati del tot.
Piombo	91	0	2	60	0	1	1 st. 137	0	Valutate stazioni con dati superiori LOQ, i dati relativi ai valori puntuali non sempre generano outliers.
Rame	85	0	2	0	X	1	0	0	-
Vanadio	80	1,5,2,5	0	0	X	1	0	0	Non si rileva grossa differenza tra concentrazioni solubili e totali.
Zinco	5	0	2	0	0	1	0	1	A valle concentrazione più elevata.
Solidi sospesi	0	0	1.	0	X	1	0	-	-
Torbidità	0	St. 137, 1	0	0	-	-	-	1	-

Tale tabella evidenzia come per quest'asta il vanadio presenti stagionalità nel periodo primaverile ed autunnale, mentre l'arsenico nel periodo estivo e l'alluminio nel periodo invernale. Si evidenzia inoltre la presenza di valori puntuali per gli inquinanti Al, Fe, Mo, Ni, Pb, Cu, Zn e solidi in sospensione; i valori puntuali rappresentano outliers in tutti i casi tranne che per il Fe. Il piombo è l'unico inquinante per il quale si rileva arricchimento dalla sorgente alla foce, pur non presentando un andamento crescente dei box plot per di dati delle stazioni installate lungo lo scorrere del fiume.

FIUME TERGOLA (affluente Brenta)



Fig. 22 Fiume Tergola

<http://www.magicoveneto.it/Padovano/Tergola/Bike-1.htm>

Descrizione geografica del fiume

Descrivere l'asta di questo fiume (*Figura 22*) significa in sostanza analizzare una parte di un bacino più grande che è quello del fiume Brenta; il fiume Tergola infatti sfocia nel Brenta. Questo fiume ha una lunghezza complessiva di 36 Km ed è il più lungo fiume di risorgiva del padovano; gli argini del fiume sono stati in gran parte risistemati e resi percorribili a piedi ed in bicicletta ed è quindi possibile risalirne il corso fino a Camposampiero.

Il Tergola nasce da fosse di risorgiva, dette "Le Sansughe", circa un chilometro a valle di Cittadella. Il corso d'acqua entra, quindi, nella Palude di Onara da cui riceve ulteriori apporti idrici. All'altezza di Villa del Conte, dal Tergola si origina un ramo secondario che prende il nome di canale Piovego che si immette nel Brenta a Tavo di Vigodarzere. Il ramo principale prosegue in direzione Sud-Est ricevendo, in corrispondenza di Torre di Burri, il fosso Vandura. Subito dopo la confluenza di quest'ultimo una frazione delle acque del Tergola finisce nel torrente Muson dei Sassi, mentre la gran parte lo sottopassa e, immediatamente a valle, riceve le acque del fosso Tergolino. All'altezza di S.Andrea di Codiverno, il Tergola si sdoppia per ricongiungersi dopo alcuni chilometri in località Ca' Bettanini. Prosegue poi verso valle fino a Vigonza dove dà origine a due corsi d'acqua, lo scolo Veraro e il rio Serraglio, che confluiscono nel Naviglio Brenta, il primo a Strà e il secondo a Mira. Il Tergola, ad eccezione di un piccolo tratto iniziale (Palude di Onara), risulta profondamente rimaneggiato dall'uomo che lo ha in gran parte canalizzato e ne ha ridotto la naturale meandricazione. Nella zona più prossima alle sorgenti, il Tergola presenta acque con discreta

velocità di corrente e substrati litici di media granulometria mentre, nel restante suo corso, presenta acque più lentiche e substrati di natura sabbioso-limosa.

La caratteristica del Tergola di essere fiume di risorgiva ne fa un rivo dalle acque cristalline e più stabili e controllabili: questo ha favorito il suo impiego per azionare le pale dei mulini, che lo costellarono fin dall'inizio del secolo scorso (Lazzaro et al. 2009).

Sembra dimostrato inoltre che il Tergola un tempo sfociasse direttamente nella laguna veneta ed è possibile che un suo ramo proseguisse a nord di Vigonza.

Per comodità e semplicità si è deciso di isolare l'asta di questo fiume, che viene descritta con i dati che ci restituiscono 4 punti di monitoraggio che A.R.P.A.V. ha individuato sull'asse di scorrimento del Tergola.

Le stazioni sono quelle rappresentate in *Tabella 13*:

Tab. 13 Stazioni di campionamento individuate sul fiume Tergola.

Codice stazione	Località	Tipologia stazione
415	Tombolo	Sorgente
105	Campodarsego	Secondaria
485	Ponte S. Giustina	Sottobacino
117	Vigonza	Secondaria

Come si può notare, non è presente su tale asta nessuna stazione di foce; tali stazioni infatti, sono presenti alla foce dei fiumi che terminano il loro corso in laguna. Conseguentemente quindi, i dati a disposizione per tale corso d'acqua sono tutti analizzati sul "solubile". Tutte quindi le considerazioni in merito ai solidi sospesi come veicolanti di inquinanti, sono da rimandarsi all'analisi del fiume Brenta, dove si possono valutare dati sperimentali restituiti da stazioni foce (e quindi sul "totale").

La valutazione indipendente dell'asta, ci permetterà di fare comunque tutte le consuete valutazioni sull'andamento dei dati sperimentali, e ci darà la possibilità di valutare il contributo di questo affluente all'asta del fiume Brenta in maniera più chiara.

Come di consueto i parametri che non presentando variazioni lungo l'asse del fiume in esame non sono stati valutati; si tratta di **Sb, Be, Se, Ag, Cd, Co, Hg**.

Analisi ambientale dei dati

I risultati dell'analisi statistico descrittiva dei dati sperimentali è riportata nelle tabelle di Appendice II.

Commento sulle concentrazioni di inquinanti e confronto con dati bibliografici

La concentrazione totale dei metalli disciolti ancora una volta trova riscontro con l'ordine di crescita delle concentrazioni delle specie metalliche in soluzione proposta da Dragun e al. nel 2008, tranne ancora per il manganese solubile che, come nel caso del Brenta, presenta una concentrazione estremamente più bassa, ovvero:

Mo < Pb < Cr < Ni < Mn < V < Cu < As < Al < Zn < Fe

Osservando la *Tabella 14* riassuntiva della statistica descrittiva relativa a tale fiume, si nota come non sia presente alcuna stagionalità per i parametri valutati, a differenza del Brenta (dove il Tergola sfocia) che presenta invece oltre alla “classica” stagionalità per V ed As, anche quella per l'alluminio. L'osservazione critica della statistica descrittiva e degli andamenti dei parametri considerati, conferma la scarsa variabilità temporale per il ferro, il manganese ed il piombo in soluzione (al contrario di quanto affermato da Gaillardet e al. 2004 e Dragun e al. 2009), mentre trova conferma la variabilità dello Zn solubile.

Confrontando i dati a disposizione con quelli delle tabelle di riferimento (Appendice III) si può osservare che se per il parametro piombo e rame il fiume Tergola si può considerare praticamente incontaminato, altrettanto non si può dire per il parametro nichel e zinco. I dati dello zinco e del nichel sono infatti tutti leggermente più elevati in media rispetto a quelli dei fiumi croati e russi classificati come incontaminati dalla Tabella 1 (Appendice III). Va sottolineato comunque come i valori di Zn siano più bassi rispetto a quelli rilevati per il fiume Vistula in Polonia e Kanyaboli in Kenya (Appendice III). Osservando tali dati, ancora una volta trova conferma, la concentrazione particolarmente bassa del Mn in soluzione.

Valutazione delle concentrazioni sulle correlazioni

Se si analizza la matrice di correlazione presentata nella *Figura 23* notiamo una buona correlazione per le concentrazioni di inquinante solubile evidenziate:

	Al sol	As sol	Cr dis	Fe sol	Mn sol	Mo sol	Ni sol	Pb sol	Cu sol	SSM	V sol	Zn sol
Al sol	1,0											
As sol	0,4	1,0										
Cr dis	0,1	0,1	1,0									
Fe sol	0,3	0,3	0,3	1,0								
Mn sol	0,4	0,2	0,2	0,8	1,0							
Mo sol	0,3	0,3	-0,3	0,1	0,1	1,0						
Ni sol	0,4	0,0	0,2	0,6	0,4	0,2	1,0					
Pb sol		0,0	0,3	0,8	0,6		0,5	1,0				
Cu sol	0,4	0,5	0,1	0,3	0,3	0,5	0,5	0,3	1,0			
SSM	0,3	0,3	0,1	0,0	-0,1	-0,2	0,2	0,1	0,3	1,0		
V sol	-0,2	0,2	0,2	0,1	0,0	-0,1	-0,1		0,2	0,0	1,0	
Zn sol	0,2	0,0	-0,2	0,3	0,3	0,4	0,5	0,3	0,4	0,1	-0,2	1,0

Correlazione significativa ($p < 0.05$) evidenziata in rosso.

Fig. 23 Matrice di correlazione delle concentrazioni degli inquinanti solubili.

Si rileva buona correlazione tra le specie in soluzione degli elementi conservativi e quella del piombo, a conferma del medesimo meccanismo che lascia in soluzione (in piccola quantità rispetto a quanto è presente della forma particellata) tali inquinanti. Le correlazioni evidenziate in giallo (*Figura 23*) trovano riscontro anche per il fiume Brenta, tranne che per la relazione rilevata per ferro e nichel, che solo per questo fiume sembrano rilevare un meccanismo analogo grazie al quale rimanere in soluzione. In particolari situazioni si rileva infatti che il nichel coprecipitato con l'idrossido ferrico, possa essere rilasciato in soluzione grazie alla riduzione anaerobica effettuata da alcuni batteri, che porta anche alla dissoluzione degli ossidi di ferro (Quantin e al 2002). Osservando la scala dei Kd per il fiume Brenta si evince come le correlazioni coinvolgano

inquinanti che si trovano alla fine della scala. La *Tabella 14* riassume i dati di statistica descrittiva dettagliatamente riportati nell'Appendice II.

Tabella 14 Riassunto dei risultati della statistica descrittiva applicata ai dati del fiume Tergola.

Inquinante	LOD	Stagionalità	Valori puntuali	Arricchimento	Analisi box plot			Note
					Andamento da sorgente a foce	Presenza outliers	Simmetria rispetto alla mediana	
	% Dati < LOQ (sol)	0 non presente 1 inverno 2 estate 1,5 autunno 2,5 primavera	0 non presente n° di casi rilevati	% aumento di concentrazione dalla sorgente alla foce.	1 crescente 0 costante X casuale	0 non presenti 1 presenti	0 non presente 1 presente	
Alluminio	-	0	1	200	1	0	1 st. 485	-
Arsenico	2	0	1	78	1	1	0	Il metalloide non è presenta alla sorgente.
Cromo	84	0	1	0	0	0	0	La media poco si discosta dal limite di rilevabilità.
Ferro	97	0	1	300 (grazie dato puntuale)	0	0	0	Probabile inquinamento puntuale.
Manganese	93	0	1	400 (grazie a dato puntuale)	0	0	0	Similarità negli andamenti Fe e Mn.
Molibdeno	17	0	0	0	X	0	0	-
Nichel	87	0	2	17 (grazie a dato puntuale)	0	0	0	Il dato di valore puntuale del 2008 è isolato mentre quello di 07.07 è ricollegabile ai valori di Fe e Mn.
Piombo	97	0	2	0	0	1	0	-
Rame	63	0	2	50 (grazie a dato puntuale)	1	1	1 st.117	Valore puntuale del 2008 dovuto a sporcamento.
Vanadio	43	0	0	0	X	1	0	-
Zinco	5	0	2	0	X	1	0	Dati puntuali collegabili a quelli di altri inquinanti.
Solidi sospesi	0	0	0	50	1	1	1	Non ho riscontro con i valori elevati segnalati per altri inquinanti.

Si noti come per tale asta il 60% degli inquinanti presenti arricchimento lungo l'asta (*Tabella 14*), anche se la metà dei casi rilevati sembra essere dovuta a valori puntuali. Tranne per il caso del rame, i dati che presentano arricchimento indipendentemente dai valori occasionali, presentano anche un andamento crescente dei box plot consecutivi dalla sorgente alla foce del fiume in esame. Si noti inoltre come solo nel caso di As, Pb, Cu e Zn i valori puntuali corrispondano ad outliers.

CANALE DEI CUORI E CANAL MORTO



Fig. 24 Canale dei cuori.

http://www.piazzetta-amici.it/foto_citta_villanova_marchesana.html

Descrizione geografica del fiume

Il Canale dei Cuori è un importante corso di bonifica che attraversa trasversalmente il territorio sud del Bacino Scolante (Figura 24). Esso drena, unitamente alla fossa Monselesana che riceve nei pressi di Agna, un'ampia superficie di territorio raccogliendo lungo il percorso, attraverso idrovore, il contributo di undici bacini prevalentemente di tipo agrario. Il canale è tributario dell'idrovora di Ca' Bianca dalla quale le acque vengono immesse nella Botte delle Trezze e quindi in Laguna di Venezia.

Il corso d'acqua Altipiano Paltana è invece un canale di bonifica che solca trasversalmente l'area meridionale del Bacino Scolante. Esso origina dall'unione di numerosi piccoli scoli che drenano la porzione Sud-Est del territorio dei Colli Euganei e procede verso il mare attraversando i comuni di Cartura, Terrassa, Pontelongo, Correzzola e Codevigo. Dopo un percorso di circa 30 km, viene rinominato Canal Morto e poco dopo riceve i canali Barbegara, Rebosola e San Silvestro attraverso lo scarico Generale. Quindi scarica in Laguna attraverso la Botte delle Trezze.

Per descrivere il bacino di questi canali si hanno a disposizione 5 punti di campionamento periodico gestiti da A.R.P.A.V., come indicato in Tabella 15:

Tab. 15 Stazioni di campionamento individuate sul Canale dei Cuori e Morto.

Codice stazione	Tipologia stazione
486	Secondaria
487	Secondaria
493	Sottobacino
482	Sottobacino
492	foce

Come di consueto non si sono considerati gli andamenti per i metalli che presentano valori sempre al di sotto del limite di rilevabilità dichiarato; in particolare per questo bacino si tratta di **Sb, Be, Se, Ag, Cd, Ag, Hg e Fe**.

Analisi ambientale dei dati

I risultati dell'analisi statistico descrittiva dei dati sperimentali è riportata nelle tabelle di Appendice II.

Commento sulle concentrazioni di inquinanti e confronto con dati bibliografici

Ancora una volta la concentrazione totale dei metalli disciolti del fiume in esame trova riscontro con l'ordine di crescita delle concentrazioni delle specie metalliche labili proposta da Dragun e al. nel 2008, tranne, ancora una volta, che per la concentrazione del manganese solubile che risulta essere sensibilmente più bassa in media, e per la concentrazione del nichel che risulta essere invece più alta, ovvero:



Confrontando le medie delle concentrazioni determinate sul disciolto si evince che tale asta risulta praticamente incontaminata per la concentrazione di cobalto; la concentrazione di Mn in soluzione è invece paragonabile a quella del fiume Sava (Appendice III), mentre quella del Cu è confrontabile con quella del fiume Senna classificato come contaminato (Appendice III). Anche la concentrazione di Cr disciolto risulta essere più elevata di quella presente nei corsi d'acqua

incontaminati, così come quella del Ni, più elevata di tutte quelle indicate nell'Appendice III. La concentrazione di piombo solubile è più alta di quella attribuita a corsi d'acqua incontaminati nelle tabelle di Appendice III, ma comunque più bassa di quella indicante i fiumi contaminati. Per concludere, la concentrazione di zinco in soluzione è più alta di quella identificante corsi d'acqua incontaminati, ma comunque più bassa di quella rilevata per il fiume Vistula in Polonia e per il lago Kanyaboli in Kenya.

Valutazione del Kd dell'asta Canale dei Cuori e Morto

Come di consueto si riporta la scala dei Kd (metal partitioning) ordinati dal più elevato al più basso:

$$\text{Mn} > \text{Al} > \text{Fe} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Co} > \text{Cr} > \text{V} > \text{As} > \text{Cu} > \text{Ni}$$

Si può notare come il valore di tale coefficiente risulti ovviamente più elevato per gli elementi "conservativi" costitutivi del particolato fine (Mn, Al e Fe), tipicamente presenti nei fiumi che fanno parte del bacino scolante; anche per questa asta, così come per lo scolo Fiumicello-Fiumazzo ed il fiume Lusore rileviamo un Kd più elevato per il manganese rispetto a quello dell'alluminio. La scala dei Kd ben si sposa con quanto riportato in letteratura (Valenta e al. 1986, Baeyens e al. 1998).

	Kd Al	Kd As	Kd Co	Kd Cr	Kd Mn	Kd Ni	Kd Pb	Kd Cu	Kd V	Kd Zn	SSM	Kd Fe
Kd Al	1,0											
Kd As	0,0	1,0										
Kd Co	0,0	0,5	1,0									
Kd Cr	-0,3	0,0	0,4	1,0								
Kd Mn	-0,1	0,2	0,6	0,4	1,0							
Kd Ni	0,1	0,2	0,1	-0,1	0,0	1,0						
Kd Pb	0,0	0,2	0,4	0,1	0,2	0,5	1,0					
Kd Cu	-0,1	0,0	0,2	0,0	-0,1	-0,2	0,2	1,0				
Kd V	-0,1	0,0	0,2	0,3	0,3	0,1	0,3	0,1	1,0			
Kd Zn	0,3	0,1	0,1	0,1	0,3	0,1	0,1	0,3	-0,1	1,0		
SSM	-0,2	0,1	0,4	0,4	0,1	0,0	0,4	0,3	0,2	-0,2	1,0	0,2
Kd Fe	-0,1	0,2	0,3	0,5	0,5	0,1	0,6	-0,1	0,4	0,1	0,2	1,0

Correlazione significativa ($p < 0.05$) evidenziata in rosso.

Fig. 25, Matrice di correlazione dei coefficienti di ripartizione.

Va precisato che tale asta è l'unica per la quale è stato calcolato il coefficiente di ripartizione per il cobalto. Nonostante i pochi dati a disposizione si è ritenuto opportuno infatti, almeno per un'asta, effettuare il calcolo; tale coefficiente mostra come il cobalto sia preferenzialmente legato al particolato e quindi sia estremamente bassa la sua presenza in soluzione, tanto che l'asta si può considerarne incontaminata. Tale tendenza è confermata dalla buona correlazione del suo coefficiente di ripartizione con quello del manganese e la relazione positiva con i solidi sospesi (Figura 25); tutto ciò è confermato da dati presenti in letteratura (Nguyen e al. 2005). Il fatto inoltre che, anche il coefficiente di ripartizione dell'arsenico sia legato a quello del cobalto suggerisce che quest'ultimo presenti modalità analoghe al metalloide nella sua ripartizione tra disciolto e totale (Balkis e al. 2009).

Ponendo poi l'attenzione sui coefficienti che fanno capo ai componenti conservativi ed al piombo è inevitabile vedere tra loro buona correlazione (Figura 25), nota la tendenza, da letteratura, del piombo ad essere coinvolto in fenomeni di "binding" con gli ossidi di tali elementi (Perin e al. 1997, Balkis e al. 2010).

Il cromo e il nichel, nonostante presentino bassi coefficienti di ripartizione che suggeriscono quindi la loro predominante presenza in forma disciolta (come riportato in letteratura da Nguyen e al., 2005), mostrano buona correlazione con elementi tendenzialmente particellati (piombo e ferro) (Figura 25). È forse possibile che, la minima parte di questi metalli che partecipa a fenomeni di binding, lo faccia con lo stesso meccanismo che coinvolge inquinanti che sono maggiormente protagonisti di questo fenomeno.

Valutazione delle correlazioni sulle concentrazioni

Correlazione per gli inquinanti solubili

	Al sol	As sol	Cr sol	Mn sol	Mo sol	Ni sol	Pb sol	Cu sol	V sol	SSM	Zn sol
Al sol	1,0										
As sol	0,0	1,0									
Cr sol	0,1	0,4	1,0								
Mn sol	0,1	0,0	-0,1	1,0							
Mo sol	0,4	0,2	0,3	0,1	1,0						
Ni sol	0,4	0,1	0,5	0,0	0,6	1,0					
Pb sol	0,2	0,2	0,1	-0,1	0,0	0,1	1,0				
Cu sol	0,4	-0,3	0,0	0,1	0,1	0,4	0,2	1,0			
V sol	0,1	0,0	-0,1	-0,2	-0,1	0,0	0,0	0,1	1,0		
SSM	0,3	0,2	-0,2	-0,1	0,0	-0,3	0,1	0,2	0,2	1,0	
Zn sol	0,3	-0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,4	0,2	0,2	1,0

Correlazione significativa ($p < 0.05$) evidenziata in rosso.

Fig. 26 Matrice di correlazione degli inquinanti in soluzione.

Commenti e confronto con dati bibliografici

Si rileva sostanzialmente buona correlazione (Figura 26) tra le concentrazioni di quei metalli che tendenzialmente si trovano in soluzione, ovvero quegli inquinanti che hanno mostrato un basso coefficiente di ripartizione; l'unico legame che tali metalli potevano inoltre avere con gli elementi conservativi è con la loro fase disciolta, si veda l'alluminio. Il legame mostrato tra le concentrazioni in soluzione di rame e zinco indica che probabilmente che la piccola quota parte di zinco che rimane in soluzione lo fa con lo stesso meccanismo del rame. La buona correlazione dell'alluminio rilevata con Ni e Cu viene confermata da dati di letteratura per fiumi cinesi e nord australiani (Li e al. 2007 e 2010). Lo stesso si può affermare per la correlazione (Figura 26) del cromo con l'arsenico e per quella rilevata tra Ni e Cu. Non si hanno riscontri in merito a quanto rilevato per il molibdeno (in quanto metallo difficilmente analizzato) e per la correlazione positiva rilevata tra Zn e Cu. Bassi valori di correlazione tra questi due metalli si rilevano per il fiume Bynoe in Australia (Munksgaard e al. 2001).

Correlazione per gli inquinanti particellati (stimati)

	Al part	As part	Co part	Cr part	Fe part	Mn part	Ni part	Pb part	Cu part	V part	Zn part	SSM (mg/L)
Al part	1,0											
As part	0,1	1,0										
Co part	0,3	0,5	1,0									
Cr part	0,3	0,1	0,4	1,0								
Fe part	0,8	0,1	0,4	0,5	1,0							
Mn part	0,4	0,4	0,6	0,3	1,0	1,0						
Ni part	0,3	0,2	0,3	0,2	0,9	0,9	1,0					
Pb part	0,7	0,1	0,3	0,0	0,8	0,8	0,8	1,0				
Cu part	0,4	0,1	0,4	0,3	0,9	0,9	0,8	0,8	1,0			
V part	0,2	0,2	0,3	0,3	0,8	0,8	0,7	0,7	0,7	1,0		
Zn part	0,3	0,2	0,2	0,1	1,0	1,0	0,9	0,8	0,9	0,8	1,0	
SSM (mg/L)	0,3	0,2	0,4	0,3	-0,1	-0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	-0,1	1,0

Correlazione significativa ($p < 0.05$) evidenziata in rosso.

Fig. 27 Matrice di correlazione per gli inquinanti particellati (stima).

Commenti e confronto con dati bibliografici

E' facile notare la naturale buona correlazione (*Figura 27*) tra i metalli costitutivi ed il Pb, tanto che generalmente la letteratura non inserisce negli studi di correlazione gli elementi che normalmente sono parte dei solidi in sospensione. Si rileva buona correlazione per il Cu con il Co, il Ni ed il Pb (nonché Fe e Mn) così come riportato in letteratura (Nguyen e al. 2005). La buona correlazione del Pb del Cu e dello Zn con il ferro confermano la tendenza di questi metalli ad essere adsorbiti dai suoi ossidi amorfi (Perin e al. 1997).

La buona correlazione (*Figura 27*) rilevata tra zinco e rame particellato, risiede invece nell'identico meccanismo di "binding" che coinvolge i due metalli, che sono adsorbiti dagli ossidi amorfi di ferro e manganese (Radovanovic e al. 1998).

Interessante notare come raramente vi sia correlazione inversa tra i solidi in sospensione e i metalli presenti nel particolato; l'effetto "diluizione", spesse volte citato in letteratura, non è molto evidente (Nguyen e al. 2005).

Pur presentando un basso valore di Kd (come riportato per altri bacini in letteratura, Valenta e al. 1986, Baeyens e al.1998), il nichel presenta invece buona correlazione con gli elementi costitutivi del particolato (Mn e Fe); è possibile quindi che, anche se in maniera molto labile, esso sia adsorbito dagli ossidi di tali metalli.

Valutazione dei carichi

In termini di portata il bacino del canale dei Cuori e Morto si attesta (per il periodo in esame) con un contributo medio del 9% rispetto alla portata totale del bacino scolante; si sottolinea comunque che la portata di tali canali di bonifica è regolata meccanicamente e negli anni risulta infatti con percentuali di contributo al bacino estremamente diverse; a titolo di esempio per il 2006 tale bacino contribuisce per un 4%, mentre per il 2009 per un 14%.

Effettuando una valutazione per anno dei carichi di inquinanti solubili trasportati da tale asta (Figura 28), si nota come gli inquinanti inorganici maggiormente veicolati in soluzione siano lo zinco, l'arsenico, il nichel, ed il molibdeno. Nonostante la tendenza della maggior parte di tali inquinanti ad essere trasportati in fase particellata, ad eccezione dell'arsenico e del nichel, il loro contributo di carico in fase solubile rimane rilevante. Si nota inoltre come l'alluminio solubile presenti un carico più rilevante di tutti gli altri inquinanti inorganici negli anni 2008 e 2009, e solo per l'anno 2009 superi in carico l'arsenico solubile. Lo zinco solubile invece, supera in carico il nichel solo negli anni 2007 e 2008; risulta costantemente rilevante negli anni il carico del molibdeno in soluzione.

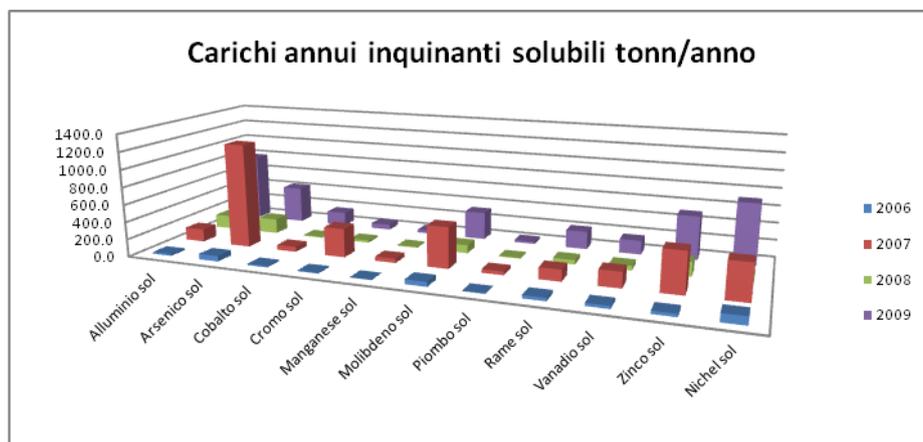


Fig. 28 Carichi annui di inquinanti solubili per il Canale dei Cuori e Morto.

L'analisi dei carichi di inquinanti particellati (stimati) è stata condotta separandone i carichi degli inquinanti conservativi (Figura 29). Per tali inquinanti infatti, risulta evidente che, come da letteratura, il rapporto negli anni rimanga costante a conferma del fatto che sono gli elementi costitutivi del particellato (Forstner e al. 1980).

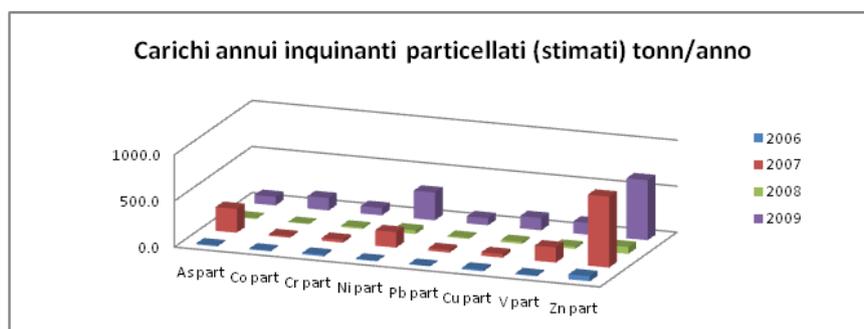


Fig. 29 Carichi annui particellati (stima) per il Canale dei Cuori e Morto.

I carichi di inquinanti particellati più rilevanti sono quelli dello zinco, nichel ed arsenico. In termini assolutamente generali gli inquinanti presentano carichi "conservativi" negli anni.

E' evidente inoltre che, gli anni in cui è stata rilevata una portata più elevata (2007 e 2009), presentino carichi più elevati.

La Tabella 16 riassume le tipologie di carico tipiche per l'asta Cuori e Morto:

Tab. 16 Carichi di inquinanti tipici per il Canale dei Cuori e Morto.

Carichi inquinanti in soluzione	Carichi inquinanti particellati (stima) (al netto elementi conservativi)
Zinco	Zinco
Arsenico	Nichel
Nichel	Arsenico
Molibdeno	

Si noti come i carichi degli elementi trasportati con il sedimento non trovi perfettamente riscontro con la classifica dei Kd, in quanto nichel ed arsenico sono tendenzialmente presenti in soluzione piuttosto che nella fase particellata. A dimostrazione di questo si noti come questi inquinanti presentino un elevato carico anche in fase solubile. Lo stesso si può dire anche per lo zinco, anche se questo si presenta solitamente in forma particellata.

Analizzando l'istogramma che descrive il contributo di carico per anno rispetto al bacino totale (Figura 30), risulta evidente come il Canale dei Cuori e Morto sia l'asta che maggiormente veicola manganese totale, molibdeno solubile e nichel sia solubile che totale. Trova riscontro quindi l'osservazione iniziale effettuata sulla concentrazione del nichel solubile, tendenzialmente più elevata dei dati riportati in letteratura.

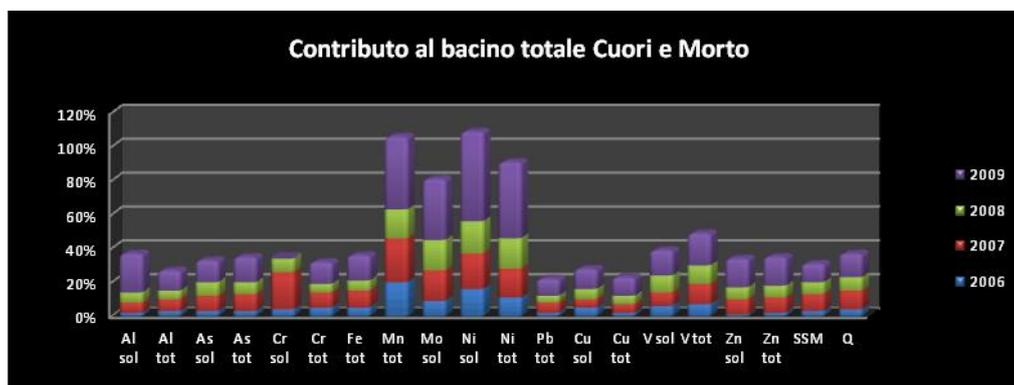


Fig. 30 Contributo % di carico del Canale dei Cuori e Morto rispetto al totale del bacino.

La *Tabella 16* riassume i dati di statistica descrittiva dettagliatamente riportati nell'Appendice III.

Tab. 16 Riassunto della statistica descrittiva applicata ai dati del Canale dei Cuori e Morto.

Inquinante	LOD	Stagionalità	Valori puntuali	Arricchimento	Analisi box plot			Analogie con il profilo dei solidi sospesi	Note
					Andamento da sorgente a foce	Presenza outliers	Simmetria rispetto alla mediana		
	% Dati < LOQ (sol)	0 non presente 1 inverno 2 estate 1,5 autunno 2,5 primavera	0 non presente n° di casi rilevati	% aumento di concentrazione dalla sorgente alla foce.	Andamento da sorgente a foce 1 crescente 0 costante X casuale	Presenza outliers 0 non presenti 1 presenti	Simmetria rispetto alla mediana 0 non presente 1 presente	0 non presente 1 presente	
Alluminio	25	0	0	0	X	1	0	1	-
Arsenico	3	0	0	40	1	1	0	0	-
Cobalto	75	0	0	0	0	0	0	1	Limitata alle stazioni n. 482 e 492.
Cromo	65	2 a valle	1	0	X	1	0	0	-
Manganese	42	0	0	0	0	1	0	1	-
Molibdeno	0	0	1	0	X	1	0	0	-
Nichel	4	0	1	150	X	1	0	1	Arricchimento dovuto solo a valore puntuale.
Piombo	87	0	3	0	0	1	0	0	-
Rame	11	0	1	70 su dato puntuale	X	1	0	1	Il dato puntuale probabilmente dovuto a materiale colloidale.
Vanadio	6	0	1	30 su dato puntuale	X	1	0	1	Stazioni indipendenti in concentrazione; mediane sul solubile e totale identiche.
Zinco	7	0	1	0	X	1	0	0	-
Solidi sospesi	0	1,5-2,5 (foce)	2	0	X	1	0	-	Le stazioni potrebbero essere suddivise in 2 gruppi (486, 487 e 493- n. 482-492)
Torbidità	0	0	1	0	-	-	-	1	Il secondo dato puntuale non viene confermato da andamento torbidità.

La tabella evidenzia come tale asta presenti stagionalità per il cromo ed i solidi in sospensione, ma non per il vanadio e per l'arsenico, come invece tutte i restanti fiumi del bacino. E' importante

inoltre evidenziare come solo nel caso dell'arsenico l'arricchimento del parametro lungo lo scorrere del fiume corrisponda ad un andamento crescente dei box plot relativi alle stazioni consecutive lungo l'asta.

FIUMICELLO-FIUMAZZO



Fig. 31 Chiusa sul Fiumazzo

<http://www.postecode.com/code.php?code=30036&country=italy>.

Descrizione geografica del fiume

Il Fiumicello è un canale artificiale di natura irrigua che scorre in provincia di Padova per una lunghezza complessiva di 12 km (Figura 31). Esso sottopassa il fiume Brenta a Corte, in corrispondenza della Botte di Corte, e prosegue con il nome di scolo Fiumazzo in maniera naturale sino in Laguna di Venezia. (www.bacino-adige.it/KML_corpi_idrici/fiumi/607_10)

La descrizione di tale bacino viene effettuata con l'ausilio dei dati forniti da tre punti di monitoraggio gestiti da A.R.P.A. Veneto, Tabella 17:

Tab. 17 Stazioni individuate sul Canale Fiumazzo

Codice stazione	Tipologia stazione
178	Secondaria
179	Foce
504	Foce

Va sottolineato che per la stazione n. 178 i dati sono spesso incompleti, o meglio per taluni metalli c'è un unico dato a settembre del 2009; in questi casi si è ritenuto opportuno non considerare la stazione nella descrizione degli andamenti.

Come di consueto non vengono valutati gli inquinanti il cui valore si trova sempre al di sotto del limite di rilevabilità, ovvero per quest'asta: **Sb, Ag, Cd, Be, Fe solubile, Mn solubile, Hg, Pb solubile e Se.**

Analisi ambientale dei dati

I risultati dell'analisi statistico descrittiva dei dati sperimentali è riportata nelle tabelle di Appendice II.

Commento sulle concentrazioni di inquinanti e confronto con i dati bibliografici

La concentrazione totale dei metalli disciolti del fiume in esame trova riscontro con l'ordine di crescita delle concentrazioni delle specie metalliche labili proposta da Dragun e al. nel 2008, tranne ancora una volta per il manganese che presenta una concentrazione sensibilmente più bassa in soluzione, ovvero:

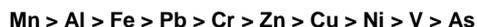


Dall'analisi degli andamenti descritti dalla tabella riassuntiva dell'asta si evince stagionalità oltre che per arsenico e vanadio, anche per cobalto e molibdeno (*Tabella 19*). La concentrazione tendenzialmente più elevata di molibdeno a temperature più alte è confermata da dati di letteratura (Fedoseyeva, 1995 e Shiller 1997); trova riscontro anche la stagionalità del cobalto più alto in concentrazione nei mesi estivi (Dragun e al. 2008).

Confrontando le medie delle concentrazioni determinate sul disciolto si evince che tale asta presenta concentrazioni di Co paragonabili a quelle misurate nel sud della Nuova Caledonia presenti nella Tabella di riferimento 2 (Appendice III). Le concentrazioni di Cr sono invece paragonabili a quelle rilevate per il fiume Sava definito come incontaminato; le concentrazioni di Fe e Mn solubile sono paragonabili a quelle rilevate per i corsi d'acqua incontaminati della Tabella 2 (Appendice III). Le concentrazioni di Ni e Pb sono invece simili a quelle riportate nella Tabella 1 (Appendice III), così come quella dello Zn analoga a quella registrata per il fiume Sava in Croazia. La concentrazione di rame solubile è invece paragonabile a quella rilevata per il fiume Senna, classificato come contaminato.

Valutazione del Kd dell'asta Fiumicello-Fiumazzo

Come di consueto si riporta la scala dei Kd (metal partitioning) ordinati dal più elevato al più basso:



Si può notare come il valore di tale coefficiente risulti ovviamente più elevato per gli elementi "conservativi" costitutivi del particellato fine (Mn, Al e Fe), tipicamente presente nei fiumi (Salomon e Forstner, 1984) che fanno parte del bacino scolante; si sottolinea come il manganese risulti avere un coefficiente maggiore rispetto all'alluminio, così come invece rilevato nel corso degli anni nel calcolo di tali coefficienti per il bacino totale. La scala dei Kd ben si sposa con i dati di letteratura che indicano metalli come il Ni ed il Cu con coefficienti più bassi rispetto al Pb e al Mn (Owens e al. 1997).

La matrice di correlazione per i coefficienti di ripartizione (*Figura 30*) mostra una buona correlazione tra i Kd di seguito riportati in colore rosso:

	Kd Al	Kd As	Kd Cr	Kd Ni	Kd Cu	Kd V	Kd Zn	SSM	Kd Fe	Kd Mn	Kd Pb
Kd Al	1,0										
Kd As	-0,2	1,0									
Kd Cr	0,4	-0,1	1,0								
Kd Ni	0,6	-0,1	0,5	1,0							
Kd Cu	0,5	-0,4	0,3	0,2	1,0						
Kd V	0,3	0,1	0,5	0,1	0,1	1,0					
Kd Zn	0,4	0,2	0,3	0,1	0,3	0,4	1,0				
SSM	0,1	0,0	0,5	-0,1	0,2	0,5	0,4	1,0			
Kd Fe	0,4	0,0	0,6	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	1,0		
Kd Mn	0,4	0,1	0,3	0,1	0,0	0,4	0,6	0,7	0,7	1,0	
Kd Pb	0,5	0,1	0,7	0,5	0,2	0,5	0,5	0,7	0,9	0,7	1,0

Correlazione significativa ($p < 0.05$) evidenziata in rosso.

Fig. 32 Matrice di correlazione dei coefficienti di ripartizione.

Rilevare una buona correlazione tra i coefficienti di ripartizione (*Figura 32*) significa che gli inquinanti ai quali sono riferiti presentano un comportamento analogo nella ripartizione tra disciolto e particellato, (Balkis e al. 2009).

La buona correlazione tra i solidi sospesi e il coefficiente di ripartizione per il ferro, il manganese e il piombo confermano la capacità del particellato di trasportare, tramite i suoi elementi costitutivi, il piombo mediante fenomeni di binding; tale osservazione viene confermata dalla buona relazione rilevata anche per il Kd del ferro con il piombo ed il manganese (Bulkis e al. 2009, Perin e al. 1997).

La buona correlazione (*Figura 32*) inoltre, tra il Kd dello zinco con gli elementi che maggiormente si trovano nel particellato giustificano la sua posizione centrale nella scala dei coefficienti di ripartizione per tale asta; nonostante la sua riconosciuta instabilità nel meccanismo di adsorbimento (Perin e al. 1997), tale metallo presenta un considerevole valore di Kd dovuto probabilmente alla formazione di legami con biossidi presenti sulla superficie del sedimento (Pulford e al. 1989).

Le correlazioni positive rilevate per il Kd del nichel, rame vanadio e cromo con quello del piombo e degli elementi costitutivi indicano che probabilmente il meccanismo di binding è simile per tali metalli a quello che coinvolge il piombo, ma con risultati meno efficaci.

Per il vanadio si può affermare che il fenomeno del binding sia promosso dagli ossidi amorfi esclusivamente del ferro, visto che non vi è correlazione con il comportamento di altri elementi conservativi.

Valutazione delle correlazione sulle concentrazioni

Correlazione per gli inquinanti solubili

Analizzando la matrice di correlazione presentata nella *Figura 33* notiamo come si evidenzia una buona correlazione per le concentrazioni di inquinante solubile indicate in rosso:

	Al sol	As sol	Cr sol	Mn sol	Mo sol	Ni sol	Cu sol	SSM	V sol	Zn sol
Al sol	1,0									
As sol	-0,2	1,0								
Cr sol	0,3	0,3	1,0							
Mn sol	0,1	-0,1	-0,1	1,0						
Mo sol	-0,1	0,4	-0,1	0,3	1,0					
Ni sol	-0,1	0,4	0,2	0,0	0,4	1,0				
Cu sol	0,3	0,3	0,2	0,2	0,1	0,0	1,0			
SSM	0,0	0,5	0,3	-0,3	0,0	0,1	0,3	1,0		
V sol	0,0	0,7	0,4	-0,2	0,3	0,2	0,4	0,6	1,0	
Zn sol	0,2	-0,1	-0,1	0,2	0,3	0,2	0,2	-0,2	-0,1	1,0

Correlazione significativa ($p < 0.05$) evidenziata in rosso.

Fig. 33 Matrice di correlazione per le concentrazioni di inquinanti solubili.

Commenti e confronto con dati bibliografici

La correlazione positiva (*Figura 33*) tra il vanadio e l'arsenico in soluzione con i solidi sospesi rafforzano la convinzione che questi elementi tendano a non essere coinvolti nei fenomeni di binding; la letteratura riporta infatti buona correlazione tra questi due inquinanti (Li e al. 2008). La letteratura non riporta buona correlazione tra la concentrazione in soluzione dell'arsenico e i solidi in sospensione (Munkgaard e al. 2001); particolare il caso della correlazione positiva della concentrazione del metalloide con quella del Ni in soluzione: trova infatti riscontro per lo studio effettuato sul fiume Han (Li e al., 2010), ma non nei dati riportati dal medesimo autore per il bacino del Danjiangkou nel 2007.

Il ruolo del molibdeno si può solo intuire, vista l'assenza del coefficiente di ripartizione per tale metallo; si suppone che anch'esso sia preferenzialmente presente in soluzione, in virtù della sua positiva relazione con il nichel che presenta un coefficiente di ripartizione particolarmente basso.

La buona relazione tra i solidi e il vanadio rafforzano l'affermazione iniziale.

La positiva correlazione (*Figura 33*) tra le concentrazioni in soluzione di V e Cr trova riscontro in letteratura con i dati forniti in letteratura da Li e al. 2008 ma non con i dati riportati dal medesimo autore per il fiume Han nel 2010.

La correlazione positiva rilevata per il vanadio con il rame non trova invece riscontro con i dati di letteratura (*Figura 33*).

Correlazione per gli inquinanti particellati (stimati)

Si è costruita una matrice di correlazione con i dati di inquinanti inorganici particellati stimati alla foce inclusa la torbidità misurata del giorno di campionamento (*Figura 34*).

	Al part	As part	Cr part	Fe part	Mn part	Ni part	Pb part	Cu part	SSM	V part	Zn part	Torbidità
Al part	1,0											
As part	0,6	1,0										
Cr part	1,0	0,6	1,0									
Fe part	1,0	0,7	0,9	1,0								
Mn part	0,9	0,7	0,9	1,0	1,0							
Ni part	0,8	0,5	0,7	0,7	0,7	1,0						
Pb part	0,9	0,7	1,0	1,0	1,0	0,7	1,0					
Cu part	1,0	0,7	0,9	1,0	0,9	0,7	1,0	1,0				
SSM	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,1	0,3	0,2	1,0			
V part	0,6	0,5	0,6	0,6	0,6	0,4	0,6	0,5	0,3	1,0		
Zn part	0,9	0,7	0,9	0,9	0,9	0,7	0,9	0,9	0,2	0,5	1,0	
Torbidità	-0,3	-0,3	-0,2	-0,4	-0,4	-0,4	-0,3	-0,3	0,0	-0,2	-0,3	1,0

Correlazione significativa ($p < 0.05$) evidenziata in rosso.

Fig.34 Matrice di correlazione per gli inquinanti particellati (stima).

Commenti e confronto con dati bibliografici

Anche per quest'asta non risulta evidente quella che la letteratura definisce "effetto diluizione" (Nguyen e al. 2005), non rilevando mai correlazione negativa tra solidi e metalli particellati (Figura 34).

Le correlazioni positive riscontrate (Figura 34) per l'alluminio particellato trovano conferma con quanto riportato in letteratura (Nguyen e al. 2005); lo stesso lo si può affermare per il ferro e il manganese anche se i dati di letteratura presentano valori di correlazione tendenzialmente più bassi per tali elementi costitutivi. Trovano conferma anche le correlazioni rilevate (Figura 32) per Ni, Cu e Zn. Le correlazioni particolarmente elevate (Figura 34) riscontrate per il Cr con Mn, Ni e Zn e del Cu con il Pb ed il Ni trovano conferma con i dati riportati da Sharma e al. nel 2001 per il fiume Hindon in India. La correlazione elevata riscontrata per il Cr ed il Cu trova conferma per i dati riportati per il lago Balaton.

Valutazione dei carichi

In termini di portata il bacino dello scolo Fiumicello-Fiumazzo si attesta (per il periodo in esame) con un contributo medio del 9% rispetto alla portata totale del bacino scolante.

Le portate sono più cospicue per l'anno 2006 (14% del totale), mentre per i restanti anni esaminati il valore di contributo al bacino totale è del 7%.

Effettuando una valutazione per anno dei carichi di inquinanti solubili trasportati da tale asta (Figura 35), si nota come gli inquinanti inorganici maggiormente trasportati in soluzione siano lo zinco, l'arsenico e l'alluminio. E' interessante notare come per il periodo esaminato tali inquinanti non mostrino un comportamento "conservativo" in termini di carico annuo. Per l'anno 2006 spicca infatti il carico dell'arsenico solubile, che solo per tale anno supera in carico tutti gli altri metalli trasportati in soluzione, in particolare l'alluminio. Il 2008 ed il 2009 sono invece caratterizzati da un elevato carico di alluminio solubile, mentre il 2007 è l'unico anno in cui lo zinco ha un carico paragonabile a quello dell'alluminio (Figura 35).

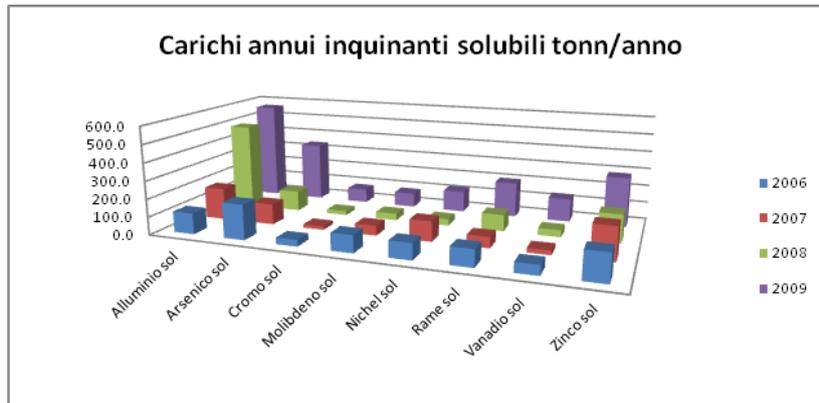


Fig.35 Carichi annui per inquinanti solubili.

L'analisi dei carichi di inquinanti particolati (stima) (*Figura 37*) è stata condotta separando i carichi degli inquinanti conservativi (*Figura 36*). Per tali metalli infatti, risulta evidente che il rapporto negli anni rimanga costante, a conferma del fatto che sono gli elementi costitutivi del sedimento.

Si noti inoltre come, nonostante la portata per l'anno 2009 sia solo il 6% del contributo totale al carico in laguna, il carico di elementi conservativi risulti essere molto più elevato rispetto a quello calcolato per gli anni precedenti (*Figura 36*).

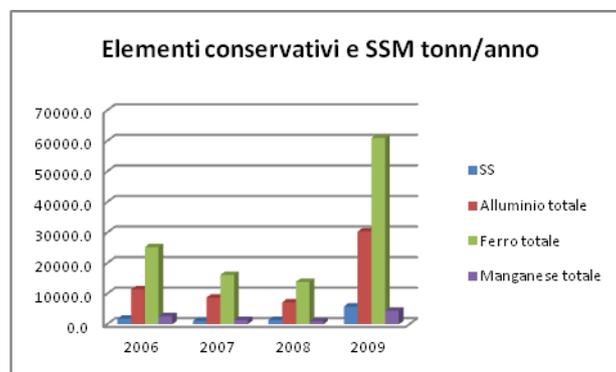


Fig. 36 Carichi annui degli elementi conservativi.

Dall'analisi dei restanti carichi calcolati sulla stima degli inquinanti particolati, risulta evidente come gli inquinanti maggiormente trasportati con il particolato risultino essere: il rame, lo zinco, l'arsenico ed il piombo (*Figura 37*).

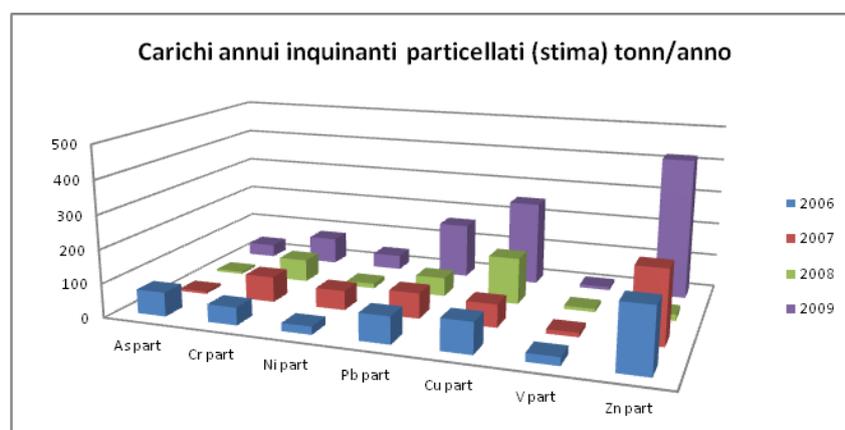


Fig. 37 Carichi annui degli inquinanti particolati (stima).

Anche in questo caso si nota come per l'anno 2009 i carichi siano nel complesso più elevati rispetto al contributo di portata; va sottolineato che questa osservazione può essere effettuata anche per i carichi determinati sul solubile.

Si nota inoltre come il valore di carico per il rame particellato solo per l'anno 2008 superi quello dello zinco, mentre negli altri anni i restanti inquinanti mostrano un comportamento "conservativo", con proporzioni pressoché analoghe.

La *Tabella 18* riassume le tipologie di carico tipiche per l'asta Fiumicello-Fiumazzo:

Tab. 18 Carichi di inquinanti tipici dell'asta Fiumicello Fiumazzo.

Carichi inquinanti in soluzione	Carichi inquinanti particellati (stima) (al netto elementi conservativi)
Zinco	Rame
Arsenico	Zinco
Alluminio	Arsenico
	Piombo

Dall'analisi dell'istogramma del contributo di inquinanti inorganici al bacino scolante nella sua totalità (*Figura 38*), si evidenzia come tali canali artificiali contribuiscano in maniera rilevante al trasporto di solidi in laguna; con i solidi naturalmente trasportano anche i loro elementi costitutivi (uniti al piombo) nonché cromo totale e in particolare alluminio solubile.

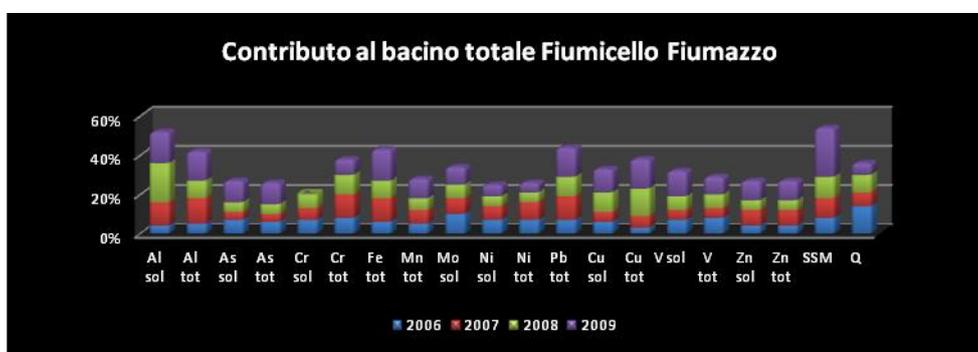


Fig. 38 Contributo % di inquinanti al bacino totale.

Le fonti di inquinamento da cromo sono tipicamente le pratiche agricole, in quanto può essere presente nei fertilizzanti, l'uso di combustibili fossili, industrie metallurgiche e siderurgiche e la fabbricazione di semiconduttori. La natura irrigua di questi canali lega gli inquinanti in essi tipicamente presenti alle pratiche agricole.

E' interessante notare come, dalla consultazione degli archivi delle fonti di pressione che insistono su questi canali artificiali, si rilevi la presenza di una ditta che tratta il recupero di rottami. Si tratta di un'azienda che da circa 70 anni si occupa del recupero, trattamento e commercio di rifiuti speciali non pericolosi, quali rottami ferrosi e non ferrosi di varia natura. Le acque di dilavamento dei piazzali di tale ditta scaricano direttamente nei canali in esame (previa depurazione); è opportuno sottolineare come, sebbene per il periodo in esame i controlli ambientali non abbiano rilevato superamenti di legge per i parametri critici monitorati, un'azienda di tale tipo è sicuramente fonte di cromo, ferro (Grillo e Signoretti, 2004) e manganese tipici metalli derivanti dall'usura delle parti meccaniche dei veicoli ed usura delle loro carrozzerie (Ball e al., 1998), normalmente derivanti anche dal solo dilavamento stradale. Ditte con attività simile sono infatti caratterizzate da acque di dilavamento caratterizzate dalla presenza di metalli in soluzione e sospensione (Studio di impatto ambientale, Ditta Italmetalli Bologna, 2009).

La *Tabella 19* riassume i dati di statistica descrittiva dettagliatamente riportati nell'Appendice III.

Tab. 19 Riassunto della statistica descrittiva applicata ai dati dell'asta Fiumicello Fiumazzo.

Inquinante	LOD % Dati < LOQ (sol)	Stagionalità 0 non presente 1 inverno 2 estate 3,5 autunno 2,5 primavera	Valori puntuali 0 non presente n° di casi rilevati	Arricchimento % aumento di concentrazione dalla sorgente alla foce.	Analisi box plot			Analogie con il profilo dei solidi sospesi 0 non presente 1 presente	Note
					Andamento da sorgente a foce 1 crescente 0 costante X casuale	Presenza outliers 0 non presenti 1 presenti	Simmetria rispetto alla mediana 0 non presente 1 presente		
Alluminio	10	0	2	0	X	1	0	1	Non si ha arricchimento, ma i valori di punta corrispondono da stazione a stazione.
Arsenico	2	2	1	104	X	1	0	0	La stazione n. 179 ha valori più elevati della stazione di foce, sono entrambe a valle.
Cobalto	83 (tot)	2 st. 179	0	0	X	1	0	1 st. 179	Si sono considerati solo i dati sul totale.
Cromo	47	0	0	20 (tot)	1	1	1 (tot)	0	Stazione n. 179 presenta valori più elevati in media.
Ferro	0 (tot)	0	1	0	X	1	0	1	Sono stati valutati solo i dati sul totale, perché il solubile era sempre inferiore a LOQ.
Molibdeno	2	2 st. 179	3	0	X	1	0	0	Disponibile solo il dato sul solubile.
Nichel	41	0	0	0	X	1	0	0	Stazione n. 179 presenta valori più elevati in media.
Piombo	6 (tot)	0	0	0	X	1	0	1 (st. 179)	Dati sul sol. sono al di sotto del LOQ, stazione n. 179 presenta valori più elevati in media.
Rame	7	0	2	0	X	1	1 (st. 504)	1	-
Vanadio	38	2	1	0	X	1	0	0	-
Zinco	4	0	0	0	X	1	0	1	Stazione n. 179 presenta valori più elevati in media.
Solidi sospesi	0	0	2	0	X	1	1	-	I solidi in sospensione decrescono dalla sorgente alla foce.
Torbidità	0	0	0	-	--	-	-	1	Valori puntuali non corrispondono con SSM.

Si noti come arsenico e cromo presentino (*Tabella 19*) arricchimento lungo lo scorrere del fiume, ma solo nel caso del cromo questo sia confermato dall'andamento crescente dei box plot consecutivi lungo l'asta. Oltre alla "classica" stagionalità per vanadio ed arsenico, tale asta presenta anche stagionalità estiva per cobalto e molibdeno. Si sottolinea inoltre, che tutti i valori puntuali segnalati corrispondono ad outliers.

FIUME LUSORE



Fig. 39, Ponte sul Lusore

<http://www.postecode.com/code.php?code=30036&country=italy>

Descrizione geografica del fiume

Lo Scolo Lusore si origina, nel comune di Borgoricco, dal torrente Muson dei Sassi e, lungo il suo percorso, drena la fascia di territorio attorno ad esso (*Figura 39*). Prima di sfociare in Laguna di Venezia il Lusore riceve, in sinistra idrografica, le acque del canale Menegon. Il Lusore presenta acque abbastanza veloci ed i substrati sono prevalentemente sabbiosi-limosi. La foce è nota anche come Lusore-Brentelle.

Il Lusore compare già in alcune rudimentali mappe della centuriazione romana e rappresenta uno dei simboli dello stemma araldico del comune di Borgoricco (<http://www.veneziabike.it/lusore.html>).

La descrizione dell'asta di questo breve corso d'acqua (32 Km) è possibile con l'ausilio delle due stazioni di monitoraggio che A.R.P.A.V. ha individuato sul suo corso.

La descrizione di tale bacino viene effettuata con l'ausilio dei dati forniti da due stazioni di monitoraggio di competenza di A.R.P.A. Veneto, *Tabella 20*:

Tab. 20 stazioni individuate sul corso del fiume Lusore

Codice stazione	Tipologia stazione
131	Sottobacino
490	Foce

Come di consueto non si è effettuata l'analisi degli andamenti per i metalli che presentano valori sempre al di sotto del limite di rilevabilità dichiarato; in particolare per questo bacino abbiamo **Sb, Be, Se, Ag, Cd, Co, Hg e Pb** "solubile".

Analisi ambientale dei dati

I risultati dell'analisi statistico descrittiva dei dati sperimentali è riportata nelle tabelle di Appendice II.

Commento sulle concentrazioni di inquinanti e confronto con i dati bibliografici

La concentrazione totale dei metalli disciolti del fiume Lusore ben si sposa con l'ordine di crescita delle concentrazioni delle specie metalliche labili proposta da Dragun e al. nel 2008, tranne ancora una volta per il manganese che presenta una concentrazione più bassa in soluzione, ovvero:



Dalla tabella riassuntiva della statistica descrittiva del fiume in esame si evince stagionalità oltre che per il vanadio e per l'arsenico, anche per molibdeno e l'alluminio; la concentrazione tendenzialmente più elevata di molibdeno a temperature più alte è confermata anche da dati di letteratura (Fedoseyeva, 1995 e Shiller 1997).

Analizzando le medie delle concentrazioni di inquinanti in soluzione si evince come il Cr sia presente in quantità paragonabili a quelle dei fiumi definiti incontaminati nella Appendice III. Per quanto concerne invece la concentrazione di Fe e Mn in soluzione, si evidenzia come siano presenti in quantità paragonabili a quelle del fiume Sava in Croazia, e comunque in quantità tali da classificare il fiume Lusore come incontaminato. Per quanto concerne Ni, Pb e Zn la loro concentrazione in media è più elevata rispetto a quella dei fiumi definiti incontaminati in base alle dell'Appendice III, ma più bassa rispetto ai livelli di contaminazione così come definiti dalle Tabelle della medesima Appendice.

La concentrazione di rame solubile è invece paragonabile a quella rilevata nel fiume Senna, definito come contaminato (Appendice III).

Valutazione Kd dell'asta del fiume Lusore

Come di consueto si riporta la scala dei Kd (metal partitioning) ordinati dal più elevato al più basso:

$$\text{Mn} > \text{Al} > \text{Fe} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{V} > \text{As} > \text{Cr}$$

Si può notare come il valore di tale coefficiente risulti ovviamente più elevato per gli elementi "conservativi" (Balkis e al. 2009) costitutivi del particellato fine (Mn, Al e Fe), tipicamente presente nei fiumi che fanno parte del bacino scolante; anche per questa asta, così come per lo scolo Fiumicello-Fiumazzo rileviamo un Kd più elevato per il manganese rispetto a quello dell'alluminio. La matrice di correlazione per i coefficienti di ripartizione (*Figura 40*) mostra una buona correlazione tra i Kd di seguito riportati in colore rosso:

	Kd Al	Kd As	Kd Cr	Kd Fe	Kd Mn	Kd Ni	Kd Cu	Kd V	Kd Zn	Kd Pb	SSM
Kd Al	1,0										
Kd As	-0,1	1,0									
Kd Cr	-0,4	0,9	1,0								
Kd Fe	0,2	0,0	-0,1	1,0							
Kd Mn	0,4	-0,1	-0,3	0,1	1,0						
Kd Ni	0,3	0,1	-0,2	0,4	0,1	1,0					
Kd Cu	0,2	-0,2	-0,2	0,0	0,0	0,2	1,0				
Kd V	-0,2	-0,2	-0,1	-0,1	0,1	-0,3	0,0	1,0			
Kd Zn	0,4	-0,2	-0,2	0,2	0,5	0,1	-0,2	0,2	1,0		
Kd Pb	0,1	-0,1	-0,1	0,8	0,1	0,2	-0,1	0,2	0,3	1,0	
SSM	0,1	-0,3	-0,2	0,7	0,1	0,2	-0,4	-0,2	0,3	0,5	1,0

Correlazione significativa ($p < 0.05$) evidenziata in rosso.

Fig. 40 Matrice di correlazione per i coefficienti di ripartizione.

La buona correlazione rilevata (*Figura 40*) tra il coefficiente di ripartizione del cromo e dell'arsenico è ascrivibile al fatto che tali due metalli presentano bassa affinità con il particellato (visti i bassi valori dei loro coefficienti), ed il meccanismo che rende quasi irrilevante questo adsorbimento è

probabilmente il medesimo (Balkis e al. 2009). Il fatto poi che il cromo sia invece legato al Kd dell'alluminio, probabilmente indica che la piccola quota parte che è legata ai solidi è coinvolta in meccanismi di adsorbimento che vedono come protagonista tale elemento costitutivo.

Il legame riscontrato invece tra ferro, nichel e piombo indica che, nonostante una tendenza meno rilevante del nichel a stare nella fase particellata (Nguyen e al. 2005), il meccanismo che ne determina l'adsorbimento è probabilmente simile a quello ascrivibile al piombo, notoriamente adsorbito da ossidi amorfi di ferro (Nguyen e al. 2005). La contemporanea relazione tra il coefficiente di ripartizione dello zinco con quello del ferro e dell'alluminio indica come tale metallo sia legato al particellato (o meglio ai suoi elementi costitutivi, in maniera indifferente). Elevati valori di Kd per lo Zn sono presenti infatti in letteratura per acque di foce moderatamente inquinate (Paucot e al., 1997).

Si rileva inoltre che per i dati di Kd per As, V, Cr e Cu il coefficiente di ripartizione mostra correlazione inversa con i solidi in sospensione così come riportato in letteratura (Yuefeng e al. 2000).

Valutazione delle concentrazioni sulle concentrazioni

Correlazione per gli inquinanti solubili

Analizzando la matrice di correlazione presentata nella *Figura 41* notiamo come si evidenzia una buona correlazione per le concentrazioni di inquinante solubile evidenziate in colore rosso:

	Al sol	As sol	Cr sol	Fe sol	Mn sol	Mo sol	Ni sol	Cu sol	SSM	V sol	Zn sol
Al sol	1,0										
As sol	-0,1	1,0									
Cr sol	0,2	0,3	1,0								
Fe sol	0,1	-0,3	-0,1	1,0							
Mn sol	0,3	-0,1	-0,2	0,1	1,0						
Mo sol	0,2	0,3	0,1	-0,2	0,3	1,0					
Ni sol	-0,2	0,1	0,3	0,0	-0,2	-0,3	1,0				
Cu sol	0,4	0,1	0,0	-0,2	0,0	0,2	-0,2	1,0			
SSM	0,2	0,3	-0,1	-0,4	-0,1	0,1	-0,3	0,6	1,0		
V sol	-0,1	0,5	0,1	-0,1	-0,1	0,3	-0,2	0,1	0,4	1,0	
Zn sol	0,3	-0,2	0,0	0,1	0,5	0,5	-0,1	0,2	0,0	0,0	1,0

Correlazione significativa ($p < 0.05$) evidenziata in rosso.

Fig. 41 Matrice di correlazione per le concentrazioni di inquinanti solubili.

Commenti e confronto con dati bibliografici

Rilevare una buona correlazione (*Figura 41*) tra il rame solubile e l'alluminio solubile, va a sottolineare quanto i due metalli tendono a stare preferibilmente in fase particellata, visti i valori di coefficiente di ripartizione, elevati per entrambi. Il dato di correlazione è inoltre ampiamente confermato dalla letteratura (Li e al., 2007 e 2010; Munksaard 2001). Ragionamento analogo può essere effettuato per il manganese legato allo zinco, il rame ed il ferro correlati con i solidi in sospensione. Il dato di correlazione dello zinco non trova conferma in letteratura, dove addirittura

rileviamo correlazione inversa tra i due metalli (Li e al. 2007), mentre trova riscontro la correlazione di rame e ferro anche se con coefficienti più bassi (Munksaard, 2001).

Il fatto invece che le concentrazioni di arsenico e vanadio in soluzione siano correlate (*Figura 41*), vanno a rafforzare l'affermazione che questi due inquinanti preferiscano rimanere disciolti, piuttosto che subire meccanismi di "binding". Tale correlazione trova riscontri opposti in letteratura: la correlazione positiva è confermata da dati raccolti sul bacino idrico del Dajiangkou in Cina (Li e al. 2007), mentre dati facenti capo al bacino del fiume Han hanno prodotto correlazione inversa (Li e al.,2010). Pur non essendo possibile calcolare per il bacino scolante il Kd per il molibdeno, la sua relazione con lo zinco solubile fa pensare che anche questo metallo possa essere presente in forma particellata, tanto quanto lo zinco.

Corelazione per gli inquinanti particellati (stima).

Si è costruita una matrice di correlazione con i dati stimati d'inquinanti inorganici particellati, portata e torbidità del giorno (*Figura 42*).

	Al part	As part	Cr part	Fe part	Mn part	Ni part	Pb part	Cu part	SSM	V part	Zn part	Q	Torbidità
Al part	1,0												
As part	-0,1	1,0											
Cr part	0,1	0,1	1,0										
Fe part	0,9	-0,1	0,1	1,0									
Mn part	0,1	-0,1	0,0	0,2	1,0								
Ni part	0,2	0,1	0,0	0,3	0,0	1,0							
Pb part	0,8	-0,1	-0,1	0,8	0,0	0,2	1,0						
Cu part	0,4	-0,4	0,1	0,4	0,2	0,3	0,3	1,0					
SSM	0,6	-0,2	0,2	0,6	0,1	0,1	0,5	0,0	1,0				
V part	0,3	-0,3	-0,3	0,1	0,0	-0,3	0,4	0,1	-0,1	1,0			
Zn part	0,5	-0,2	0,1	0,4	0,1	0,2	0,6	0,2	0,2	0,4	1,0		
Q	0,3	-0,1	-0,2	0,4	-0,1	0,6	0,2	0,5	0,0	0,0	0,0	1,0	
Torbidità	0,2	0,4	0,1	0,0	-0,1	-0,1	0,2	-0,2	0,2	0,1	-0,1	0,3	1,0

Correlazione significativa ($p < 0.05$) evidenziata in rosso.

Fig. 42 Matrice di correlazione per gli inquinanti particellati (stima).

Commenti e confronto con dati bibliografici

Anche per quest'asta non risulta evidente quella che la letteratura definisce "effetto diluizione" (Nuguyen e al. 2005), non rilevando mai correlazione negativa tra solidi e metalli particellati, anzi si rileva correlazione positiva tra Al, Fe e Pb con i solidi in sospensione (*Figura 42*). Tale relazione sembra invece confermare come questi metalli tendano ad essere presenti sui solidi come elementi costitutivi o adsorbiti, così come lo zinco e il rame che nella scala dei Kd sono immediatamente successivi al piombo. La correlazione inversa tra arsenico e rame sembra indicare che tanto il metalloide rimane in soluzione, quanto il rame tende ad essere particellato.

La buona correlazione del rame con il ferro e lo zinco (*Figura 42*) è confermata dalla letteratura (Nguyen e al. 2005), così come quella tra piombo e zinco. Interessante rilevare la relazione positiva per alcuni metalli con la portata (Fe, Ni e Cu) e solo nel caso dell'arsenico con la torbidità. La letteratura suggerisce che la torbidità possa essere più elevata nel periodo estivo quando la portata del fiume è generalmente più bassa (Owens e al. 2007); questa considerazione legata

all'aumento estivo della concentrazione di arsenico (in pratica presso quasi tutte le foci dei fiumi analizzati) sembra rafforzare tutte le considerazioni fatte in merito ai flussi stagionali del metalloide come caratterizzanti il bacino.

Valutazione dei carichi

In termini di portata il bacino del fiume Lusore si attesta (per il periodo in esame) con un contributo medio del 14% rispetto alla portata totale del bacino scolante; il 2006 e 2007 mostrano un contributo di portata del 17%, il 2008 del 9% e il 2009 del 14%.

Effettuando una valutazione per anno dei carichi di inquinanti solubili trasportati da tale asta, si nota come gli inquinanti inorganici maggiormente trasportati in soluzione siano lo zinco, l'arsenico, il ferro e l'alluminio (*Figura 43*).

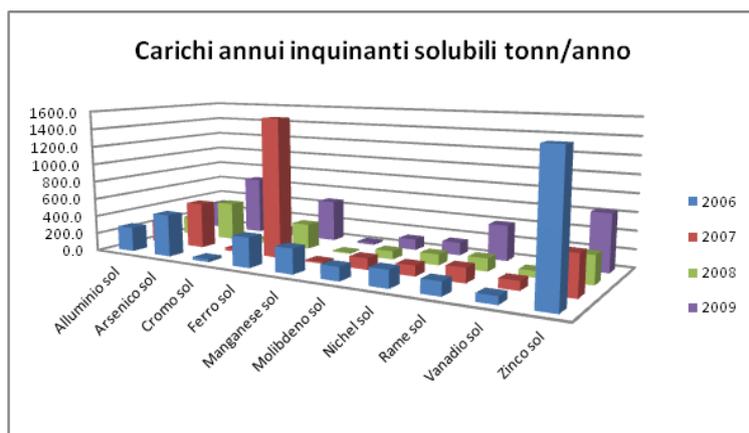


Fig.43 Carichi annui di inquinanti solubili.

Si nota innanzi tutto come i carichi per gli anni con maggiore portata siano più rilevanti; la presenza di zinco è elevata per l'anno 2006, mentre per l'anno 2007 il carico più rilevante è quello di ferro. Si osserva inoltre come il carico di arsenico rimanga pressoché costante negli anni, ma in virtù di un abbassamento nel carico di zinco e ferro nel 2008 il dato di carico di tale metalloide per quell'anno spicchi particolarmente. Solo per l'anno 2009 si vede il superamento in termini di carico dell'arsenico rispetto a quello di zinco. Importante sottolineare come il carico di rame risulti paragonabile a quello di ferro solubile solo per l'anno 2009.

L'analisi dei carichi di inquinanti particellati (stima) è stata condotta separandone i carichi da quelli degli inquinanti conservativi. Per tali metalli infatti, risulta evidente che, come da letteratura, il rapporto negli anni rimanga costante a conferma del fatto che sono gli elementi costitutivi del sedimento.

Dall'analisi dei restanti carichi risulta evidente come gli inquinanti maggiormente trasportati con il particellato risultino essere: il rame, lo zinco, l'arsenico e il nichel (*Figura 44*).

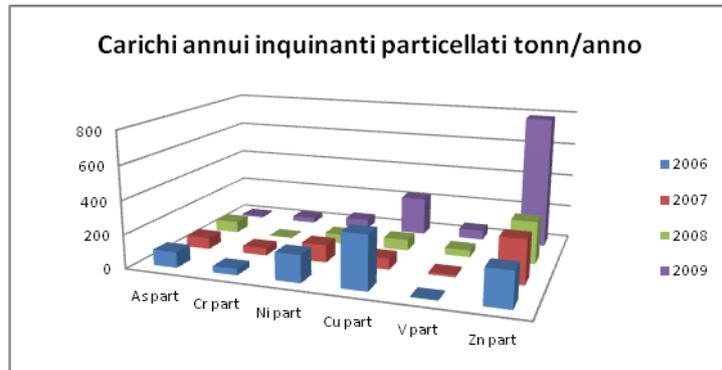


Fig.44 Carichi annui di inquinanti particellati (stima).

Dall'osservazione dell'istogramma a barre per i carichi di inquinanti particellati (*Figura 44*) si evince come tali inquinanti presentino sostanzialmente un comportamento "conservativo" negli anni, con proporzioni simili.

La *Tabella 21* riassume le tipologie di carico tipiche per l'asta del fiume Lusore:

Tab. 21 Carichi di inquinanti tipici per l'asta Lusore.

Carichi inquinanti in soluzione	Carichi inquinanti particellati (stima) (al netto elementi conservativi)
Zinco	Rame
Arsenico	Zinco
Ferro	Arsenico
Alluminio	Nichel

Dall'analisi dell'istogramma del contributo di inquinanti inorganici al bacino scolante (*Figura 45*) nella sua totalità, si evidenzia come tale asta contribuisca in maniera rilevante al trasporto in laguna di zinco, nichel ed arsenico sia in soluzione, che particellati.

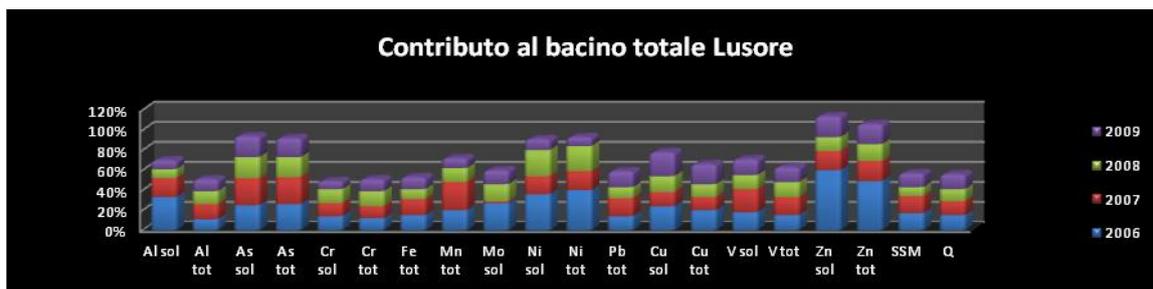


Fig. 45 Contributo % di inquinanti al bacino totale.

Tali inquinanti inorganici sono originati dalle pratiche agricole, dall'uso di combustibili fossili e dalle industrie metallurgiche e siderurgiche, nonché dalla produzione e smaltimento di prodotti industriali quali ad esempio pile, pitture e vernici, catalizzatori, stabilizzatori di polimeri sintetici, materiali impiegati nei processi di stampa e grafica, additivi di combustibili e lubrificanti (Adriano, 1986). Da un'accurata analisi degli archivi relativi alle fonti di pressione che insistono su tale asta si riconoscono infatti:

- un ecocentro
- un'azienda che commercia rottami e rifiuti metallici
- alcuni autolavaggi
- alcune officine
- una fonderia di alluminio
- un'industria chimica che produce anche fertilizzanti

E' facile quindi pensare che gli inquinanti tipici di questo fiume (così come evidenziati nelle considerazioni precedenti) siano riconducibili alla tipologia di attività presenti sul territorio, anche

se nella fattispecie nel periodo considerato non si sono rilevati superamenti dei limiti di legge allo scarico per gli inquinanti inorganici considerati.

La *Tabella 22* riassume i dati di statistica descrittiva dettagliatamente riportati nell'Appendice III. Si evidenzia la presenza di stagionalità, oltre che per vanadio ed arsenico, anche per alluminio e molibdeno. I valori puntuali evidenziano, tranne che per il caso del ferro ad outliers. Si evidenzia inoltre che tutti i casi di arricchimento lungo l'asta (Mo, V, Zn e solidi) sono accompagnati da un andamento crescente dei box plot delle stazioni consecutive lungo lo scorrere del fiume.

Tabella 22 Riassunto della statistica descrittiva applicata all'asta del fiume Lusore.

Inquinante	LOD % Dati < LOQ (sol)	Stagionalità 0 non presente 1 inverno 2 estate 1,5 autunno 2,5 primavera	Valori puntuali 0 non presente n° di casi rilevati	Arricchimento % aumento di concentrazione dalla sorgente alla foce.	Analisi box plot			Analogie con il profilo dei solidi sospesi 0 non presente 1 presente	Note
					Andamento da sorgente a foce 1 crescente 0 costante X casuale	Presenza outliers 0 non presenti 1 presenti	Simmetria rispetto alla mediana 0 non presente 1 presente		
Alluminio	6	1,5 st. 131	0	0	0	0	0	1	Dati sul totale nettamente superiori.
Arsenico	1	2	1	0	0	1	0	0	-
Cromo	28	0	1	0	0	1	0	0	I dati sul solubili risultano simili se non identici a quelli sul totale.
Ferro	38	0	1	0	0	0	0	0	-
Manganese	96	0	0	0	0	1	0	1	I dati sul totale non sono mai inferiori al limite di rilevabilità.
Molibdeno	0	1,5-2,5-2	0	87	1	1	0	0	Dati solo sul solubile.
Nichel	4	0	0	0	X	1	0	1	Ad una concentrazione più elevata di solidi si evidenzia una più marcata differenza tra solubile e totale.
Piombo	27 (tot)	0	0	0	0	0	1	1	Esaminati solo i dati sul totale , stazione n.490.
Rame	4	0	1	0	0	1	0	0	-
Vanadio	24	2	2	60	1	1	0	1	Alla foce la media sul totale è uguale a quella sul solubile.
Zinco	4	0	0	110	1	1	0	0	-
Solidi sospesi	0	0	0	30	1	1	1	-	-
Torbidità	0	0	0	-	-	-	-	1	Dettaglia andamento dei sospesi.

FIUME DESE

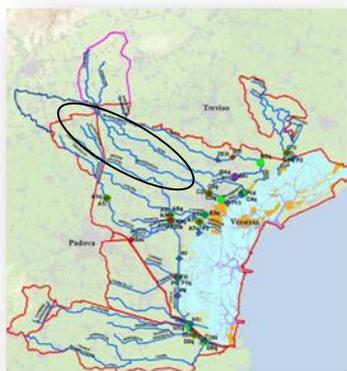


Fig.46 Fiume Dese.

<http://francesco.venier.forumcommunity.net/?t=37845990>

Descrizione geografica del fiume

Il Dese (*Figura 46*) è un fiume di risorgiva le cui polle sorgive sono situate nel comune di Resana (TV). Il corso d'acqua, inoltre, è alimentato dal canale Musoncello e in minor misura dal canale Musonello, che diluiscono gli scarichi del Depuratore di Resana. Lo scarico del depuratore, situato nel tratto iniziale del fiume, può essere più o meno impattante a seconda dei picchi di attività dell'impianto, della disponibilità d'acqua nel corpo idrico recettore e del livello di attività delle polle sorgive.

Nel tratto a valle dello scarico, sono visibili i segni di un elevato inquinamento di tipo organico per la presenza, talvolta invasiva, di organismi indicatori.

Il Dese attraversa le province di Treviso, Padova e Venezia. All'interno del territorio di quest'ultima il fiume prosegue in direzione Sud-Est parallelamente al fiume Zero con il quale forma foce comune all'altezza della palude di Cona.

La naturale morfologia del Dese è stata alterata dall'uomo che lo ha canalizzato quasi fino alle sorgenti, mantenendo tuttavia una buona meandricizzazione. La velocità della corrente è lenta, l'acqua torbida lungo l'intero corso del Dese e i substrati sono prevalentemente costituiti da sabbia e limo.

Lungo il corso del Dese sono presenti una quindicina di sbarramenti fluviali, in corrispondenza di vecchi mulini, che alterano il regime di deflusso delle sue acque (A.R.P.A.V. 2004).

Lungo il corso di questo fiume A.R.P.A.V. ha individuato, per i propri controlli istituzionali, 3 stazioni di monitoraggio (*Tabella 23*) a campionamento periodico; come di consueto si sono analizzati i dati sperimentali d'interesse messi a disposizione dall'ente. Per questo fiume non sono disponibili i dati di stazioni in continuo.

Tab. 23 Stazioni di campionamento individuate sul fiume Dese

Codice stazione	Tipologia stazione
505	Sorgente
484	Sottobacino
481	foce

Come di consueto i parametri che non presentando variazioni lungo l'asse del fiume in esame non sono stati graficamente rappresentati e valutati; si tratta di **Sb, Be, Se, Ag, Cd, Co, Hg**.

Analisi ambientale dei dati

I risultati dell'analisi statistico descrittiva dei dati sperimentali è riportata nelle tabelle di Appendice II.

Commento sulle concentrazioni di inquinanti e confronto con dati bibliografici

La concentrazione totale dei metalli disciolti nel fiume Dese concorda con l'ordine di crescita delle concentrazioni delle specie metalliche labili proposta da Dragun e al. nel 2008 (si veda anche Sakai e al. 1984); anche per quest'asta si veda come il manganese si trovi in concentrazioni molto basse in netto contrasto con quanto riportato in letteratura. Si veda inoltre come tale scala di concentrazioni trovi riscontro con quella del suo affluente (fiume Zero).

Pb < Cr < Mn < Mo < Ni < V < Cu < As < Al < Zn < Fe

La concentrazione di cromo e manganese solubile classifica tale fiume come incontaminato (si vedano i valori riportati in Tab. 1 e 2 dell'Appendice III), con concentrazioni paragonabili a quelle del fiume Sava in Croazia. Il valore della concentrazione media di ferro solubile lo definisce ancora come incontaminato visti i valori di Tab. 1 e 2 (Appendice III). Per quanto concerne invece il nichel risulta incontaminato in base ai valori riportati in *Tabella 1*, ma non per i valori riportati in *Tabella 2*. In base ai valori registrati delle concentrazioni in soluzione di piombo e zinco risulta contaminato, ma con valori nettamente più bassi di quelli riportati per le aste contaminate di *Tabella 2*. Le concentrazioni di rame sono invece paragonabili a quelle presenti nel fiume Senna definito come contaminato (Appendice III). E' importante osservare che la contaminazione da rame non è riscontrabile invece nel fiume Zero suo affluente; la fonte di rame è quindi circoscritta al fiume Dese.

Valutazione del Kd dell'asta Dese-Zero

Come di consueto si riporta la scala dei Kd (metal partitioning) dal più elevato al più basso:

$$Al > Mn > Fe > Pb > Cu > Zn > Ni > V > Cr > As$$

Si può notare come il valore di tale coefficiente risulti ovviamente più elevato per gli elementi "conservativi" costitutivi del particolato fine (Mn, Al e Fe), tipicamente presente nei fiumi che fanno parte del bacino scolante. Tale ordine ben si sposa con quello rilevato per l'intero bacino scolante; è importante inoltre notare, come per questo fiume il valore del coefficiente del rame sia accanto al dato del piombo. La letteratura suggerisce infatti che, nella scala dei Kd tale coefficiente sia solitamente più vicino a quello del nichel e alla fine della serie. (Valenta e al. 1986 e Baeyens e al. 1998).

La matrice di correlazione dei coefficienti di ripartizione (*Figura 47*) mostra una buona correlazione tra i Kd di seguito riportati in colore rosso:

	Kd Al	Kd As	Kd Co	Kd Cr	Kd Fe	Kd Mn	Kd Ni	Kd Pb	Kd Cu	Kd V	Kd Zn	SSM
Kd Al	1,0											
Kd As	-0,4	1,0										
Kd Co	0,6	-0,4	1,0									
Kd Cr	-0,4	-0,4	0,4	1,0								
Kd Fe	0,0	-0,2	0,8	0,8	1,0							
Kd Mn	0,0	-0,2	0,8	0,8	1,0	1,0						
Kd Ni	0,3	-0,6	-0,3	-0,3	-0,6	-0,6	1,0					
Kd Pb	0,4	-1,0	0,4	0,4	0,2	0,2	0,6	1,0				
Kd Cu	-0,4	1,0	-0,4	-0,4	-0,2	-0,2	-0,6	-1,0	1,0			
Kd V	-0,4	-0,6	-0,4	0,4	-0,2	-0,2	0,6	0,6	-0,6	1,0		
Kd Zn	-0,2	-0,8	0,2	0,8	0,4	0,4	0,3	0,8	-0,8	0,8	1,0	
SSM	0,4	-0,1	0,1	0,7	0,2	0,6	0,1	0,5	0,4	-0,4	0,6	1,0

Correlazione significativa (p<0.05) evidenziata in rosso.

Fig.47 Matrice di correlazione dei coefficienti di correlazione.

Rilevare una buona correlazione tra i coefficienti di ripartizione (*Figura 47*) significa che gli inquinanti ai quali sono riferiti presentano un comportamento analogo nella ripartizione tra disciolto e particolato (Balkis e al. 2009). Si riconferma la capacità di binding del ferro (o meglio dei suoi ossidi) nei confronti del piombo, il metallo che presenta la maggiore relazione con i solidi sospesi dopo i componenti conservativi (Perin e al. 1997). Anche per questo fiume si può notare come il

cromo presenti un'affinità con la ripartizione solido-disciolti del ferro, del piombo e dell'alluminio; è molto probabile infatti che gli ossidi di ferro formino co-precipitati o adsorbano cationi metallici del cromo allo stesso modo in cui tale fenomeno coinvolge il piombo; lo stesso si può affermare per il coefficiente di ripartizione dello zinco. L'osservazione fatta per lo zinco è confermata da dati della letteratura (Perin e al. 1997 e Balkise al. 2009). Il fatto poi che il cromo e lo zinco siano legati in termini di ripartizione solido-disciolti con gli elementi conservativi, dimostra come tali metalli, pur avendo un Kd non elevato, siano legati, anche se in piccola parte, al particolato. Tale affermazione sembra confermata dalla buona correlazione tra il Kd dei due metalli. Anche gli ossidi di alluminio contribuiscono ad adsorbire cationi metallici e ciò è dimostrato dalla correlazione tra i coefficienti di alluminio e rame. Tale affermazione è confermata da dati di letteratura (Lu e al. 2001) dove si sottolinea come la fase di binding dominante per il rame (e anche per lo zinco) sia rappresentata da ossidrossidi di ferro e manganese. La buona correlazione tra il Kd del manganese, del ferro e dell'alluminio dimostra che i tre metalli sono componenti costitutivi del particolato (Balkis e al. 2009), dato anche il loro elevato valore. È interessante osservare come vi sia una correlazione inversa tra il Kd del vanadio e quello del piombo; più il piombo si trova nella fase particolata e più il vanadio invece si trova nella fase disciolta. Tale osservazione sembra significare che il vanadio sia preferibilmente presente nella fase disciolta (visto anche il basso valore di Kd), e osservando la correlazione del suo Kd con quella del manganese sembra dimostrare che la quota parte che rimane particolata sia affine al manganese, più che ad altri elementi conservativi.

Valutazione delle correlazioni sulle concentrazioni

Correlazione per gli inquinanti solubili

Per questo bacino è stato possibile valutare separatamente la correlazione sulle concentrazioni sul disciolto del fiume Zero (suo affluente) e del fiume Dese, avendo la possibilità di seguirne il corso in maniera differenziata.

Analizzando la matrice di correlazione presentata nella *Figura 48* notiamo come si evidenzia una buona correlazione per le concentrazioni di inquinante solubile sul fiume Dese evidenziate in colore rosso:

	Al sol	As sol	Cr sol	Fe sol	Mn sol	Mo sol	Ni sol	Pb sol	Cu sol	SSM	V sol	Zn sol
Al sol	1,0											
As sol	-0,2	1,0										
Cr sol	0,1	0,3	1,0									
Fe sol	0,3	0,0	0,0	1,0								
Mn sol	0,1	-0,1	0,0	0,4	1,0							
Mo sol	0,1	0,2	0,0	-0,3	-0,3	1,0						
Ni sol	-0,2	0,1	-0,1	0,1	0,4	0,1	1,0					
Pb sol	0,3	0,0	-0,1	0,2	0,0	-0,1	0,2	1,0				
Cu sol	0,3	0,2	0,0	0,3	0,1	0,3	0,0	0,2	1,0			
SSM	-0,1	0,5	0,2	0,0	-0,1	0,2	0,1	-0,1	0,3	1,0		
V sol	-0,1	0,6	0,1	-0,1	-0,3	0,3	-0,1	0,0	0,1	0,5	1,0	
Zn sol	0,5	-0,1	0,0	0,3	0,3	0,0	0,1	0,2	0,4	-0,3	-0,3	1,0

Correlazione significativa ($p < 0.05$) evidenziata in rosso.

Fig. 48 Matrice di correlazione delle concentrazioni di inquinanti solubili (Dese).

Mentre per il fiume Zero (*Figura 49*):

	Al sol	As sol	Cr sol	Mo sol	Ni sol	Pb sol	Cu sol	SSM	V sol	Zn sol
Al sol	1,0									
As sol	-0,5	1,0								
Cr sol	0,1	-0,4	1,0							
Mo sol	0,1	-0,3	0,3	1,0						
Ni sol	0,0	0,0	0,1	0,4	1,0					
Pb sol	0,0	-0,2	0,1	0,1	0,0	1,0				
Cu sol	0,0	0,1	0,1	-0,1	0,2	0,0	1,0			
SSM	0,2	0,1	0,1	-0,2	-0,1	0,0	0,1	1,0		
V sol	-0,3	0,6	-0,1	-0,4	-0,1	0,1	0,1	0,1	1,0	
Zn sol	0,5	-0,7	0,2	0,6	0,0	0,3	0,0	0,0	-0,6	1,0

Correlazione significativa ($p < 0.05$) evidenziata in rosso.

Fig.49 Matrice di correlazione per gli inquinanti solubili (Zero).

Commenti e confronto con dati bibliografici

Si noti innanzi tutto come i due fiumi non presentino correlazioni rilevanti sovrapponibili, nonostante siano all'interno dello stesso bacino.

Si osservi come per il fiume Dese (*Figura 48*) vi sia correlazione rilevante tra le concentrazioni solubili degli elementi conservativi (Fe e Mn); tale osservazione è confortata da dati di letteratura (Li e al. 2010).

La correlazione tra zinco e rame invece, sembra riconfermare il legame rilevato tra i Kd di tali elementi; anche tale correlazione trova riscontro nei dati riportati raccolti nel nord dell'Australia (Munksgaard e al. 2001). La correlazione positiva tra As e solidi in sospensione trova riscontro nei dati di letteratura, anche se con valori più bassi (Munksgaard e al. 2001). Particolare poi il dato di correlazione positivo tra arsenico e vanadio che, trova riscontro in una pubblicazione studiata (Li e al. 2007), mentre lo stesso autore per un bacino diverso individua correlazione inversa (Li e al., 2010).

Osservando invece le correlazioni in capo al fiume Zero (*Figura 49*) si nota come l'arsenico in soluzione legato all'alluminio, denoti quanto il metalloide non sia coinvolto in fenomeni di binding; anche la letteratura riporta casi di correlazione inversa tra i due elementi (Li e al. 2007).

La sua relazione con vanadio e zinco disciolti indica come sia paragonabile la sua ripartizione in soluzione o nel particellato (arsenico parimenti presente in soluzione o nel solido sospeso). La correlazione inversa tra arsenico e zinco trova inoltre riscontro in dati di letteratura (Li e al. 2007 e Munksgaard e al. 2001). Si noti inoltre che la relazione positiva tra arsenico e vanadio è presente anche per il fiume Dese.

La relazione in soluzione tra nichel e molibdeno merita approfondimento, in quanto non si hanno a disposizione i dati particellati del secondo inquinante e non si trova riscontro con i dati di letteratura raccolti.

Si sottolinea inoltre come il dato di correlazione inversa tra il vanadio e lo zinco trovi riscontro in letteratura (Li e al., 2007).

Correlazione per gli inquinanti particellati (stima).

Si è costruita una matrice di correlazione con i dati di inquinanti inorganici particellati (stima) raccolti alla foce con la portata del giorno, sia per il fiume Dese che il fiume Zero.

Si rileva correlazione positiva per il fiume Dese come da *Figura 50*, per i dati riportati in colore rosso:

	Al part	As part	Cr part	Fe part	Mn part	Ni part	Pb part	Cu part	SSM	V part	Zn part	Q
Al part	1,0											
As part	0,8	1,0										
Cr part	0,5	0,4	1,0									
Fe part	1,0	0,8	0,5	1,0								
Mn part	1,0	0,8	0,4	1,0	1,0							
Ni part	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	1,0						
Pb part	0,9	0,9	0,5	0,9	0,9	0,6	1,0					
Cu part	0,9	0,7	0,4	0,9	0,9	0,6	0,9	1,0				
SSM	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	0,0	0,1	0,1	1,0			
V part	0,5	0,3	0,3	0,5	0,4	0,5	0,4	0,5	-0,2	1,0		
Zn part	1,0	0,8	0,5	1,0	0,9	0,6	0,9	0,9	0,2	0,5	1,0	
Q	0,0	-0,1	0,0	0,1	-0,1	-0,1	0,0	0,0	0,2	0,0	0,2	1,0

Correlazione significativa ($p < 0.05$) evidenziata in rosso.
Fig.50 Matrice di correlazione per gli inquinanti particellati (stima).

Commenti e confronto con dati bibliografici

Per questo fiume risulta evidente quello che la letteratura definisce “effetto diluizione” solo per il vanadio (Nguyen e al. 2005) che mostra correlazione inversa con il dato dei solidi sospesi (*Figura 50*).

Le correlazioni evidenziate trovano in sostanza riscontro con i dati di letteratura considerati (Nguyen e al. 2005) ed in particolar modo le buone correlazioni individuate per il cromo trovano conferma con i dati noti per il fiume Hindon in India (Sharma e al.2001) ed il fiume Vesdre in Belgio (Houba e al., 1983). E' facile giustificare le correlazioni particolarmente elevate tra gli elementi conservativi (tra loro) ed il piombo, notoriamente particellato.

Per il fiume Zero rileviamo invece (*Figura 51*):

	Al part	As part	Cr part	Fe part	Ni part	Pb part	Cu part	SSM	V part	Zn part	Torbidità
Al part	1,0										
As part	0,9	1,0									
Cr part	-0,3	-0,2	1,0								
Fe part	1,0	0,8	-0,4	1,0							
Ni part	0,9	0,7	-0,2	0,8	1,0						
Pb part	0,9	0,8	-0,4	0,9	0,7	1,0					
Cu part	0,9	0,8	-0,4	1,0	0,8	0,8	1,0				
SSM	0,1	0,1	-0,2	0,1	0,0	0,2	0,1	1,0			
V part	0,6	0,5	-0,3	0,6	0,4	0,6	0,6	0,1	1,0		
Zn part	0,9	0,7	-0,4	0,9	0,7	0,9	0,9	0,1	0,6	1,0	
Torbidità	0,5	0,0	-0,1	0,4	-0,2	0,5	0,3	0,3	0,3	0,4	1,0

Correlazione significativa ($p < 0.05$) evidenziata in rosso.
Fig. 51 Matrice di correlazione per gli inquinanti particellati (stima).

Commenti e confronto con dati bibliografici

Per quanto concerne il fiume Zero, si riconfermano le osservazioni fatte sul fiume Dese per gli elementi conservativi e gli inquinanti che tendenzialmente dimostrano di trovarsi nel particellato; la

correlazione (*Figura 51*) tra loro risulta buona e per questa asta vi si aggiunge anche la torbidità, a rafforzare il legame con i solidi e i colloidali; dati di letteratura confermano tale tendenza (Owens e al. 1997). E' importante sottolineare inoltre la differenza rilevata tra i due fiumi in relazione alle correlazioni sul parametro cromo; per il fiume Zero infatti si rileva correlazione negativa con ferro, piombo, rame e zinco e tale dato non trova riscontro in letteratura (Nguyen e al. 2005). Per quanto concerne le altre correlazioni rilevate sono praticamente speculari a quelle calcolate per il fiume principale.

Valutazione dei carichi

In termini di portata il bacino del fiume Dese-Zero si attesta (per il periodo in esame) con un contributo medio del 21% rispetto alla portata totale del bacino scolante.

Le portate risultano ben distribuite nei quattro anni esaminati; tale ripartizione si riconferma per i carichi di inquinanti sia solubili che particellati. Unica eccezione alla regola risulta essere il rame, che per l'anno 2007 vede un contributo di carico più rilevante rispetto alla portata sia sul disciolto che sul particellato.

Effettuando una valutazione per anno dei carichi di inquinanti solubili trasportati da tale asta (*Figura 52*), si nota come gli inquinanti inorganici maggiormente trasportati in soluzione siano lo zinco, il ferro, l'arsenico, l'alluminio e il rame. Nonostante la tendenza della maggior parte di tali inquinanti ad essere trasportati in fase particellata, ad eccezione dell'arsenico, il loro contributo di carico in fase solubile rimane rilevante. Si sottolinea inoltre come per l'anno 2007 il carico di rame solubile riesca a superare quello dello zinco; si nota inoltre come, solo per l'anno 2008, l'alluminio solubile sia più rilevante dell'arsenico.

Per i restanti inquinanti analizzati si evidenzia un comportamento "conservativo" con proporzioni che negli anni tendono a rimanere praticamente costanti.

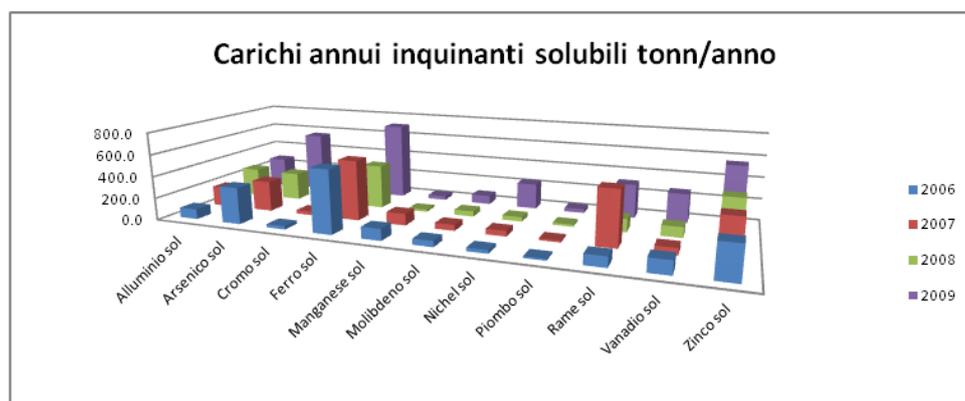


Fig.52 Carichi annui inquinanti solubili.

L'analisi dei carichi di inquinanti particellati stimati è stata condotta separandone i carichi degli inquinanti conservativi (*Figura 53*). Per tali metalli infatti, risulta evidente che, come da letteratura, il rapporto negli anni rimanga costante a conferma del fatto che sono gli elementi costitutivi del sedimento (Balkis e al. 2009). Dall'analisi dei restanti carichi stimati sul particellato risulta evidente come gli inquinanti maggiormente trasportati con i solidi risultino essere: il rame, lo zinco e piombo. E' interessante notare come solo per l'anno 2007 il piombo superi lo zinco in carico, mentre i restanti inquinanti mantengono un comportamento in carico "conservativo".

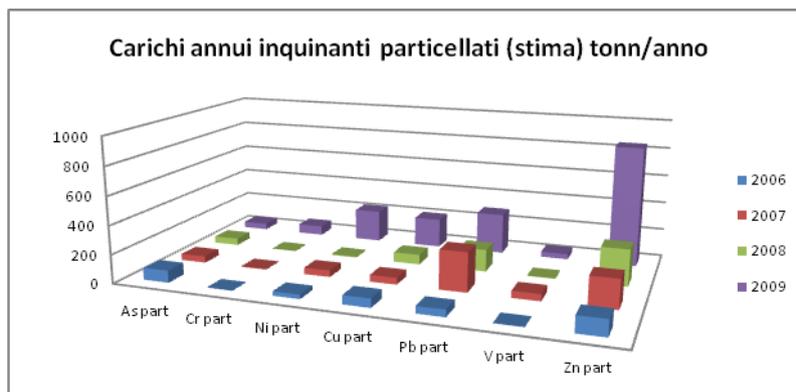


Fig. 53 Carichi annui inquinanti particolati (stima).

La *Tabella 24* riassume i carichi tipici per tale asta:

Tab. 24 carichi di inquinanti tipici per l'asta Dese-Zero.

Carichi inquinanti in soluzione	Carichi inquinanti particolati (stima) (al netto elementi conservativi)
Zinco	Rame
Ferro	Zinco
Alluminio	Piombo
Rame	

Analizzando l'istogramma che descrive il contributo di carico per anno rispetto al bacino totale (*Figura 53*), risulta evidente come il fiume Dese sia l'asta che maggiormente veicola rame e vanadio solubile in laguna; notevoli risultano essere anche i contributi di alluminio, ferro e piombo, nonché di solidi veicolanti tale inquinanti.

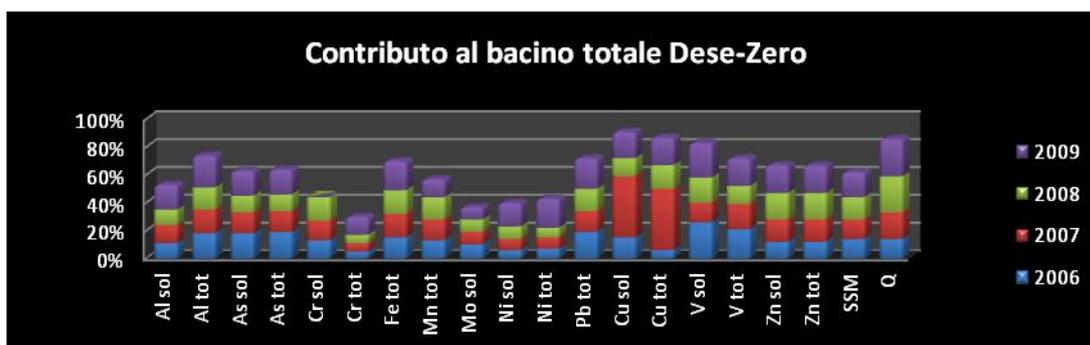


Fig. 53 Contributo % di inquinanti al bacino totale.

Il vanadio e il rame (più spiccatamente quest'ultimo), sono inquinanti inorganici tipici di aree in cui viene praticata agricoltura intensiva. Il vanadio è infatti presente in fertilizzanti mentre il rame si trova tipicamente in fanghi di depurazione, letame proveniente da allevamenti zootecnici, pesticidi e compost. In taluni casi il rame è presente anche in agenti protettivi del legno (Alloway, 1995). Osservando le concentrazioni dei due metalli (*Tabella 24*) lungo lo scorrere dei fiumi possiamo rilevare come per quanto concerne il fiume Dese sia il rame che il vanadio presentano una concentrazione che rimane pressoché costante lungo lo scorrere del fiume, e come i valori più elevati di carico per l'anno 2007 siano giustificati da outliers rilevati alla foce. Per quanto concerne il fiume Zero si rileva come entrambi i parametri presentino stagionalità con valori più rilevanti nel periodo che va da luglio a settembre.

I valori elevati di carico di rame e vanadio per tale bacino sono da imputarsi probabilmente all'attività agricola che viene condotta lungo lo scorrere di questi due fiumi.

Tabella 24 Riassunto della statistica descrittiva applicata ai dati del fiume Dese

Inquinante	LOD	Stagionalità 0 non presente 1 inverno 2 estate 1,5 autunno 2,5 primavera	Valori puntuali 0 non presente n° di casi rilevati	Arricchimento % aumento di concentrazione dalla sorgente alla foce.	Analisi box plot			Analogie con il profilo dei solidi sospesi 0 non presente 1 presente	Note
					Andamento da sorgente a foce 1 crescente 0 costante X casuale	Presenza outliers 0 non presenti 1 presenti	Simmetria rispetto alla mediana 0 non presente 1 presente		
Alluminio	9	0	0	0	0	1	1 st. 481 tot	1	-
Arsenico	1	2	0	120	1	0	0	0	-
Cromo	50	1,5-2,5	0	0	0	0	0	1	I valori di inquinante rilevato sono estremamente bassi e vicino al limite di rilevabilità.
Ferro	55	0	1	0	X	1	1 st. 481 tot	1	I dati sul totale sono estremamente più elevati.
Molibdeno	10	0	0	0	0	1	0	0	Il dato non viene determinato sul "totale".
Nichel	79	0	1	0	0	0	0	0	Il valore puntuale non genera outliers.
Piombo	90	0	1	0	0	1	1 st. 481 tot	1	-
Rame	1	0	2	0	0	1	0	0	-
Vanadio	22	0	0	0	X	0	0	0	-
Zinco	1	0	0	0	X	0	0	0	-
Solidi sospesi	0	1	0	0	X	1	0	-	Dati indipendenti, da stazione a stazione.

La *Tabella 24* riassume i dati di statistica descrittiva dettagliatamente riportati nell'Appendice III. Si evidenzia come oltre a vanadio ed arsenico, l'unico inquinante a presentare stagionalità sia il cromo. Si sottolinea inoltre che i valori puntuali individuati per ferro e rame corrispondono ad outliers, e l'unico arricchimento rilevato lungo l'asta (arsenico) è confermato da un andamento crescente dei box plot consecutivi lungo lo scorrere del fiume.

FIUME ZERO (affluente Dese)



Fig.54 Fiume Zero nei pressi del paese di Zero Branco (TV).

http://www.comunezerobranco.it/ev/hh_anteprema_argomento_home.php?id_blocco=13&id_argomento=47

Descrizione geografica del fiume

Il fiume Zero (*Figura 54*) nasce tra Castelfranco Veneto e Resana, all'interno della fascia delle risorgive ed è alimentato dalle acque provenienti da canali di irrigazione posti a sud di Castelfranco che ne snaturano, da subito, le caratteristiche originarie.

Il corso d'acqua, dopo essere passato attraverso la provincia di Padova, rientra in quella di Treviso, proseguendo il proprio percorso verso Sud-Est; una volta entrato in provincia di Venezia, lo Zero confluisce nella parte terminale del fiume Dese che sfocia in laguna di Venezia all'altezza della Palude di Cona.

Lo Zero è stato rimaneggiato dall'uomo che lo ha in gran parte canalizzato e parzialmente raddrizzato, soprattutto nel tratto padovano. Il fiume è caratterizzato da acque torbide e abbastanza veloci nonché da substrati in prevalenza sabbiosi/limosi ([http://it.wikipedia.org/wiki/Zero_\(fiume\)](http://it.wikipedia.org/wiki/Zero_(fiume))).

Nonostante tale fiume confluisca nel Dese, si è ritenuto opportuno effettuare una valutazione separata, vista la posizione geografica delle stazioni di campionamento che ben permettono l'analisi dell'asta.

Il corso di questo fiume è monitorato mediante 4 punti di campionamento periodico; per la precisione, in ordine dalla sorgente alla foce, si hanno *Tabella 25*:

Tab. 25 Stazioni di campionamento sul fiume Zero.

Codice stazione	Tipologia stazione
59	Sorgente
488	Sottobacino
122	Sottobacino

Come di consueto gli inquinanti che non presentano variazioni lungo l'asse del fiume in esame non sono stati analizzati ; si tratta di **Sb, Be, Fe solubile, Se, Ag, Cd, Mn, Co, Hg**.

Analisi ambientale dei dati

I risultati dell'analisi statistico descrittiva dei dati sperimentali è riportata nelle tabelle di Appendice II.

Commento sulle concentrazioni di inquinanti e confronto con i dati bibliografici

La concentrazione totale dei metalli disciolti nel fiume Zero concorda con l'ordine di crescita delle concentrazioni delle specie metalliche labili proposta da Dragun e al. nel 2008 (si veda anche Sakai e al. 1984); in questa occasione il manganese non si è valutato in statistica descrittiva in quanto costantemente al di sotto del limite di rilevabilità e quindi sicuramente tra le concentrazioni più basse rilevate lungo l'asta, in disaccordo con quanto riportato in letteratura.

$$\text{Pb} < \text{V} < \text{Cu} < \text{Ni} = \text{Cr} = \text{As} < \text{Al} < \text{Fe}$$

La concentrazione di cromo e piombo solubile rilevata nel fiume Zero risulta più alta di quella normalmente presente nei fiumi incontaminati elencati nella Appendice III, ma nettamente più bassa di quella dei fiumi contaminati. Per quanto concerne il ferro, il fiume Zero si può considerare incontaminato in base ai dati presenti nelle tabelle citate. La concentrazione di nichel risulta essere invece al di sopra delle soglie di incontaminazione, ma non sono presenti riferimenti per i fiumi

contaminati considerati. Per quanto riguarda la concentrazione di rame, il fiume Zero presenta valori paragonabili a quelli del fiume Sava in Croazia, definito come incontaminato. I valori di concentrazione di zinco classificano tale asta come contaminata anche se al di sotto dei valori riportati in Appendice III.

Tabella 26 Riassunto della statistica descrittiva applicata ai dati del fiume Zero.

Inquinante	LOD	Stagionalità	Valori puntuali	Arricchimento	Analisi box plot			Analogie con il profilo dei solidi sospesi	Note
	% Dati < LOD (n°)	0 non presente 1 inverno 2 estate 3 autunno 4 primavera	0 non presente n° di casi rilevati	% aumento di concentrazione e dalla sorgente alla foce.	Andamento da sorgente a foce 1 crescente 0 costante X decrescente	Presenza outliers 0 non presenti 1 presenti	Simmetria rispetto alla mediana 0 non presente 1 presente	0 non presente 1 presente	
Alluminio	6	0	1	0	X	1	1	1	Il dato puntuale non genera outliers.
Arsenico	17	0	0	85	1	0	0	0	-
Cromo	63	0	1	0	X	0	0	0	Il valore puntuale non genera outliers.
Ferro	100	0	1	0	0	1	1 st. 143	1	Si sono analizzati solo i dati sul "totale".
Molibdeno	0	0	1	0	X	1	1 st. 488	0	Sono solo dati determinati sul solubile.
Nichel	29	0	0	0	X	0	0	0	La stazione di sottobacino presenta dati sul solubile più bassi di quella di sorgente.
Piombo	74	0	0	0	0	0	0	0	-
Rame	26	2	1	18 (grazie al valore puntuale)	X	1	0	1	La stazione n. 122 risulta indipendente.
Vanadio	22	0	1	50 (grazie al valore puntuale)	X	1	0	0	-
Zinco	0	0	1	0	0	1	1 (tranne st. 143)	1	Elevate concentrazioni di solidi non hanno restituito valori elevati di metallo.
Solidi sospesi	0	0	0	0	0	1	1	-	I profili di concentrazione risultano indipendenti da stazione a stazione.
Torbidità	0	0	0	0	-	-	-	1	Si va a dettagliare l'andamento dei solidi sospesi.

La *Tabella 26* riassume i dati di statistica descrittiva dettagliatamente riportati nell'Appendice III. Si evidenzia come il fiume Zero presenti stagionalità per il parametro rame e come i valori puntuali di inquinanti rilevati corrispondano ad outliers. L'arricchimento rilevato per l'arsenico lungo lo scorrere del fiume è confermato dall'andamento crescente dei box plot consecutivi costruiti per le stazioni ubicate lungo lo scorrere del fiume.

FIUME MARZENEGO-OSELLINO

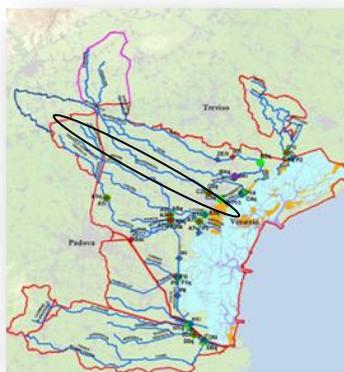


Fig. 55 Il mulino Ca' Bianca sul Marzenego all'altezza di Trivignano.

<http://www.passeggiandoinbicicletta.it/fo/veneto-territorio-ambiente/268-il-veneto-bacini-idrografici.html>

Descrizione geografica del fiume

Il Marzenego (*Figura 55*) si origina da più rogge di risorgiva situate nel territorio comunale di Resana e dall'apporto del canale Musonello che convoglia acque provenienti da Castelfranco Veneto (TV). Il Marzenego, dopo aver attraversato la provincia di Padova, continua il proprio percorso in quella veneziana. A valle dell'abitato di Noale riceve, in sinistra orografica, il Rio Draganziolo, quindi procede fino a Mestre dove le sue acque vengono coltate nel canale Osellino per sfociare poi in Laguna; tale canale è caratterizzato dalla risalita delle acque salmastre della laguna di Venezia. Prima del suo arrivo in città il fiume si divide in due rami "Ramo Beccarie" e "Ramo Campana"; prima della deviazione con il canale di cui sopra il fiume sfociava naturalmente nei pressi del parco S. Giuliano. Attualmente in tale punto sono presenti delle chiuse che permettono uno scarico controllato di tale corso d'acqua in laguna (Scaricatore alle Rotte). Il Marzenego risulta in gran parte canalizzato, anche se mantiene una certa meandrazione. Il corso d'acqua presenta acque non molto veloci e substrati prevalentemente sabbiosi-limosi.

Il Marzenego è il fiume della città di Mestre ed il suo nome antico "*mare cenum*" significa "*mare e fango*"; proprio per questa sua caratteristica si decise di deviarne il corso per evitare un apporto eccessivo di sedimenti nel centro storico veneziano. (<http://circolobattisti.ve.it/materiali/mestre/ilsuocoroso.htm>).

Per seguire l'andamento della concentrazione dei parametri di interesse lungo il corso del fiume sono stati utilizzati i dati sperimentali forniti da 4 stazioni di monitoraggio periodico individuate lungo l'asta da A.R.P.A.V..

Le stazioni in ordine dalla sorgente alla foce sono quelle indicate in *Tabella 27*:

Tab. 27 Stazioni di campionamento individuate sul fiume Marzenego.

Codice stazione	Località	Tipologia stazione
33	Resana	Sorgente
123	Noale	Secondaria
483	Mestre	Sottobacino
489	Rotte	Foce
491	Tessera	Foce

A completamento dello studio di tale corso d'acqua si sono considerate anche altre 2 stazioni presenti nel bacino del fiume Marzenego e precisamente, quelle indicate dalla *Tabella 28*:

Tab. 28 Stazioni complementari

Codice stazione	Corso d'acqua	Tipologia stazione
128	Rio Ruviego	Secondaria
147	Idrovora Campalto	Foce

Va sottolineato infatti che il Rio Ruviego drena la parte centrale del bacino del Marzenego e confluisce nello Scolmatore che è un canale artificiale che sfocia nella Laguna di Venezia; si può quindi pensare alla stazione n. 128 come monte della stazione n. 491 di foce senza però tralasciare la stazione n. 147 che si trova esattamente tra le due.

La stazione n. 147 infatti, pur risultando indipendente dalle altre, rimane comunque ricompresa geograficamente nella zona in esame e permette di arricchire con i suoi dati sperimentali le osservazioni in termini di carichi inquinanti alla foce.

La valutazione del contributo di carico di inquinanti inorganici portato da tale fiume si è effettuata utilizzando i dati forniti dalle stazioni n. 489 (Marzenego Rotte) e n. 491 (Marzenego Tesserà); quest'ultima è installata sul canale Scolmatore a Tesserà che convoglia il canale Osellino in laguna (deviazione artificiale della foce del fiume Marzenego). Anche tale foce è regolata da scarichi meccanici e chiuse al fine di evitare piene che possono colpire l'abitato di Mestre.

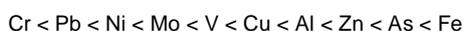
Come di consueto i parametri che non presentando variazioni lungo l'asse del fiume/bacino in esame non sono stati valutati; si tratta di **Sb, Be, Fe solubile, Se, Ag, Cd, Co, Hg.**

Analisi ambientale dei dati

I risultati dell'analisi statistico descrittiva dei dati sperimentali è riportata nelle tabelle di Appendice II.

Commento sulle concentrazioni di inquinanti e confronto con i dati bibliografici

La concentrazione totale dei metalli disciolti del fiume Marzenego trova riscontro con l'ordine di crescita delle concentrazioni delle specie metalliche labili proposta da Dragun e al. nel 2008.

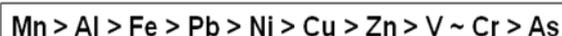


Dalla tabella riassuntiva della statistica descrittiva del fiume in esame (*Tabella 30*) si evince stagionalità oltre che per il vanadio e per l'arsenico, anche per il rame (periodo autunnale e primaverile) e per il cromo (periodo primaverile); il comportamento del rame trova riscontro con quanto riportato in letteratura da Dragun e al. 2008.

Analizzando le medie delle concentrazioni dei metalli in soluzione si evince come il Cr sia presente in quantità paragonabili a quelle dei fiumi definiti incontaminati dalla Tabella 1, con concentrazioni vicine a quelle rilevate per il fiume Sava (Appendice III). Per quanto riguarda la concentrazione di Fe in soluzione, si evidenzia come tale metallo sia presente in concentrazioni analoghe a quelle riportate per i fiumi incontaminati di Tab.2, ma leggermente più elevate di quanto riportato in Tab.1 (Appendice III). Per quanto concerne invece il Mn si evidenzia come sia presente in concentrazioni analoghe a quelle registrate per il fiume Sava e con valori che classificano l'asta come incontaminata sia in base ai dati di Tab.1 che di Tab.2. I valori di concentrazione di Ni sono più elevati di quelli riportati per i fiumi incontaminati sia di Tab.1 che di Tab.2, mentre le concentrazioni di Pb sono più elevate di quanto riportato in Tab.2 per i fiumi incontaminati, ma più basse di quelle rilevate per i fiumi contaminati di Tab.2. La concentrazione di rame risulta simile a quella del fiume Senna, definito come contaminato. Per quanto concerne la concentrazione di zinco il fiume Marzenego presenta concentrazioni analoghe alla media rilevata per i fiumi incontaminati di Tab.1 (Tab. 1 e 2 Appendice III).

Valutazione del Kd del fiume Marzenego-Osellino

Come di consueto si riporta la scala dei Kd (metal partitioning) ordinati dal più elevato al più basso:



Si può notare come il valore di tale coefficiente risulti ovviamente più elevato per gli elementi “conservativi” costitutivi del particolato fine (Mn, Al e Fe), tipicamente presente nei fiumi (Salomon e Forstner, 1984) che fanno parte del bacino scolante. Tale ordine ben si sposa con quello rilevato per l'intero bacino scolante e con quanto riportato in letteratura (Nguyen e al. 2005, Owens e al. 1997).

La matrice di correlazione dei coefficienti di ripartizione (*Figura 56*) mostra una buona correlazione tra i Kd di seguito riportati in colore rosso:

	Kd Al	Kd As	Kd Cr	Kd Fe	Kd Mn	Kd Ni	Kd Pb	Kd Cu	Kd V	Kd Zn	SSM
Kd Al	1,0										
Kd As	0,1	1,0									
Kd Cr	0,3	0,3	1,0								
Kd Fe	0,4	0,2	0,6	1,0							
Kd Mn	0,4	0,1	0,4	0,5	1,0						
Kd Ni	0,2	-0,1	0,3	0,4	0,1	1,0					
Kd Pb	0,3	0,0	0,6	0,7	0,3	0,4	1,0				
Kd Cu	0,5	0,3	0,4	0,3	0,1	0,1	0,4	1,0			
Kd V	-0,2	0,0	0,2	0,2	-0,1	0,3	0,3	0,2	1,0		
Kd Zn	0,2	0,1	0,2	0,2	0,3	0,4	0,5	0,4	0,1	1,0	
SSM	0,2	0,0	0,4	0,6	0,4	0,2	0,5	0,2	0,0	0,1	1,0

Correlazione significativa ($p < 0.05$) evidenziata in rosso.

Fig. 56 Matrice di correlazione dei coefficienti di ripartizione.

Commenti e confronto con dati bibliografici

Rilevare una buona correlazione tra i coefficienti di ripartizione (*Figura 54*) significa che gli inquinanti ai quali sono riferiti presentano un comportamento analogo nella ripartizione tra fase particellata e disciolta (Balkis e al. 2009). Si riconferma la capacità di binding del ferro (o meglio dei suoi ossidi) nei confronti del piombo, il metallo che presenta la maggiore relazione con i solidi sospesi dopo i componenti conservativi (Perin e al. 1997, Balkis 2009). Si può notare inoltre come il cromo presenti una affinità con la ripartizione solido-dissolto del ferro e del piombo; è molto probabile che gli ossidi di ferro formino co-precipitati o adsorbano cationi metallici del cromo allo stesso modo in cui tale fenomeno coinvolge il piombo; lo stesso si può affermare per il coefficiente di ripartizione dello zinco. Anche gli ossidi di alluminio contribuiscono ad adsorbire cationi metallici (Horowitz e al. 1989) e ciò è dimostrato dalla correlazione tra i coefficienti di alluminio e rame. La buona correlazione tra il Kd del manganese e del ferro dimostra che i due metalli sono componenti costitutivi (“conservativi”, Balkis 2009) del particolato, dato anche il loro elevato valore.

Valutazione delle concentrazioni sulle concentrazioni

Correlazione per gli inquinanti solubili

Analizzando la matrice di correlazione presentata nella *Figura 57* si evidenzia correlazione positiva tra gli inquinanti riportati in colore rosso:

	Al sol	As dis	Cr dis	Fe dis	Mn dis	Mo dis	Ni dis	Pb dis	Cu dis	SSM	V dis	Zn dis
Al sol	1,0											
As dis	-0,1	1,0										
Cr dis	0,1	0,2	1,0									
Fe dis	-0,2	0,0	-0,1	1,0								
Mn dis	0,1	0,0	-0,1	0,4	1,0							
Mo dis	0,4	0,2	0,0	0,0	0,1	1,0						
Ni dis	-0,1	0,2	0,1	0,0	-0,1	0,1	1,0					
Pb dis	-0,1	0,2	0,0	0,2	0,0	0,0	0,1	1,0				
Cu dis	0,3	0,1	0,0	-0,2	0,0	0,0	0,1	0,1	1,0			
SSM	0,1	0,3	0,2	-0,3	0,0	-0,2	0,1	0,0	0,6	1,0		
V dis	0,0	0,5	-0,1	-0,1	-0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,4	1,0	
Zn dis	0,1	-0,3	-0,1	0,0	0,2	-0,1	0,0	0,2	0,1	-0,1	-0,2	1,0

Correlazione significativa ($p < 0.05$) evidenziata in rosso.

Fig. 57 Matrice di correlazione delle concentrazioni in soluzione.

Commenti e confronto con dati bibliografici

Una buona correlazione per le concentrazioni d'inquinante solubile (*Figura 55*) indica che il comportamento dei parametri coinvolti è simile in soluzione; per buona correlazione si sono considerati valori di almeno 0,4, visti i dati a nostra disposizione (<http://geographyfieldwork.com/SpearmansRank.htm>).

Il molibdeno in soluzione mostra un comportamento analogo all'alluminio; per il molibdeno non è stato possibile valutare il K_d a causa della sua mancata determinazione sul particolato, ma la letteratura suggerisce che esso sia adsorbito da ossidi di alluminio (De Vivo e al., 2004). La concentrazione dei solidi risulta ben correlata (*Figura 57*) con vanadio disciolto e rame disciolto; ciò significa che ad alte concentrazioni di solidi corrispondono alte concentrazioni di rame e vanadio in soluzione (supponendo una relazione lineare). Si può concludere quindi che il binding dei solidi nei confronti di tali metalli non sia sempre efficace (nonostante la buona correlazione tra il K_d dell'alluminio e del rame) e ciò è confermato anche dal basso valore del loro rispettivo coefficiente di ripartizione. La correlazione del rame con i solidi in sospensione trova conferma nella bibliografia internazionale (Munksgaard e al. 2001). Per il vanadio invece, il ragionamento effettuato trova conferma nella buona correlazione con la concentrazione di arsenico disciolto, inquinante notoriamente presente più facilmente in soluzione; tale correlazione trova riscontro con i dati riportati da Li e al. nel 2007 per il bacino del Danjiangkou.

Correlazione per gli inquinanti particellati (stimati)

Si è costruita una matrice di correlazione con la stima degli inquinante particellati disponibili per la foce (due stazioni di campionamento periodico), considerando anche la portata registrata nel corrispondente giorno di campionamento nonché torbidità.

La matrice è riportata in *Figura 58*:

	Al part	As part	Cr part	Fe part	Mn part	Ni part	Pb part	Cu part	V part	Zn part	Q	SSM	Torbidità
Al part	1,0												
As part	0,1	1,0											
Cr part	0,4	0,2	1,0										
Fe part	0,8	0,2	0,4	1,0									
Mn part	0,2	0,3	0,3	0,5	1,0								
Ni part	0,4	0,0	0,2	0,4	0,1	1,0							
Pb part	0,9	0,1	0,4	0,8	0,2	0,4	1,0						
Cu part	0,6	0,1	0,4	0,6	0,2	0,3	0,7	1,0					
V part	0,2	0,1	0,4	0,3	0,1	0,2	0,4	0,2	1,0				
Zn part	0,6	0,1	0,3	0,6	0,2	0,3	0,6	0,5	0,3	1,0			
Q	-0,3	0,0	0,0	-0,1	-0,1	-0,2	-0,2	-0,1	-0,1	-0,4	1,0		
SSM	0,7	0,1	0,3	0,6	0,3	0,4	0,7	0,4	0,3	0,4	-0,2	1,0	
Torbidità	0,3	0,3	0,1	0,3	0,0	0,1	0,2	0,3	0,1	0,1	-0,1	0,1	1,0

Correlazione significativa ($p < 0.05$) evidenziata in rosso.

Fig. 58 Matrice di correlazione per gli inquinanti particellati.

Commenti e confronto con dati bibliografici

Le correlazioni positive rilevate alla foce (*Figura 58*) non fanno altro che confermare quanto affermato in precedenza. Gli ossidi ed idrossidi di alluminio, ferro e manganese presenti nel particellato (ed ovviamente ben correlati in termini di concentrazione tra di loro) danno vita al fenomeno del “binding” adsorbendo in particolare piombo, zinco e rame.

Le correlazioni evidenziate per la stima dei metalli particellati trovano conferma con quanto riportato in letteratura (Nguyen e al. 2005), ed ancora una volta non si rileva il cosiddetto “effetto diluizione” che dovrebbe evidenziare correlazione negativa tra i metalli particellati e i solidi in sospensione (Nguyen e al. 2005). Interessante rilevare invece correlazione negativa tra la portata e la concentrazione degli inquinanti particellati, in particolare per lo zinco. A portate più basse quindi la concentrazione degli inquinanti aumenta, anche quella delle loro specie adsorbite sul sedimento.

Valutazione dei carichi

In termini di portata il bacino del fiume Marzenego Osellino si attesta (per il periodo 2006-2009) con un contributo medio pari all'11% del totale della portata del bacino scolante della laguna di Venezia. Il 15% di portata rilevato per l'anno 2009 è da collegarsi alla piovosità più consistente rilevatisi in quel periodo.

Valutando gli andamenti dei carichi annui si può notare come i carichi più rilevanti per gli inquinanti solubili si abbiano per arsenico, zinco e ferro (*Figura 59*).

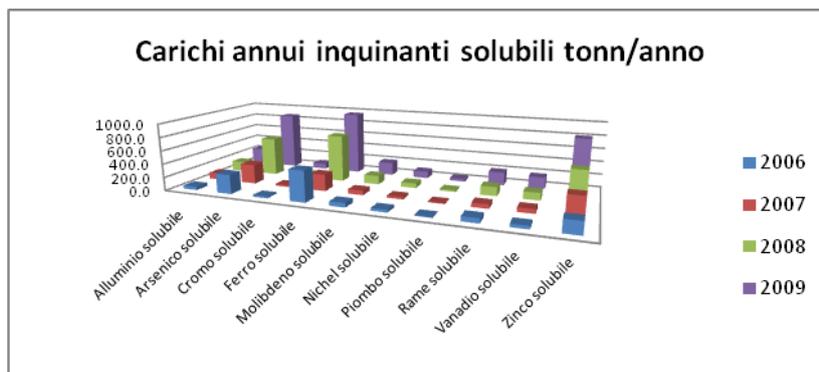


Fig.59 Carichi annui di inquinanti solubili.

Gli inquinanti particellati (stima), al netto degli elementi conservativi, con un carico più rilevante nell'asta in esame sono arsenico, rame e zinco, nonostante il basso K_d (Figura 60).

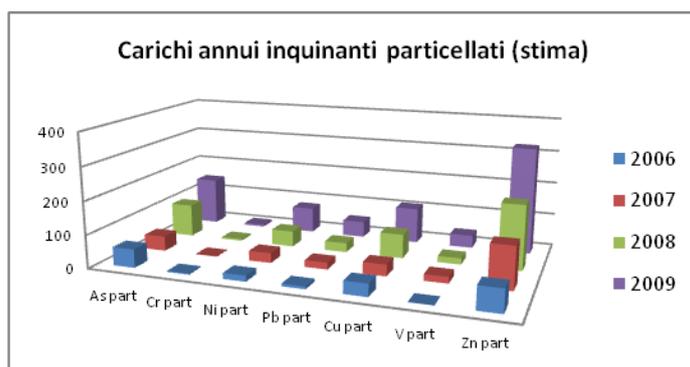


Fig.60 Carichi annui inquinanti particellati.

La *Tabella 29* riassume le tipologie di carico tipiche per l'asta del fiume Marzenego:

Tab. 29 Carichi di inquinanti tipici del fiume Marzenego.

Carichi inquinanti in soluzione	Carichi inquinanti particellati (stima) (al netto elementi conservativi)
Zinco	Rame
Ferro	Zinco
Arsenico	Arsenico

Dall'analisi dei contributi percentuali al carico totale in laguna calcolati per ogni asta e per ogni inquinante, si evince come, nel periodo esaminato, la stazione di Marzenego Tessera (Figura 60) porti un contributo di arsenico solubile e totale superiore rispetto al contributo di portata attribuitele.

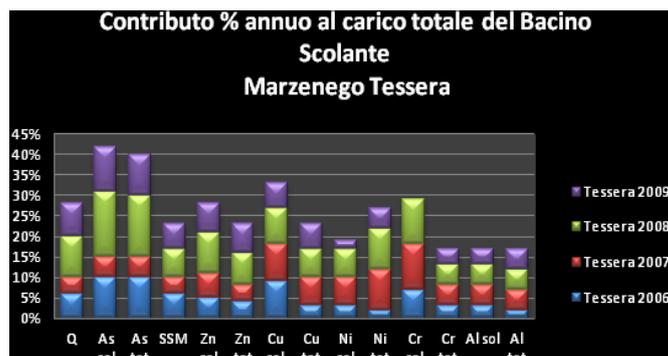


Fig.60 Contributo % di inquinanti al bacino totale, stazione Marzenego Rotte.

Vale a dire che, a portate paragonabili tra le due stazioni di foce (Marzenego Rotte (*Figura 61*) e Marzenego Tessa (*Figura 60*) quella di Tessa vede il passaggio di un maggior quantitativo di arsenico. In termini assolutamente generali inoltre, mentre gli altri inquinanti in termini di contributo percentuale presentano un valore paragonabile al contributo di portata, l'arsenico no. A titolo di esempio per l'anno 2009 la stazione di Tessa rappresenta l'8% della portata totale del bacino scolante mentre quella di Rotte il 7% (*Figura 61*); l'arsenico solubile e totale per la prima stazione rappresenta invece il 10% sul 17% del totale dei due punti di campionamento. Per tale inquinante tale tendenza si ripete negli anni. Comportamento analogo lo si rileva anche per il rame in soluzione e il manganese totale alla medesima stazione; trattasi però di un caso limitato all'anno 2006. Come precedentemente affermato l'arsenico proviene prevalentemente da fonti antropiche ed è in questo caso legato ad una fonte di pressione puntuale, visto che non si ha arricchimento del parametro lungo lo scorrere del fiume. Poiché inoltre la stazione n. 147 installata presso l'idrovora di Campalto presenta valori di tale inquinante analoghi alla stazione n. 491, tale fonte di pressione è da ricercarsi nelle zone adiacenti a tali punti di campionamento. Da un'analisi più approfondita del parametro arsenico si è rilevata una sua stagionalità con valori più rilevanti nel periodo estivo (luglio); poiché inoltre non si sono rilevate attività industriali che potessero giustificare una tale concentrazione di arsenico si è concluso che potesse derivare dall'attività irrigua estiva attuata nella zona agricola di Tessa. La letteratura documenta infatti come le acque di pozzo emunte da quella zona siano ricche di tale metalloide. Per quanto riguarda i valori di manganese totale e rame in soluzione rilevati alla stazione di Tessa per l'anno 2006 si può pensare ad una diversa composizione del particellato per tale anno con percentuali di manganese più elevate della norma che non hanno favorito il fenomeno di "binding" del rame lasciandolo in soluzione.

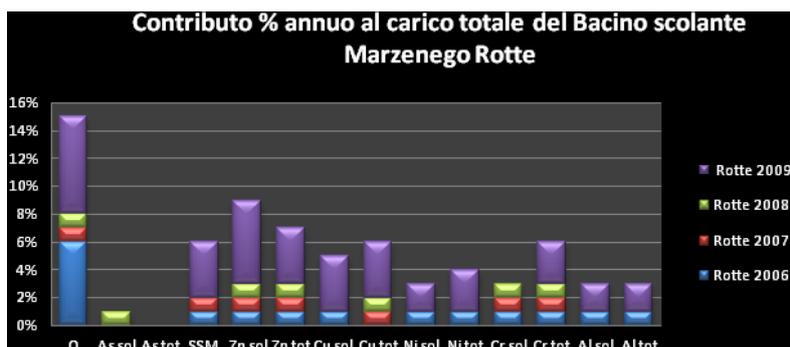


Fig. 61 Contributo % di inquinanti al bacino totale, stazione Marzenego Rotte.

La *Tabella 30* riassume i dati di statistica descrittiva dettagliatamente riportati nell'Appendice III. Si nota come oltre a vanadio ed arsenico, presentano stagionalità anche il parametro cromo, manganese e rame. L'arricchimento lungo lo scorrere del fiume per il parametro arsenico, manganese e nichel è confermato inoltre da un andamento crescente dei box plot consecutivi lungo lo scorrere del fiume. Si evidenzia inoltre come i valori puntuali individuati corrispondano tutti ad outliers.

Tabella 30 Riassunto della statistica descrittiva calcolata sui dati del fiume Marzenego.

Inquinante	LOD % Dati < LOQ (sol)	Stagionalità 0 non presente 1 inverno 2 estate 1,5 autunno 2,5 primavera	Valori puntuali 0 non presente n° di casi rilevati	Arricchimento % aumento di concentrazione dalla sorgente alla foce.	Analisi box plot			Analogie con il profilo dei solidi sospesi 0 non presente 1 presente	Note
					Andamento da sorgente a foce 1 crescente 0 costante X casuale	Presenza outliers 0 non presenti 1 presenti	Simmetria rispetto alla mediana 0 non presente 1 presente		
Alluminio	4	0	0	0	X	1	0	1	I dati sul totale sono nettamente superiori.
Arsenico	3	2	3	65	1	1	0	0	-
Cromo	46	2,5	0	0	0	1	1 (sol)	0	-
Ferro	5 (tot)	0	2	0	0	1	0	0	Non vi è corrispondenza tra i picchi di ferro e quelli di solidi.
Molibdeno	0	0	0	0	X	1	0	0	Viene determinato solo sul solubile.
Manganese	0 (tot)	0 2,5 st. n. 489	2	50 (tot)	1	1	1	0	Dati valutati solo sul totale.
Nichel	38	0	0	60	1	1	0	0	-
Piombo	56	0	0	0	X	0	1	1 (st. n. 147)	Analisi ristretta alla foce a causa di dati al di sotto LOQ.
Rame	9	1,5-3,5	1	0	X	1	0	1 (dati sol)	-
Vanadio	23	2	1	0	0	1	1	0	Non si sono considerate le stazioni n. 123 e 128.
Zinco	1	0	0	0	X	1	0	0	-
Solidi sospesi	0	0	0	0	X	1	0	-	-
Torbidità	0	0	0	0	-	-	-	1	Dettaglio andamento SSM.

CAPITOLO 5: CONCLUSIONI

Allo scopo di comprendere la struttura dei dati a disposizione alla foce dei fiumi considerati, se ne è fatto uno studio statistico multivariato mediante analisi fattoriale; tale tipologia di analisi statistica viene normalmente applicata per la valutazione delle variazioni spaziali, nonché per l'interpretazione di dati relativi alla qualità delle acque (Abbas e al., 2008). Il fine di questo approccio è quello di ridurre il numero di variabili del fenomeno oggetto di studio, allo scopo di poterne comprendere meglio il comportamento. L'applicazione dell'analisi multivariata è aumentata fortemente negli ultimi anni per lo studio dei dati ambientali e grazie ad essa si sono potute estrarre informazioni significative dai dati grezzi raccolti (Vega e al. 1998, Lee e al. 2001, Wunderlin e al. 2001, Reghunath e al. 2002, Saadia e al. 2005). L'analisi viene generalmente condotta per verificare la similarità dei punti di campionamento, per identificare le variabili responsabili della variazione spaziale della qualità delle acque fluviali, per individuare i fattori "nascosti" che spiegano la struttura della base di dati di partenza e per identificare l'influenza di possibili fonti antropiche e naturali sui parametri dei fiumi individuati (Abbas e al. 2008).

Nel caso di studio, l'analisi fattoriale, in prima battuta, ha permesso di ridurre le variabili da 33 a **6 fattori (fattoriale completa, Appendice IV)**. Il numero di fattori risultava però ancora troppo elevato per semplificare lo studio del bacino scolante, soprattutto perché non risultava agevole una interpretazione grafica dei punteggi fattoriali. Per tale motivo si sono ridotte le variabili di partenza ad 11, considerando solo quelle statisticamente rilevanti, ovvero quelle con una comunalità superiore a 0,4 (Addis, 2011; dispense di lezione). Le variabili così ridotte hanno restituito una fattoriale composta di soli **3 fattori (fattoriale ridotta)**, i cui elementi caratterizzanti sono evidenziati in giallo (Tabella 31).

Tab. 31 Fattoriale ridotta

Inquinanti ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Fattore 1	Fattore 2	Fattore 3
Al particellato	0,91	0,11	0,07
Fe particellato	0,87	0,24	0,07
Mn particellato	0,32	0,68	-0,06
Ni disciolto	-0,08	0,93	0,06
Ni particellato	0,22	0,75	0,03
Pb particellato	0,87	0,01	0,04
Cu disciolto	0,01	-0,02	0,90
Cu particellato	0,11	0,05	0,89
Solidi sospesi totali (mg/l)	0,80	0,00	0,01
V particellato	0,58	0,31	0,02
Zinco particellato	0,76	0,23	0,05

Tale modello spiega più del 70% della varianza totale; il primo fattore raggruppa gli elementi costitutivi (ferro ed alluminio) con i solidi e gli elementi tendenzialmente particellati (si vedano i valori calcolati dei K_d) quali lo zinco ed il piombo; tale fattore è quindi composto da inquinanti non immediatamente impattanti (in quanto non biodisponibili) sull'ecosistema lagunare. Il secondo fattore accomuna il manganese con il nichel (in entrambe le sue forme), quasi ad indicare la capacità dell'elemento costitutivo di adsorbire tale inquinante inorganico di origine antropica mediante opportuni fenomeni di

binding, favoriti unicamente da ossidi amorfi di manganese. Il nichel è però presente anche nella sua forma disciolta ad indicare la sua disponibilità in soluzione per tutti gli organismi presenti in laguna. Il terzo fattore è caratterizzato unicamente dal rame; tale inquinante è anch'esso di origine antropica, derivante da attività agricole o produttive, quale ad esempio gli autolavaggi (dati A.R.P.A.V; Ball e al., 1998) e gli anticrittogamici (Adriano, 1986). Anche tale metallo è presente in entrambe le sue forme e ciò sottolinea la sua immediata pericolosità per l'ambiente lagunare.

Il sistema bacino scolante sembra quindi essere un delicato insieme di fattori antropici e naturali che insieme vanno a colpire, influenzandosi, il delicato sistema lagunare.

Per questi 3 fattori si sono successivamente calcolati i punteggi fattoriali per ogni singola osservazione (*factor scores*) e se ne è fatta un'agevole rappresentazione grafica. La loro distribuzione nello spazio delimitato dagli assi delle componenti principali evidenzia ancora una volta come ogni asta di fiume dimostri la sua particolarità, in quanto gli scores di ogni fiume presentano una diversa struttura nello spazio fattoriale (*Figura 62*).

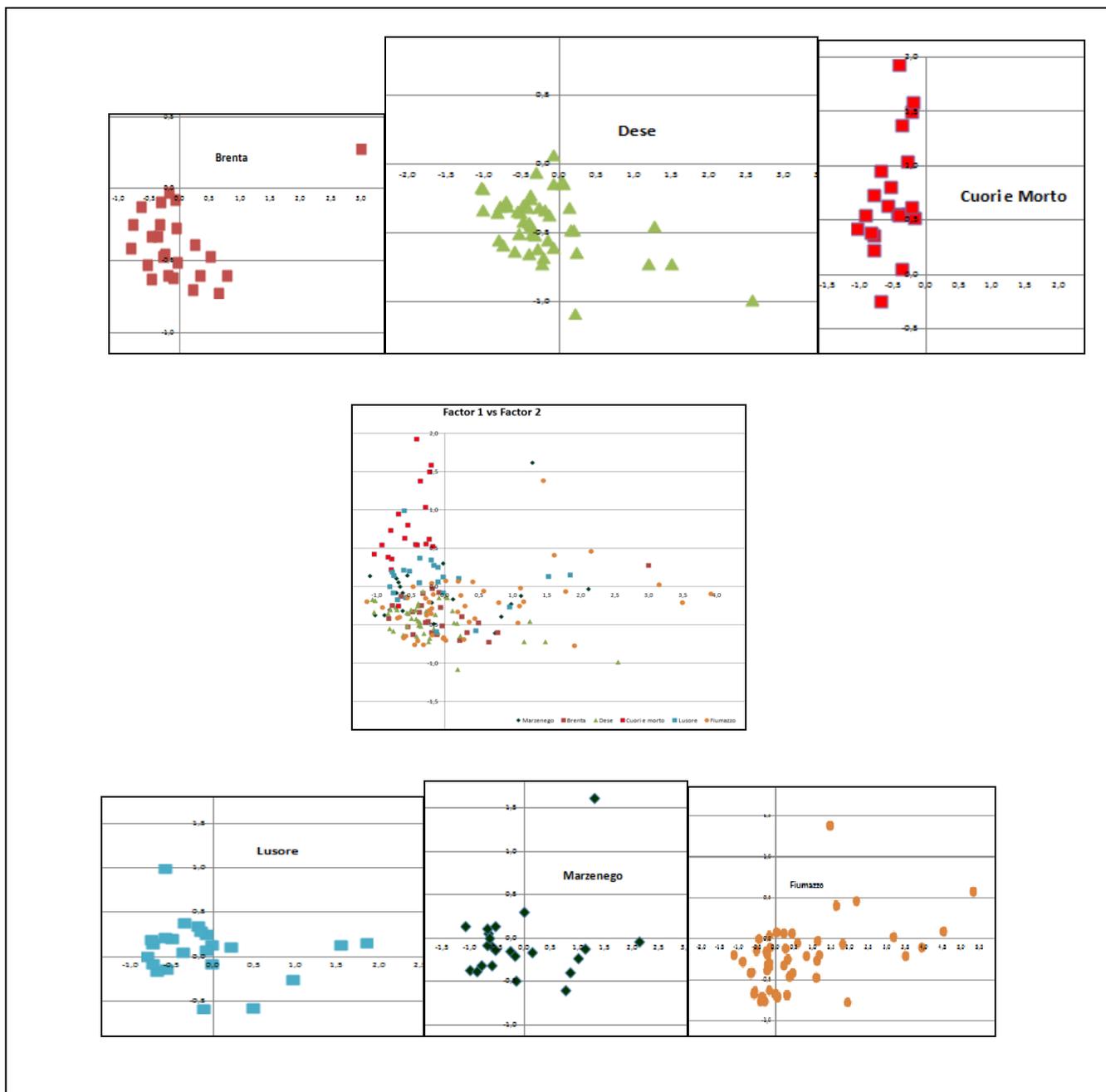


Fig.62 Distribuzione nello spazio degli scores di ogni asta di fiume, analisi fattoriale ridotta.

Si noti infatti come l'asta Cuori e Morto e Fiumicello Fiumazzo presentino una struttura propria, mentre i fiumi Dese e Brenta, e Marzenego e Lusore presentino una distribuzione spaziale degli scores relativamente simile. Tali osservazioni sono riassunte nella *Figura 63*.

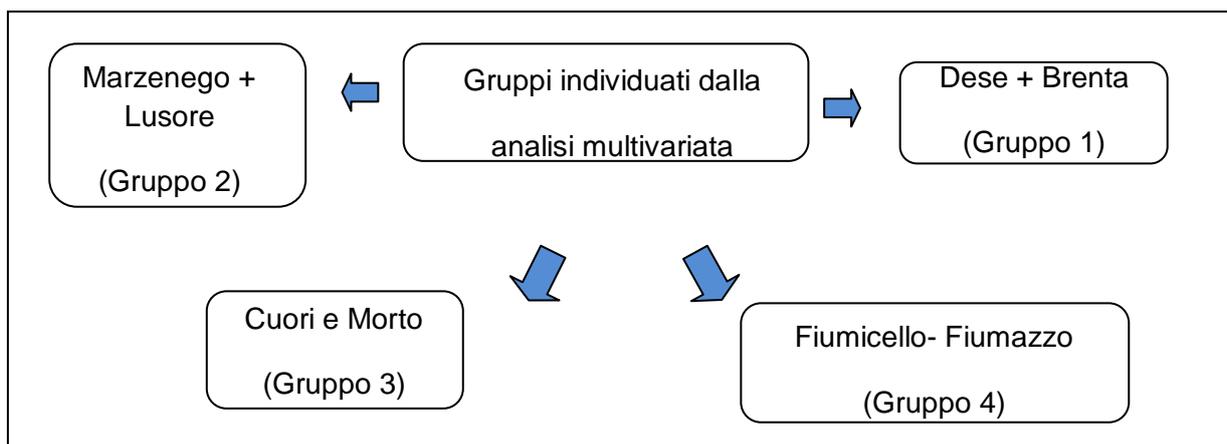


Fig. 63. Risultati dell'analisi multivariata, analisi fattoriale ridotta.

Tale diversa distribuzione tipica di ogni fiume ha suggerito un approccio differenziato per asta dell'analisi multivariata. Il risultato sono fattori diversi, in composizione e numero, rispetto a quelli estratti per il bacino totale, che evidenziano ancora una volta la necessità di affrontare il bacino scolante con un approccio diversificato per fiume. I fattori così ricavati aiutano ad approfondire le caratteristiche proprie dell'asta esaminata o le analogie riscontrate; le valutazioni sul binding avevano già suggerito come il sedimento sospeso nella colonna d'acqua presentasse caratteristiche diverse da asta ad asta e tali peculiarità trovano riscontro anche nella diversa composizione dei fattori. Ad ogni fiume è quindi dedicata una sezione della tesi (si veda il paragrafo successivo a questo) dove si commentano i risultati dell'analisi multivariata (ridotta) diversificata, collegandoli anche alle considerazioni fatte sui carichi specifici ed i coefficienti di ripartizione.

In seconda analisi si è cercato di comprendere quali potessero essere le cause dei raggruppamenti individuati dalla *Figura 63* mediante l'analisi *fattoriale ridotta*; il processo logico volto a spiegare tale risultato è schematizzato nel diagramma di flusso di seguito riportato (*Figura 64*).

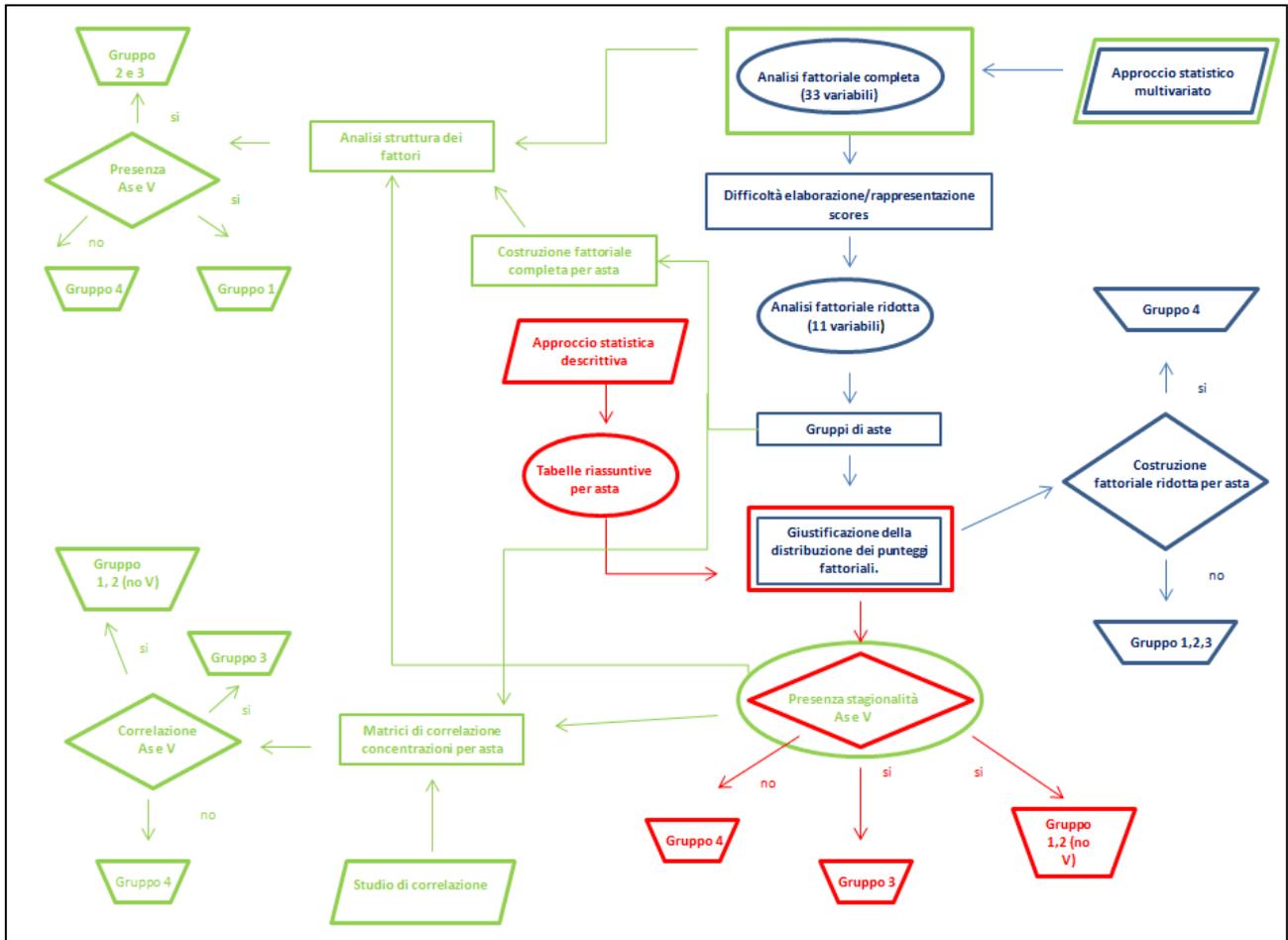


Fig. 64 Diagramma di flusso volto a spiegare i risultati dell'analisi fattoriale.

Tale diagramma evidenzia diverse linee di ragionamento identificate da tre colori diversi. Il ragionamento logico individuato dal colore blu identifica quanto descritto finora e porta alla conclusione che l'evidente diversa struttura nella distribuzione dei punteggi fattoriali per il Canale dei Cuori e Morto (gruppo 4) trova immediato riscontro, (si veda il paragrafo "Analisi differenziata per asta"), nel fatto che l'analisi fattoriale ridotta condotta esclusivamente con i dati facenti capo a tale fiume, sia l'unica a presentare due soli fattori.

L'analisi critica della struttura dei fattori risultanti dall'analisi fattoriale ridotta condotta sui dati di ogni singola asta, non ha portato però a nessun riscontro con la distribuzione degli scores individuata per gli altri gruppi.

Nel tentativo di trovare una spiegazione ai raggruppamenti individuati da tale approccio, si sono riconsiderati i risultati della *fattoriale completa* (33 variabili, processo logico individuato dal *colore verde*), accostandoli alle osservazioni derivanti dall'analisi critica delle *tabelle riassuntive della statistica descrittiva* che fanno capo ad ogni fiume (processo logico individuato dal colore *rosso*). Tali tabelle sono presenti nelle monografie dedicate ad ogni singola asta, mentre i risultati della fattoriale ridotta sono descritti nel paragrafo "*Analisi differenziata per asta*" (successivo a questo).

Dall'analisi di tali tabelle, si evince come la struttura degli scores possa essere ricondotta alla **stagionalità** rilevata per gli inquinanti inorganici, ed in particolare per l'**As** (che è presente come variabile nell'analisi fattoriale completa, Appendice IV).

Il canale dei Cuori e Morto, che presenta infatti una distribuzione evidentemente diversa rispetto agli altri fiumi, è l'unica asta del bacino dove non si rileva la stagionalità per l'arsenico in soluzione. Questo inquinante è uno dei più pericolosi metalloidi presenti in maniera ubiquitaria nell'ambiente, e la letteratura ne presenta altri casi di stagionalità. La concentrazione più elevata di arsenico si rileva generalmente nei mesi estivi così come riportato per il fiume Gange e Bramahputra (Islam e al., 2011), il fiume Senna (Elbaz e al. 2006), il fiume Waikato (Mclaren e al. 1995) ed il fiume Po (Pettine e al. 1997).

Le cause riconosciute di questa stagionalità sono molteplici; in prima analisi tale metalloide aumenta la sua concentrazione nel periodo estivo in relazione ad una diminuzione di portata inevitabilmente riscontrabile in quasi tutte le aste in analisi con il periodo caldo. A conferma della particolarità dell'asta Canale dei Cuori e Morto, l'analisi obiettiva dei dati dimostra come questi corsi d'acqua presentino portate più elevate in estate, giustificando la mancata stagionalità del metalloide la cui concentrazione viene quindi diluita.

In secondo luogo, il bacino scolante è noto per essere oltre che una zona industriale, anche una zona caratterizzata da agricoltura intensiva per ben il 65% del suo territorio (Progetto Biocolt, Veneto Agricoltura, 2006); l'irrigazione effettuata con pozzi di acqua sotterranea ricca in arsenico giustifica la stagionalità di tale parametro nei fiumi di tale zona, così come suggerito anche per il bacino del fiume Gange (Islam e al. 2011). E' noto infatti che nella Bassa Pianura Padana l'arsenico tende a concentrarsi in orizzonti litologici a granulometria fine e può essere mobilizzato una volta che questi siano in contatto con acque dalle condizioni fortemente riducenti, tipiche di falde confinate in acquiferi poco permeabili in cui vi sia significativa presenza di materiale organico. (Progetto Mo.Sp.As. A.R.P.A.V, 2009).

Un'altra causa della stagionalità di questo parametro risiede nella temperatura evidentemente più elevata delle acque fluviali nel periodo estivo; tale condizione favorisce l'attività biologica di batteri che hanno la capacità di ridurre l'arsenico (V) ad arsenico (III), specie molto più mobile e tendenzialmente presente in soluzione (Pettine e al. 1997, Howard e al. 1984, Oremland e al. 2000, Knauer e al. 2000). Il livello più basso di ossigeno nelle acque fluviali nei mesi estivi inoltre, andando a creare un ambiente meno ossidante, favorisce ancora una volta la riduzione della forma tendenzialmente "particellata" dell'arsenico (V).

Successivamente, si è cercato di collegare, *la stagionalità del parametro arsenico* (processo logico di colore rosso), con la stagionalità di altri parametri focalizzando l'attenzione su quelli considerati nell'analisi fattoriale ridotta, che produce la differenziata distribuzione dei punteggi fattoriali per asta. Il risultato delle osservazioni relative ai dati di stagionalità è riassunto nella Tabella 32.

Tabella 32 Stagionalità per ogni gruppo individuato dalla fattoriale.

	Asta	Stagionalità		
		As 1=presente 0=non presente	V 1=presente 0=non presente	Altri inquinanti
Gruppo 1	Dese	1	0	SSM, Cr
	Brenta	1	1	Al
Gruppo 2	Marzenego	1	0	Cr, Cu
	Lusore	1	1	Mo, Al
Gruppo 3	Fiumicello-Fiumazzo	1	1	Co, Mo
Gruppo 4	Canale dei Cuori e Morto	0	0	Cr, SSM

Risulta evidente che, se la stagionalità dell'arsenico sembra avere un ruolo primario nello studio statistico multivariato del bacino scolante, la variabilità stagionale della *concentrazione del vanadio* risulta essere la seconda caratteristica peculiare. Il vanadio è infatti una variabile presente anche nell'analisi *fattoriale ridotta* e quindi contribuisce a giustificare la distribuzione degli scores ed i raggruppamenti individuati. Il gruppo 4 si conferma essere caratterizzato dalla totale assenza della stagionalità dei due parametri caratterizzanti; il gruppo 3 si conferma per presentare stagionalità invece per entrambi, mentre il gruppo 1 e 2 presentano la costante caratteristica di stagionalità estiva per il metalloide ma non sempre legata alla contemporanea stagionalità del vanadio.

Concentrando l'analisi sulle aste in cui si è rilevata la presenza della stagionalità dei parametri caratterizzanti (V ed As), si è valutata la struttura dei fattori derivanti dal primo approccio in analisi statistica multivariata costruita per ogni asta (*analisi fattoriale completa per asta*, ragionamento individuato dal colore verde). Tali osservazioni hanno prodotto quanto riassunto nella *Tabella 33*, mentre i risultati della fattoriale sono presentati nell'Appendice VI.

Tab. 33. Struttura del fattore (analisi fattoriale completa) per i gruppi individuati.

	Asta	Struttura del fattore	
		As 1=presente 0=non presente	V 1=presente 0=non presente
Gruppo 1	Dese	1	1
	Brenta	1	1
Gruppo 2	Marzenego	1	1
	Lusore	1	0
Gruppo 3	Fiumicello-Fiumazzo	1	1
Gruppo 4	Canale dei Cuori e Morto	0	0

L'analisi fattoriale (completa) non fa altro in sostanza che confermare quanto finora affermato, in quanto i parametri caratterizzanti per stagionalità il bacino, tranne in un caso, sono inseriti nel medesimo fattore (almeno in una delle loro forme). Il fatto che la distribuzione degli scores sia differente invece per ogni gruppo, è confermata dal fatto che per ogni gruppo individuato i parametri caratterizzanti sono associati a inquinanti differenti nel fattore di appartenenza. Per inciso inoltre, per il gruppo 4 (che non presenta stagionalità) arsenico e vanadio non sono in nessuna forma presenti nel medesimo fattore.

La correlazione tra arsenico e vanadio viene inoltre confermata dallo studio di correlazione svolto sulle concentrazioni degli inquinanti inorganici alla foce dell'intero bacino (si veda matrice di correlazione, Appendice V). Lo studio di correlazione differenziato per fiume invece, avvalora ancora una volta quanto finora affermato (processo logico individuato dal colore verde, monografie dedicate ad ogni asta): il vanadio e l'arsenico sono correlati tra loro in termini di concentrazione in tutte le aste tranne che per il Cuori e Morto e per il Lusore, dove non si evidenzia una loro contemporanea stagionalità (*Tabella 34*).

Tab. 34 Correlazioni riscontrate per ogni gruppo individuato dalla fattoriale.

	Asta	Correlazione sulle concentrazioni	
		As 1=presente 0=non presente	V 1=presente 0=non presente
Gruppo 1	Dese	1	1
	Brenta	1	1
Gruppo 2	Marzenego	1	1
	Lusore	1	0
Gruppo 3	Fiumicello-Fiumazzo	1	1
Gruppo 4	Canale dei Cuori e Morto	0	0

Si ricorda inoltre che, dallo studio del Kd, i due inquinanti stagionalmente caratterizzanti il bacino scolante sono anche quelli maggiormente biodisponibili, ovvero più pericolosi per l'ecosistema lagunare.

Se la stagionalità dell'arsenico è stata ampiamente confermata dai dati di letteratura come precedentemente descritto, la concentrazione più elevata nel periodo estivo del vanadio solubile risulta di più difficile riscontro bibliografico.

Il vanadio solubile infatti dovrebbe presentare concentrazioni più basse nel periodo estivo in quanto le condizioni redox dovrebbero essere favorevoli alla specie ridotta, più facilmente adsorbita dai sedimenti in sospensione (Emerson e al. 1991). Il vanadio totale infatti presenta concentrazioni più elevate nel periodo estivo, anche se tale caratteristica si può purtroppo apprezzare solo per le stazioni di foce, dove gli inquinanti vengono determinati con la duplice modalità. In termini assolutamente generali, il comportamento stagionale di tale metallo si può attribuire a quello che la letteratura definisce come "redox pumping" (Moore e al. 1994), ovvero l'influenza sulla ripartizione solubile-particellato degli

inquinanti data dalle condizioni redox presenti nell'acqua dei fiumi. La letteratura ha dimostrato inoltre che anche gli acidi umici e il materiale organico (tendenzialmente più elevato nel periodo estivo, dati A.R.P.A.V), hanno la capacità di ridurre lo ione vanadato, favorendo il suo adsorbimento sul materiale sospeso (Zajicek e al., 1976, Wilson e al. 1979, Sunda e al. 1983, Shiller e al. 1997).

E' anche vero che Shiller e Boyle (2000) hanno sperimentalmente dimostrato come in realtà la complessazione del materiale organico non influenza il meccanismo di ripartizione del vanadio tra fase disciolta e particellata.

Poiché dai dati a disposizione sia il vanadio in soluzione che particellato, presenta concentrazioni più elevate nel periodo estivo, si può quindi affermare l'assoluta particolarità del bacino in esame in termini di concentrazione, stagionalità e comportamento in soluzione di tale inquinante.

La letteratura internazionale ha esaminato con interesse i processi che controllano il vanadio disciolto nei fiumi, in quanto la sua presenza risulta interessante per una varietà di ragioni. La sua concentrazione può essere infatti un indicatore di input riducenti provenienti dal bacino di drenaggio del fiume esaminato (Sugiyama e al. 1989, Shiller 1997).

Va sottolineato inoltre che il petrolio greggio viene arricchito in vanadio così come con altri elementi in traccia (Shiller, 1999); è quindi possibile che il vanadio disciolto presente nelle acque superficiali possa essere un indicatore di combustione di greggio o inquinamento da esso. E' noto infatti che la principale fonte antropica di vanadio sia l'utilizzo di combustibili fossili (petrolio e carbone) (Byerrum e al. 1974); la loro combustione trasforma mediante ossidazione i composti organici del vanadio in ossidi di vanadio che sono emessi come cenere in atmosfera (Mamane e al. 1998). Tale fenomeno è più rilevante nel periodo

invernale (Polissar e al. 2001), quando maggiore è l'utilizzo di tali combustibili. Ancora una volta quindi la stagionalità estiva riscontrata nello studio fin qui condotto non trova riscontro, neanche legando la concentrazione di tale metallo con la deposizione atmosferica delle ceneri nei fiumi.

Si può però affermare che il vanadio come elemento caratterizzante il bacino di studio ha sicuramente una connotazione antropica, mentre l'arsenico è legato anche alle caratteristiche naturali (pedologiche) del bacino.

Analisi differenziata per asta

Fiume Brenta

Così come per l'intero bacino, la statistica multivariata (*analisi fattoriale ridotta*) applicata ai dati a disposizione, produce 3 fattori; rispetto all'analisi ridotta effettuata sul totale delle foci, per questo fiume non si è considerato il parametro rame disciolto, in quanto non presentava un valore di communalità idoneo. Le variabili considerate sono quindi 10, come si evince da *Tabella 35*.

Tab. 35 Fattori risultanti dalla analisi *fattoriale ridotta*

Inquinanti ($\mu\text{g/L}$)	Fattore 1	Fattore 2	Fattore 3
Al particellato	0,82	0,37	0,39
Fe particellato	0,86	0,27	0,37
Mn particellato	0,28	-0,07	0,83
Nichel disciolto	0,16	-0,75	-0,18
Ni particellato	0,91	-0,24	0,06
Pb particellato	0,74	0,19	0,52
Cu particellato	0,16	0,74	-0,02
Solidi sospesi totali (mg/L)	0,23	0,20	0,85
V particellato	0,56	0,66	0,00
Zinco particellato	0,76	0,05	0,45

I 3 fattori riportati spiegano l'80% della varianza totale.

Confrontando i fattori per tale asta con quelli ricavati sulla totalità delle foci del bacino scolante (*Tabella 31*), si nota una fondamentale differenza nella composizione del primo fattore; mentre nel bacino totale è composto da tutti quegli inquinanti che trovano elevata affinità con i solidi (Al, Fe, Pb e Zn particellato) ed i solidi stessi, per il fiume Brenta i solidi formano un fattore a sé stante con il manganese ed agli elementi tipici del primo fattore si aggiunge il nichel particellato.

Il secondo fattore poi, caratterizzato nella totalità del bacino dall'unica presenza del nichel, presenta rame particellato, vanadio particellato inversamente legati alla presenza di nichel disciolto.

Confrontando tale analisi con le considerazioni fatte in precedenza sull'asta, si nota come il vanadio e il nichel siano inquinanti inorganici con valori di Kd particolarmente bassi; il fatto che siano comunque presenti nel fattore in cui predominano gli elementi tendenzialmente particellati, indica come il fattore stesso assuma un significato diverso. E' possibile infatti che in questo fiume tale gruppo di variabili non indichi semplicemente il gruppo di inquinanti normalmente particellati; è noto infatti come il sedimento stesso facente capo a tale asta presenti caratteristiche proprie (Ungaro e al. 2007).

Il primo approccio di analisi statistico multivariata (Appendice VI), aveva infatti restituito 6 fattori di cui il primo, caratterizzato sempre dalla presenza di inquinanti tendenzialmente particellati, includeva anche il cromo a conferma di quanto riportato in letteratura (Barakat 2004); è importante sottolineare come fosse l'unico fiume a presentare tale caratteristica nell'ambito di tale primo approccio all'analisi fattoriale.

Canale dei Cuori e Morto

La statistica multivariata (*analisi fattoriale ridotta*) applicata ai dati a disposizione produce solamente 2 fattori (e non 3 come per lo studio effettuato sul bacino totale, *Tabella 31*), nonostante sia condotta con il medesimo numero di variabili considerate per il bacino nella sua totalità (*Tabella 36*).

Tab. 36 Fattori risultanti dalla analisi *fattoriale ridotta*

Inquinanti ($\mu\text{g/l}$)	Fattore 1	Fattore 2
Al particellato	0,69	0,53
Fe particellato	0,84	0,45
Mn particellato	0,73	0,36
Nichel solubile	0,83	0,38
Ni particellato	0,76	0,38
Pb particellato	0,67	0,52
Rame solubile	0,84	-0,19
Cu particellato	0,26	0,55
Solidi sospesi totali (mg/l)	0,11	0,85
V particellato	0,25	0,80
Zinco particellato	0,66	0,33

I 2 fattori riportati spiegano il 70% della varianza totale.

Confrontando i fattori per tale asta con quelli ricavati sulla totalità delle foci del bacino scolante (*Tabella 31*), si nota come il primo fattore includa anche il nichel, che quindi non viene isolato in un fattore a se stante. Tale metallo mostra infatti per il Canale dei Cuori e Morto una buona correlazione con gli elementi costitutivi (si veda anche la matrice di correlazione degli inquinanti particellati, *Figura 25*), nonostante presenti un basso valore di Kd. E' facile supporre quindi che tale metallo risulti meno biodisponibile per quest'asta rispetto al bacino totale. Il secondo fattore è caratterizzato dalla presenza del vanadio e dei solidi in sospensione, generalmente inclusi invece nel primo fattore assieme agli elementi particellati; è facile pensare quindi che per questa asta il

vanadio mostri una affinità più spinta nei confronti del particellato e risulti quindi meno biodisponibile.

E' importante sottolineare come, alla luce del primo approccio in statistica multivariata (Appendice VI), il vanadio e l'arsenico non siano **mai** presenti nel medesimo fattore in nessuna delle loro forme. Tutto ciò conferma la particolarità rilevata per quest'asta, che risulta essere l'unica del bacino scolante a non presentare stagionalità estiva per tali due inquinanti.

Fiumicello Fiumazzo

La statistica multivariata (*analisi fattoriale ridotta*) applicata ai dati a disposizione produce nuovamente 3 fattori come per lo studio effettuato sul bacino total; per questo fiume si sono considerati tutti i parametri utilizzati per l'intero bacino (11), come si evince da *Tabella 37*.

Tab. 37 Fattori risultanti dalla analisi *fattoriale ridotta*

Inquinanti (µg/l)	Fattore 1	Fattore 2	Fattore 3
Al particellato	0,80	0,35	0,33
Fe particellato	0,77	0,40	0,24
Mn particellato	0,46	0,09	0,60
Nichel disciolto	-0,01	0,02	0,82
Ni particellato	0,69	0,17	-0,20
Pb particellato	0,75	0,28	0,37
Rame disciolto	0,12	0,87	0,00
Cu particellato	0,28	0,79	0,15
Solidi sospesi totali (mg/l)	0,46	0,44	0,57
V particellato	0,78	0,06	0,11
Zinco particellato	0,79	0,16	0,36

I 3 fattori riportati spiegano il 71% della varianza totale.

I fattori così ottenuti sono molto simili a quelli del bacino nella sua totalità (*Tabella 31*), con il rame ed il nichel che costituiscono fattori a se stanti. Va notato però che il nichel per questa asta fa fattore a parte solo nella sua forma disciolta, mentre il particellato sembra essere meno biodisponibile in quanto inserito nel primo fattore. Per questo fiume vediamo che il nichel potrebbe essere maggiormente correlato agli elementi conservativi vista anche la buona correlazione della sua fase particellata con quest'ultimi (si veda la matrice di correlazione, *Figura 32*).

Interessante rilevare anche come i solidi sospesi siano equamente divisi, in termini di correlazione, tra i 3 fattori.

Fiume Lusore

Così come per l'intero bacino, la statistica multivariata (*analisi fattoriale ridotta*) applicata ai dati a disposizione, produce anche per questo fiume 3 fattori; rispetto all'analisi ridotta effettuata sul totale delle foci (*Tabella 31*), per questo fiume non si sono considerati i parametri manganese e nichel particellato, in quanto non presentavano un valore di comunalità idoneo. Le variabili considerate sono quindi 9, come si evince dalla *Tabella 38*.

Tab. 38 Fattori risultanti dalla analisi *fattoriale ridotta*

Inquinanti (µg/l)	Fattore 1	Fattore 2	Fattore 3
Al particellato	0,57	0,02	0,59
Fe particellato	0,85	0,02	0,31
Nichel disciolto	-0,13	-0,93	-0,04
Pb particellato	0,81	0,18	0,37
Rame disciolto	0,72	0,06	0,25
Cu particellato	-0,12	-0,93	-0,05
Solidi sospesi totali (mg/l)	0,81	0,33	-0,20
V particellato	0,03	0,12	0,89
Zinco particellato	0,43	-0,07	0,75

I 3 fattori riportati spiegano il 78% della varianza totale.

Confrontando i fattori per tale asta con quelli ricavati sulla totalità delle foci del bacino scolante (*Tabella 31*), si nota come il primo fattore presenti oltre che i consueti elementi costitutivi particellati, anche il rame disciolto quasi ad indicare come questo metallo in soluzione possa essere considerato un elemento naturale caratterizzante le acque di questo fiume. Interessante inoltre notare la composizione del secondo fattore, dove si evidenzia la presenza con correlazione negativa di nichel in soluzione e rame particellato.

Il terzo fattore probabilmente indica come in questa asta in particolare, il vanadio e lo zinco trovino più affinità con gli ossidi di alluminio, rispetto a quanto rilevabile per il bacino totale dove non risultano inseriti in un fattore a se stante.

Fiume Dese

La statistica multivariata (*analisi fattoriale ridotta*) applicata ai dati a disposizione produce nuovamente 3 fattori come per lo studio effettuato sul bacino totale; per questo fiume non si sono considerati i parametri vanadio e piombo particellato, in quanto presentavano una comunalità non idonea. I parametri considerati sono quindi 9 come si evince da *Tabella 39*.

Tab. 39 Fattori risultanti dalla analisi *fattoriale ridotta*

Inquinanti (µg/l)	Fattore 1	Fattore 2	Fattore 3
Al particellato	0,93	0,02	0,15
Fe particellato	0,96	0,07	0,19
Mn particellato	0,77	-0,06	0,13
Nichel disciolto	0,11	0,00	0,98
Ni particellato	0,16	0,00	0,97
Rame disciolto	-0,01	0,99	-0,03
Cu particellato	0,08	0,99	0,04
Solidi sospesi totali (mg/l)	0,86	0,00	-0,24
Zinco particellato	0,78	0,15	0,30

Confrontando i risultati ottenuti per questa asta con quelli relativi alla totalità del bacino (*Tabella 31*), si nota come sostanzialmente i fattori risultano praticamente identici. L'unica eccezione si

riscontra per il manganese che per il bacino in esame risulta inserito nel primo fattore, dando evidenza del suo carattere di elemento costitutivo, mentre per il bacino totale è presente nel medesimo fattore del nichel. Nel bacino totale sembra quindi che tale metallo (o meglio i suoi ossidi) sia la causa del meccanismo di binding del nichel.

Fiume Marzenego

Così come per l'intero bacino, la statistica multivariata (*analisi fattoriale ridotta*) applicata ai dati a disposizione, produce 3 fattori; rispetto all'analisi ridotta effettuata sul totale delle foci, per questo fiume non si è considerato il parametro manganese particellato, in quanto non presentava un valore di comunalità idoneo. Le variabili considerate sono quindi 10, come si evince da *Tabella 40*.

Tab. 40 Fattori risultanti dalla analisi *fattoriale ridotta*

Inquinanti (µg/L)	Fattore 1	Fattore 2	Fattore 3
Al particellato	0,79	0,28	0,47
Fe particellato	0,70	0,31	0,40
Nichel disciolto	-0,14	0,00	0,69
Ni particellato	0,38	-0,02	0,71
Pb particellato	0,79	0,55	0,21
Rame disciolto	-0,08	0,95	-0,04
Cu particellato	0,47	0,82	0,13
Solidi sospesi totali (mg/l)	0,89	0,17	0,09
V particellato	0,82	-0,19	-0,04
Zinco particellato	0,28	0,12	0,77

I 3 fattori riportati spiegano il 78% della varianza totale.

Confrontando i fattori per tale asta con quelli ricavati sulla totalità delle foci del bacino scolante (*Tabella 31*), si nota come il primo ed il secondo fattore siano praticamente identici a quelli ricavati sul bacino totale.

Il terzo fattore risulta invece differente, in quanto lo zinco è associato al nichel; si può pensare quindi che tale metallo per questa asta sia di origine antropica, in quanto non inserito nel fattore che identifica gli inquinanti costitutivi tendenzialmente particellati.

Appendice I

Tipologia	Stazione automatica	Stazione num.	Tipo di stazione	Provincia	Comune	Località	Destinazione	Frequenza annua
FUME DESE ZERO	NO	505	Sorgente	PD	Piombino Dese	Zanganili	AC+BSL+ERB+MICRO+IPA (2)	4
	NO	484	Sottobacino	VE	Scorzè	Mulino pavanetto	AC+BSL+ERB+IPA(2)+MICRO	4
		481	Foce	VE	Marcon	Dese presso ponte	AC+BSL+ERB(4)+IPA+MICRO(4)+POPs(2)+SSP(4)	12
	NO	59	Sorgente	PD	Piombino Dese	Tre Ponti	AC+BSL+IRR+ERB+MICRO+IPA A (2)	4
	NO	488	Sottobacino	TV	Zero Branco	Scuola agraria	AC+BSL+ERB+MICRO+IPA(2)	4
	NO	122	Sottobacino	TV	Mogliano Veneto		AC+BSL+ERB+IPA(2)	4
	SI	143	Foce	VE	Quarto d'altino	Pojan ponte	AC+BSL+ERB(4)+MICRO(4)+IPA+POPs	12
	Principale							
	NO	33	Sorgente	TV	Resana	A valle ponte SS. 307	AC+BSL+ERB+IPA(2)+MICRO	4
	NO	123	Secondaria	VE	Noale	Casino di noale	AC+BSL+ERB+IPA(2)+MICRO	4
FUME MARZENEGO	SI	483	Sottobacino	VE	Venezia	Ponte tang. Mestre	AC+BSL+ERB+IPA(2)+MICRO	4
	Secondaria+correntometrica							
	SI	489	Foce	VE	Venezia	Mestre viale Vespucci	AC+BSL+ERB(4)+IPA+MICRO(4)+POPs(2)	12
Principale								

		FUME BRENTA-TERGOLA									
NO	128	Secondaria	VE	Venezia	Zelarino ponte	AC+BSL+ERB+IRR+MICRO+IPA(2)	4				
SI	491	C. Scolmatore	VE	Venezia	Tessera paratoia	AC+BSL+ERB(4)+IPA+MICRO(4)+POPs(2)	12				
	147	Foce	VE	Venezia	Campalto idrovora	AC+BSL+ERB(4)+IPA(2)+MICRO(4)	12				
NO	415	Sorgente	PD	Tombolo	Palude di Onara S.P. 67	AC+BSL+VP+IPA	4				
SI	485	Sottobacino	PD	Campodarsego	S.andrea dietro la chiesa	AC+BSL+ERB+MICRO+IPA(IPA)	4				
NO	105	Secondaria	PD	Santa Giustina	Ponte in S. Giustina	AC+BSL+ERB+IRR+VP+IPA (2)	4				
NO	117	Secondaria	PD	Vigonza	Molini	AC+BSL+ERB+MICRO	4				
NO	139	Naviglio Brenta	VE	Strà		AC IPA+BSL+MICRO	4				
SI	137	Secondaria	VE	Mira	Malcontenta SS 309	AC+BSL+ERB(4)+IPA+MICRO+SSP(4)+POPs(2)	12				
SI		Naviglio Brenta									
Principale+correntometrica		Secondaria									
Principale+correntometrica		Naviglio Brenta									

SI	132	Sottobacino	VE	Mira	Marano case battaglia	AC+BSLE+RB+MICRO+IPA(2)	4
Secondaria+ correntometrica							
NO	135	Sottobacino	VE	Mira	Ponte Ca' Dandolo idrovora	AC+BSL+IRR+ERB+MICRO+IPA(2)	4
SI	479	Sottobacino	VE	Mirano	Botte del Pionca a Mirano	AC+BSL+ERB+IPA(2)+MICRO	4
Secondaria+ correntometrica							
SI	480	Sottobacino	VE	Mira	Botte del Serraglio di Mira	AC+BSL+IPA(2)+MICRO	4
Secondaria+ correntometrica							
NO	417	Secondaria	PD	Loreggia	Ponte loreggiola Tre ville	AC+BSL+VP+ERB+IPA (2)	4
NO	418	Secondaria	PD	Loreggia	Ponte Loreggiola Fontanebianche	AC+BSL+VP+ERB+IPA (2)	4
NO	416	Sorgente	PD	Loreggia	Loreggiola ponte Molino	AC+BSL+VP+IPA	4
NO	140	Secondaria	PD	Massanzago	Ca' Squarcina ponte delle pecore	AC+BSL+ERB+IRR+IPA (2)	4
SI	131	Sottobacino	VE	Mirano	Scaltenigo	AC+BSL+IRR+ERB+IPA(2)+MICRO	4
Principale							

SCOLO
LUSORE

Appendice II

Fiume Brenta

Analisi statistico descrittiva dei dati relativi agli inquinanti inorganici (Tabelle riassuntive)

- **Alluminio** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Al sol 416	1,5	1,3	0,5	3,0	no
Al sol 417	1,3	0,8	0,5	3,0	no
Al sol 418	1,8	1,3	0,5	4,0	no
Al sol 140	1,6	1,5	0,5	3,0	no
Al sol 139	5,0	5,0	4,0	6,0	no
Al sol 479	1,7	2,0	0,5	4,0	si
Al sol 480	2,0	1,5	0,5	7,0	si
Al sol 135	2,7	2,0	0,5	7,0	si
Al sol 132	2,1	2,0	0,5	5,0	si
Al sol 137	3,8	3,0	0,5	18,0	si
Al tot 137	218	156	66	1007	si
Al par 137	214	153	65	989	si

- **Arsenico** ($\mu\text{g/L}$)

	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
As sol 416	0,9	0,8	0,5	2,2	si
As sol 417	1,1	1,1	0,5	1,7	si
As sol 418	1,1	1,1	0,5	2,0	si
As sol 140	3,3	3,0	1,9	5,3	no
As sol 139	2,5	2,5	1,9	3,0	no
As sol 479	7,9	6,0	2,4	18	si
As sol 480	6,8	5,5	2,2	15	si
As sol 135	4,3	4,0	2,1	9,8	si
As sol 132	5,0	3,5	2,2	21	si
As sol 137	3,5	3,1	2,2	6,2	si
As tot 137	3,9	3,4	2,2	6,6	si
As par 137	0,4	0,3	0,0	0,4	si

- **Cromo** ($\mu\text{g/L}$)

	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Cr sol 416	0,7	0,5	0,5	1,4	si
Cr sol 417	0,8	0,5	0,5	1,3	si
Cr sol 418	0,8	0,5	0,5	1,4	si
Cr sol 140	0,6	0,5	0,5	1,5	si
Cr sol 139	0,6	0,5	0,5	1,1	si
Cr sol 479	0,6	0,5	0,5	1,6	si
Cr sol 480	0,6	0,5	0,5	1,9	si
Cr sol 135	0,6	0,5	0,5	1,2	si
Cr sol 132	0,6	0,5	0,5	1,6	si
Cr sol 137	0,5	0,5	0,5	1,4	si
Cr tot 137	2,3	2,0	1,0	6,1	si
Cr par 137	1,7	1,5	0,5	4,7	si

- **Ferro** ($\mu\text{g/L}$)

	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Fe sol 417	5,0	5,0	5,0	5,0	no
Fe sol 418	5,0	5,0	5,0	5,0	no
Fe sol 140	37,7	5,0	5,0	684,0	si
Fe sol 139	5,0	5,0	5,0	5,0	si
Fe sol 479	5,0	5,0	5,0	5,0	si
Fe sol 480	11,3	5,0	5,0	130	si
Fe sol 135	5,5	5,0	5,0	16,0	si
Fe sol 132	5,0	5,0	5,0	5,0	si
Fe sol 137	5,0	5,0	5,0	5,0	si
Fe tot 137	361	248	135	1710	si
Fe par 137	356	243	130	1705	si

- **Manganese** ($\mu\text{g/L}$)

	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dati
Mn sol 416	0,3	0,3	0,3	0,3	no
Mn sol 417	0,3	0,3	0,3	0,3	no
Mn sol 418	0,3	0,3	0,3	0,3	no
Mn sol 140	3,0	0,3	0,3	58,3	si
Mn sol 139	0,3	0,3	0,3	0,3	si
Mn sol 479	0,3	0,3	0,3	0,3	si
Mn sol 480	0,3	0,3	0,3	0,3	si
Mn sol 135	0,3	0,3	0,3	0,3	si
Mn sol 132	0,3	0,3	0,3	0,3	si
Mn sol 137	0,3	0,3	0,3	0,3	si
Mn tot 137	29	26	1,6	72	si
Mn par 137	29	26	1,4	72	si

- **Molibdeno** ($\mu\text{g/L}$)

	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dati
Mo sol 416	0,3	0,3	0,3	0,6	no
Mo sol 417	0,3	0,3	0,3	0,6	no
Mo sol 418	0,3	0,3	0,3	0,6	no
Mo sol 140	0,5	0,3	0,3	1,2	no
Mo sol 139	0,5	0,3	0,3	1,2	no
Mo sol 479	0,8	0,7	0,3	2,4	si
Mo sol 480	1,0	0,9	0,5	1,8	si
Mo sol 135	1,0	0,8	0,5	2,0	si
Mo sol 132	0,8	0,7	0,3	1,7	si
Mo sol 137	1,1	1,1	0,5	2,2	si

- **Nichel** (µg/L)

	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Ni dis 416	0,9	0,5	0,5	9,3	no
Ni dis 417	0,5	0,5	0,5	1,0	no
Ni dis 418	0,6	0,5	0,5	1,5	si
Ni dis 140	0,7	0,5	0,5	2,9	si
Ni dis 139	1,0	0,8	0,5	2,8	si
Ni dis 479	1,1	0,5	0,5	9,8	si
Ni dis 480	1,5	1,7	0,5	2,8	si
Ni dis 135	1,2	1,4	0,5	2,3	si
Ni dis 132	0,7	0,5	0,5	2,0	si
Ni sol 137	0,9	1,0	0,5	2,0	si
Ni tot 137	1,6	1,6	0,5	4,2	si
Ni par 137	0,7	0,6	0,0	2,2	si

- **Piombo** (µg/L)

	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Pb sol 416	0,3	0,3	0,3	0,3	si
Pb sol 417	0,3	0,3	0,3	0,3	si
Pb sol 418	0,3	0,3	0,3	0,8	si
Pb sol 140	0,3	0,3	0,3	1,4	si
Pb sol 139	0,3	0,3	0,3	0,3	si
Pb sol 479	0,3	0,3	0,3	0,3	si
Pb sol 480	0,3	0,3	0,3	0,3	si
Pb sol 135	0,3	0,3	0,3	0,6	si
Pb sol 132	0,3	0,3	0,3	0,3	si
Pb sol 137	0,3	0,3	0,3	0,3	si
Pb tot 137	1,2	1,2	0,3	3,0	si
Pb par 137	1,0	1,0	0,0	2,8	si

- **Rame** (µg/L)

	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Cu sol 416	0,7	0,5	0,5	3,1	si
Cu sol 417	0,9	0,5	0,5	6,6	si
Cu sol 418	0,8	0,5	0,5	2,0	si
Cu sol 140	1,2	1,2	0,5	3,3	si
Cu sol 139	1,4	1,3	0,5	3,2	si
Cu sol 479	2,3	2,4	0,5	5,0	si
Cu sol 480	3,0	3,0	1,1	6,5	si
Cu sol 135	2,2	1,8	0,5	7,3	si
Cu sol 132	2,0	1,6	0,5	11	si
Cu sol 137	1,6	1,5	1,0	4,1	si
Cu tot 137	3,9	2,6	1,6	26	si
Cu par 137	2,3	1,2	0,6	22	si

- **Vanadio** (µg/L)

	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
V sol 416	0,6	0,5	0,5	1,0	no
V sol 417	0,8	0,8	0,5	1,0	no
V sol 418	0,6	0,5	0,5	1,0	no
V sol 140	1,4	1,5	0,5	2,0	no
V sol 139	0,7	0,5	0,5	1,0	no
V sol 479	1,4	1,0	0,5	3,0	si
V sol 480	1,4	1,5	0,5	3,0	si
V sol 135	1,0	0,8	0,5	2,0	si
V sol 132	1,2	1,0	0,5	2,0	si
V sol 137	0,9	0,8	0,5	2,0	si
V tot 137	1,3	1,0	0,5	3,0	si
V par 137	0,4	0,3	0,0	1,0	si

- **Zinco** (µg/L)

	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dati
Zn sol 416	3,1	2,5	0,5	11,0	si
Zn sol 417	3,3	3,0	0,5	8,0	si
Zn sol 418	3,4	3,0	1,0	11,0	si
Zn sol 140	3,5	3,0	0,5	11,0	si
Zn sol 139	3,3	3,0	0,5	7,0	si
Zn sol 479	3,7	3,0	0,5	13,0	si
Zn sol 480	4,6	4,5	1,0	18,0	si
Zn sol 135	4,9	5,0	0,5	10,0	si
Zn sol 132	7,0	3,0	0,5	102,0	si
Zn sol 137	3,8	3,0	1,0	9,0	si
Zn tot 137	7,0	6,0	4,0	12,0	si
Zn par 137	3,2	3,0	3,0	3,0	si

- **Solidi sospesi (SSM) e stazioni a campionamento automatico** (mg/L)

	Stazione automatica corrispondente	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dati
SSM sol 417	-	4,8	4,0	1,0	20	si
SSM sol 418	-	8,8	6,0	2,0	21	si
SSM sol 140	-	17	12	3,0	91	si
SSM sol 139	-	16	14	3,0	72	si
SSM sol 479	a3	39	27	2,0	196	si
SSM sol 480	a2b	50	41	4,0	303	si
SSM sol 135	-	60	28	2,0	844	si
SSM sol 132	a5	27	20	2,0	183	si
SSM sol 137	a7	26	26	2,0	106	si

Fiume Tergola

Analisi statistico descrittiva dei dati relativi agli inquinanti inorganici (Tabelle riassuntive)

- **Alluminio** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Al sol 415	1,3	1,0	1,0	2,0	No
Al sol 105	3,5	2,0	2,0	8,0	No
Al sol 485	6,2	3,0	1,0	70	Si
Al sol 117	3,0	3,0	2,0	4,0	No

- **Arsenico** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
As sol 415	1,5	1,4	1,1	3,2	Si
As sol 105	2,2	1,9	1,3	4,4	Si
As sol 485	3,1	2,5	0,5	8,6	Si
As sol 117	2,5	2,7	1,9	2,9	Si

- **Cromo** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Cr sol 415	0,8	0,5	0,5	2,8	Si
Cr sol 105	0,6	0,5	0,5	1,3	Si
Cr sol 485	0,6	0,5	0,5	1,4	Si
Cr sol 117	0,6	0,5	0,5	1,4	Si

- **Ferro** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Fe sol 415	5,0	5,0	5,0	5,0	no
Fe sol 105	13	5,0	5,0	175	Si
Fe sol 485	10	5,0	5,0	130	Si
Fe sol 117	22	5,0	5,0	363	Si

- **Manganese** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Mn sol 415	0,3	0,3	0,3	0,3	no
Mn sol 105	0,9	0,3	0,3	15	Si
Mn sol 485	1,3	0,3	0,3	24	Si
Mn sol 117	1,3	0,3	0,3	22	Si

- **Molibdeno** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Mo sol 415	0,6	0,5	0,5	0,8	no
Mo sol 105	0,5	0,4	0,3	1,0	no
Mo sol 485	0,6	0,6	0,3	0,9	Si
Mo sol 117	0,4	0,3	0,3	0,8	no

- **Nichel** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Ni sol 415	0,9	0,5	0,5	6,5	Si
Ni sol 105	0,6	0,5	0,5	1,3	Si
Ni sol 485	0,6	0,5	0,5	1,5	Si
Ni sol 117	0,7	0,5	0,5	3,0	si

- **Piombo** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Pb sol 415	1,0	0,3	0,3	16	Si
Pb sol 105	0,3	0,3	0,3	0,6	Si
Pb sol 485	0,3	0,3	0,3	0,3	Si
Pb sol 117	0,4	0,3	0,3	2,6	si

- **Rame** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Cu sol 415	2,8	0,5	0,5	42	Si
Cu sol 105	0,8	0,5	0,5	2,8	Si
Cu sol 485	1,0	0,5	0,5	3,7	Si
Cu sol 117	1,2	1,0	0,5	4,3	si

- **Vanadio** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
V sol 415	0,9	1,0	0,5	1,0	No
V sol 105	1,4	1,5	0,5	2,0	No
V sol 485	0,8	0,5	0,5	2,0	Si
V sol 117	1,3	1,0	1,0	2,0	No

- **Zinco** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Zn sol 415	11	2,5	0,5	158	Si
Zn sol 105	2,9	2,0	1,0	7,0	Si
Zn sol 485	3,3	3,0	1,0	10	Si
Zn sol 117	3,0	2,0	0,5	11	Si

- **Solidi sospesi** (mg/L)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
SSM 415	12	5,0	1,0	57	No
SSM 105	13	9,5	1,0	55	No
SSM 485	18	13	2,0	117	Si
V sol 117	24	17	5,0	130	No

Canale dei Cuori e Morto

Analisi statistico descrittiva dei dati relativi agli inquinanti inorganici (Tabelle riassuntive)

- **Alluminio** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Al sol 486	3,6	3,5	0,5	7,0	no
Al sol 487	2,5	2,0	2,0	4,0	no
Al sol 493	1,8	1,0	0,5	10	si
Al sol 482	3,7	2,5	0,5	15	si
Al sol 492	2,5	1,0	0,5	9,0	si
Al tot 492	107	91	38	254	si
Al part 492	104	90	38	245	si

- **Arsenico** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
As sol 486	2,9	2,9	2,1	3,9	no
As sol 487	3,6	3,5	3,1	4,3	no
As sol 493	4,5	4,0	0,5	12	si
As sol 482	4,7	4,0	1,6	10	si
As sol 492	4,1	3,4	0,5	9,0	si
As tot 492	4,9	4,6	2,3	9,5	si
As part 492	0,8	1,2	1,8	0,5	si

- **Cobalto** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Co sol 486	0,3	0,2	0,2	0,2	no
Co sol 487	0,3	0,3	0,3	0,3	no
Co sol 493	0,3	0,3	0,3	0,3	si
Co sol 482	0,3	0,2	0,2	0,7	si
Co sol 492	0,3	0,3	0,3	0,7	si
Co tot 492	0,5	0,3	0,3	1,8	si
Co part 492	0,2	0,0	0,0	1,1	si

- **Cromo** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Cr sol 486	0,5	0,5	0,5	1,0	si
Cr sol 487	1,0	0,5	0,5	2,5	si
Cr sol 493	0,5	0,5	0,5	1,3	si
Cr sol 482	1,9	1,5	0,5	7,5	si
Cr sol 492	0,8	0,5	0,5	2,5	si
Cr tot 492	1,2	1,0	0,5	3,1	si
Cr part 492	0,4	0,5	0,0	0,6	si

- **Manganese** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Mn sol 486	0,3	0,2	0,2	0,2	no
Mn sol 487	0,3	0,3	0,3	0,6	no
Mn sol 493	0,3	0,3	0,3	0,8	si
Mn sol 482	0,4	0,2	0,2	2,0	si
Mnsol 492	0,3	0,3	0,3	1,2	si
Mntot 492	121	89	47	302	si
Mn part 492	121	89	47	300	si

- **Molibdeno** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Mo sol 486	2,6	2,6	2,0	3,0	no
Mo sol 487	2,3	2,4	1,8	2,7	no
Mo sol 493	2,5	2,4	1,3	4,1	si
Mo sol 482	3,7	3,6	2,3	5,5	si
Mo sol 492	2,7	2,6	1,3	4,3	si

- **Nichel** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Ni sol 486	1,7	1,5	0,5	3,4	si
Ni sol 487	3,2	2,6	1,1	6,6	si
Ni sol 493	1,9	1,9	0,5	3,7	si
Ni sol 482	6,6	6,5	0,5	11	si
Ni sol 492	3,4	2,9	1,0	9,5	si
Ni tot 492	4,6	3,5	1,5	12	si
Ni part 492	1,2	0,6	0,5	2,5	si

- **Piombo** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Pb sol 486	0,3	0,2	0,2	1,5	si
Pb sol 487	0,4	0,3	0,3	4,1	si
Pb sol 493	0,3	0,3	0,3	0,5	si
Pb sol 482	0,5	0,2	0,2	7,1	si
Pb sol 492	0,3	0,3	0,3	0,3	si
Pb tot 492	0,6	0,7	0,3	1,2	si
Pb part 492	0,4	0,5	0,0	1,0	si

- **Rame** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Cu sol 486	1,7	1,4	0,5	3	si
Cu sol 487	3,0	2,8	1,0	9,9	si
Cu sol 493	1,7	1,6	0,5	3,2	si
Cu sol 482	1,9	1,9	0,5	3,5	si
Cu sol 492	1,8	1,5	0,5	5,0	si
Cu tot 492	2,5	2,4	0,5	5,8	si
Cu part 492	0,8	0,9	0,0	0,8	si

- **Vanadio** (µg/L)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
V sol 486	1,7	2	0,5	4,0	si
V sol 487	2,3	2,0	1,0	4,0	si
V sol 493	1,6	2,0	0,5	3,0	si
V sol 482	1,6	2,0	0,5	4,0	si
V sol 492	1,6	2,0	0,5	3,0	si
V tot 492	2,3	2,0	1,0	4,0	si
V part 492	0,7	0,0	0,5	1,0	si

- **Zinco** (µg/L)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Zn sol 486	6,1	6,0	1,0	12	si
Zn sol 487	11	9,0	4,0	26	si
Zn sol 493	3,5	3,0	0,5	9,0	si
Zn sol 482	5,4	4,0	0,5	14	si
Zn sol 492	4,0	3,5	0,5	11	si
Zn tot 492	8,1	7,5	2,0	17	si
Zn part 492	4,1	4,0	1,5	6,0	si

- **Stazioni automatiche e solidi sospesi (mg/L)**

Stazione	Stazione automatica corrispondente	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
SSM 486	-	38	40	10	72	si
SSM 487	-	42	39	8,0	168	si
SSM 493	-	32	26	4,0	219	si
SSM 482	-	20	17	7,0	80	si
SSM 492	D2	22	20	2,0	58	si

Fiumicello e Fiumazzo

Analisi statistico descrittiva dei dati relativi agli inquinanti inorganici (Tabelle riassuntive)

- Alluminio ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Al sol 178	0,5	0,5	0,5	0,5	no
Al sol 179	2,5	2,0	0,5	10	si
Al tot 179	373	246	22	1162	si
Al part 179	371	244	21	1152	si
Al sol 504	4,7	2,0	0,5	30	si
Al tot 504	200	141	2,0	863	si
Al part 504	195	139	1,5	833	si

- Arsenico ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
As sol 178	2,1	2,1	2,1	2,1	no
As sol 179	5,9	5,1	0,5	20	si
As tot 179	7,1	5,3	1,9	23	si
As part 179	1,2	0,3	1,4	2,3	si
As sol 504	2,9	2,6	0,5	5,3	si
As tot 504	3,2	2,9	1,9	6,0	si
As part 504	0,4	0,3	1,4	0,7	si

- Cobalto ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Co sol 179	0,3	0,3	0,3	0,3	si
Co tot 179	0,4	0,3	0,3	1,1	si
Co part 179	0,1	0,0	0,0	0,9	si
Co sol 504	0,3	0,3	0,3	0,3	si
Co tot 504	0,3	0,3	0,3	0,3	si
Co part 504	0,1	0,1	0,1	0,1	si

- **Cromo** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Cr sol 178	0,5	0,5	0,5	0,5	no
Cr sol 179	0,7	0,5	0,5	1,9	si
Cr tot 179	1,5	1,5	0,5	4,1	si
Cr part 179	0,9	1,0	0,0	2,2	si
Cr sol 504	0,5	0,5	0,5	1,5	si
Cr tot 504	1,8	1,7	0,5	3,1	si
Cr part 504	1,2	1,2	0,0	1,6	si

- **Ferro** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Fe sol 179	5,0	5,0	5,0	5,0	si
Fe tot 179	709	580	106	2225	si
Fe part 179	704	575	101	2220	si
Fe sol 504	5,0	5,0	5,0	5,0	si
Fe tot 504	328	242	52	1025	si
Fe part 504	323	237	47	1020	si

- **Manganese** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Mn sol 179	0,5	73	2,0	354	si
Mn tot 179	93	580	106	2225	si
Mn part 179	93	507	104	1871	si
Mn sol 504	0,5	0,5	0,5	0,5	si
Mn tot 504	33	24	11	163	si
Mn part 504	32	24	10	162	si

- **Molibdeno** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Mo sol 178	0,8	0,8	0,8	0,8	no
Mo sol 179	1,7	1,3	0,6	3,6	si
Mo sol 504	1,2	1,2	0,3	2,2	si

- **Nichel** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Ni sol 178	0,6	0,5	0,5	1,0	no
Ni sol 179	0,9	0,8	0,5	3,0	si
Ni tot 179	2,2	2,1	0,5	5,0	si
Ni part 179	1,3	1,3	0,0	2,0	si
Ni sol 504	0,8	0,5	0,5	1,7	si
Ni tot 504	1,5	1,7	0,5	3,6	si
Ni part 504	0,6	1,2	0,0	1,9	si

- **Piombo** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Pb sol 179	0,2	0,2	0,2	0,2	si
Pb tot 179	2,0	1,7	0,3	4,7	si
Pb part 179	1,8	1,5	0,0	4,5	si
Pb sol 504	0,2	0,2	0,2	0,2	si
Pb tot 504	1,4	1,2	0,3	7,2	si
Pb part 504	1,2	1,0	0,0	7,0	si

- **Rame** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Cu sol 178	1,7	1,7	1,3	2,2	no
Cu sol 179	2,1	2,0	0,5	3,6	si
Cu tot 179	4,8	3,8	0,5	13	si
Cu part 179	1,5	1,5	0,5	3,7	si
Cu sol 504	3,3	2,7	1,6	13	si
Cu tot 504	1,5	1,7	0,5	3,6	si
Cu part 504	1,9	1,1	1,1	9,8	si

- **Vanadio** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
V sol 179	0,5	0,5	0,5	0,5	si
V tot 179	1,3	1,0	0,5	3,0	si
V part 179	2,3	2,0	0,5	5,0	si
V sol 504	0,5	0,5	0,5	0,5	si
V tot 504	0,8	0,5	0,5	2,0	si
V part 504	1,0	1,0	0,5	2,0	si

- **Zinco** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Zn sol 178	2,7	2,0	0,5	5,0	no
Zn sol 179	3,1	3,0	0,5	7,0	si
Zn tot 179	10	8,5	3,0	36	si
Zn part 179	7,3	5,5	2,5	29	si
Zn sol 504	3,3	3,5	0,5	7,0	si
Zn tot 504	7,1	5,0	4,0	35	si
Zn part 504	3,8	1,5	3,5	28	si

- **Stazioni automatiche e solidi sospesi (mg/L)**

Stazione	Media	Stazione automatica corrispondente	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
SSM 178	37	-	34	5,0	64	no
SSM 179	39	-	34	4,0	132	si
SSM 504	29	F1	26	3,0	119	si

Lusore

Analisi statistico descrittiva dei dati relativi agli inquinanti inorganici (Tabelle riassuntive)

- **Alluminio** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Al sol 131	2,4	2,0	0,5	5,0	si
Al sol 490	3,2	3,0	0,5	8,0	si
Al tot 490	182	124	20	909	si
Al part 490	178	121	19	901	si

- **Arsenico** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
As sol 131	9,1	7,2	0,5	25	si
As sol 490	8,0	5,9	1,6	17	si
As tot 490	8,9	6,7	1,7	18	si
As part 490	0,9	0,8	0,1	1,4	si

- **Cromo** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Cr sol 131	0,7	0,5	0,5	1,9	si
Cr sol 490	0,8	0,5	0,5	3,4	si
Cr tot 490	0,9	0,5	0,5	3,4	si
Cr part 490	0,0	0,0	0,0	0,0	si

- **Ferro** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Fe sol 131	5,6	5,0	5,0	13	si
Fe sol 490	17	5,0	5,0	280	si
Fe tot 490	258	274	80	412	si
Fe part 490	241	269	75	132	si

- **Manganese** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Mn sol 131	0,3	0,3	0,3	0,3	si
Mn sol 490	1,2	0,3	0,3	9,6	si
Mn tot 490	46	45	25	87	si
Mn part 490	45	45	25	77	si

- **Molibdeno** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Mo sol 131	1,1	0,9	0,6	4,0	si
Mo sol 490	2,1	2,3	1,0	3,7	si

- **Nichel** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Ni sol 131	3,5	3,4	1,2	8,3	si
Ni sol 490	2,5	2,3	0,5	7,4	si
Ni tot 490	4,1	3,0	2,3	9,5	si
Ni part 490	1,6	0,7	1,8	2,1	si

- **Piombo** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Pb sol 131	0,9	0,9	0,3	1,6	si

- **Rame** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Cu sol 131	2,7	2,1	1,1	7,0	si
Cu sol 490	2,0	2,0	0,5	3,7	si
Cu tot 490	6,4	3,7	0,5	40	si
Cu part 490	4,4	1,7	0,0	37	si

- **Vanadio** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
V sol 131	1,2	1,0	0,5	2,0	si
Vsol 490	1,9	2,0	0,5	5,0	si
V tot 490	1,9	2,0	0,5	5,0	si
V part 490	0,0	0,0	0,0	0,0	si

- **Zinco** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Zn sol 131	3,7	3,5	0,5	7,0	si
Znsol 490	7,8	6,0	0,5	43	si
Zn tot 490	13	10	2,0	47	si
Zn part 490	5,6	4,0	1,5	4,0	si

- **Stazioni automatiche e solidi sospesi** (mg/L)

Stazione	Media	Stazione automatica corrispondente	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
SSM sol 131	33,4	-	25,5	5,0	150	si
SSM sol 179	44,7	-	31,5	5,0	161	si
SSM 490	-	E3	-	-	-	-

Fiume Dese

Analisi statistico descrittiva dei dati relativi agli inquinanti inorganici (Tabelle riassuntive)

- **Arsenico** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
As sol 505	2,2	2,0	1,5	3,2	No
As sol 484	3,4	3,3	1,9	6,2	Si
As sol 481	4,2	3,5	0,5	9,3	Si
As tot 481	4,6	3,7	2,2	12	Si
As part 481	0,4	0,2	1,7	2,3	Si

- **Alluminio** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Al sol 505	5,8	6,0	2,0	9,0	No
Al sol 484	5,5	3,0	0,5	24	Si
Al sol 481	2,0	2,0	0,5	5,0	Si
Al tot 481	202	150	60	746	Si
Al part 481	200	148	59	741	Si

- **Cromo** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Cr sol 505	0,5	0,5	0,5	1,0	Si
Cr sol 484	0,6	0,5	0,5	1,6	Si
Cr sol 481	0,5	0,5	0,5	1,3	Si
Cr tot 481	0,7	0,5	0,5	2,9	Si
Cr part 481	0,2	0,0	0,0	1,6	Si

- **Ferro** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Fe sol 505	7,0	5,0	5,0	13	No
Fe sol 484	11	5,0	5,0	73	Si
Fe sol 481	6,0	5,0	5,0	22	Si
Fe tot 481	352	302	85	879	Si
Fe part 481	346	297	80	857	Si

- **Manganese** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Mn sol 505	0,3	0,3	0,3	0,3	No
Mn sol 484	0,3	0,3	0,3	0,3	Si
Mn sol 481	0,9	0,3	0,3	15	Si
Mn tot 481	40	32	16	122	Si
Mn part 481	39	32	16	107	Si

- **Molibdeno** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Mo sol 505	0,8	0,8	0,6	0,8	No
Mo sol 484	0,6	0,6	0,3	0,9	Si
Mo sol 481	0,6	0,6	0,3	1,7	Si

- **Nichel** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Ni sol 505	0,7	0,5	0,5	2,4	Si
Ni sol 484	0,5	0,5	0,5	0,5	Si
Ni sol 481	1,2	0,5	0,5	14	Si
Ni tot 481	2,1	0,8	0,5	28	Si
Ni part 481	0,9	0,3	0,0	14	Si

- **Piombo** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Pb sol 505	0,3	0,3	0,3	1,3	Si
Pb sol 484	0,4	0,3	0,3	2,5	Si
Pb sol 481	0,3	0,3	0,3	0,3	Si
Pb tot 481	1,2	1,1	0,5	2,8	Si
Pb part 481	0,9	0,8	0,3	2,6	Si

- **Rame** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Cu sol 505	1,6	1,3	0,5	7,1	Si
Cu sol 484	1,8	1,5	0,5	5,5	Si
Cu sol 481	4,2	1,4	0,5	66	Si
Cu tot 481	7,0	2,3	1,0	105	Si
Cu part 481	2,9	0,9	0,5	39	Si

- **Vanadio** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
V sol 505	1,8	2,0	1,0	2,0	Si
V sol 484	1,1	1,0	0,5	3,0	Si
V sol 481	1,3	1,0	0,5	3,0	Si
V tot 481	1,6	2,0	0,5	3,0	Si
V part 481	0,3	1,0	0,0	0,0	Si

- **Zinco** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Zn sol 505	7,0	4,0	0,5	21	Si
Zn sol 484	6,5	6,0	3,0	12	Si
Zn sol 481	4,7	4,0	2,0	9,0	Si
Zn tot 481	7,8	7,0	4,0	14	Si
Zn part 481	3,2	3,0	2,0	5,0	Si

- **Stazioni automatiche e solidi sospesi** (mg/L)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
SSM 505	19	18	7,0	40	Si
SSM 484	20	15	4,0	174	Si
SSM 481	22	19	6,0	86	Si

Zero

Analisi statistico descrittiva dei dati relativi agli inquinanti inorganici (Tabelle riassuntive)

- **Arsenico** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
As sol 59	0,5	0,5	0,5	0,5	no
As sol 488	1,3	1,3	0,5	2,1	si
As sol 122	1,6	1,4	0,5	3,0	no
As sol 143	2,1	1,7	0,5	4,4	si
As tot 143	2,4	2,0	1,0	4,9	si
As part 143	0,3	0,3	0,5	0,5	si

- **Alluminio** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Al sol 59	3,8	3,0	3,0	6,0	no
Al sol 488	4,5	3,0	0,5	32	si
Al sol 143	2,5	2,0	0,5	7,0	si
Al tot 143	163	115	40	636	si
Al part 143	160	113	39	629	si

- **Cromo** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Cr sol 59	0,5	0,5	0,5	0,5	no
Cr sol 488	1,3	1,3	0,5	2,1	si
Cr sol 122	1,6	1,4	0,5	3,0	no
Cr sol 143	2,1	1,7	0,5	4,4	si
Cr tot 143	2,4	2,0	1,0	4,9	si
Cr part 143	0,3	0,3	0,5	0,5	si

- **Ferro** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Fe sol 143	5,0	5,0	5,0	5,0	si
Fe tot 143	264	214	68	1013	si
Fe part 143	259	209	63	1008	si

- **Nichel** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Ni sol 59	2,3	1,9	0,5	6,6	no
Ni sol 488	1,7	1,5	0,5	5,6	si
Ni sol 122	0,5	0,5	0,5	0,5	no
Ni sol 143	1,1	1,3	0,5	1,7	si
Ni tot 143	1,6	1,8	0,5	2,7	si
Ni part 143	0,5	0,6	0,0	1,0	si

- **Piombo** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Pb sol 59	0,4	0,3	0,3	1,6	no
Pb sol 488	0,3	0,3	0,3	0,3	si
Pb sol 122	0,5	0,3	0,3	5,0	no
Pb sol 143	0,3	0,3	0,3	0,3	si
Pb tot 143	1,1	0,9	0,3	4,5	si
Pb part 143	0,8	0,6	0,0	4,3	si

- **Rame** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Cu sol 59	1,1	1,1	1,1	1,1	no
Cu sol 488	1,2	1,2	1,2	1,2	si
Cu sol 122	1,3	1,3	1,3	1,3	no
Cu sol 143	1,3	1,3	1,3	1,3	si
Cu tot 143	2,3	2,3	2,3	2,3	si
Cu part 143	1,0	1,0	1,0	1,0	si

- **Vanadio** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
V sol 59	0,6	0,5	0,5	1,0	no
Vsol 488	0,8	0,8	0,5	2,0	si
V sol 143	1,0	1,0	0,5	2,0	si
V tot 143	1,3	1,0	0,5	3,0	si
V part 143	0,3	0,0	0,0	1,0	si

- **Zinco** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Zn sol 59	6,3	6,0	2,0	13	no
Zn sol 488	5,5	5,0	3,0	11	si
Zn sol 122	5,0	5,0	5,0	5,0	no
Zn sol 143	4,5	5,0	2,0	8,0	si
Zn tot 143	6,3	6,0	3,0	15	si
Zn part 143	1,8	1,0	1,0	7,0	si

- **Stazioni automatiche e solidi sospesi (mg/L)**

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
SSM 59	28	21	2,0	114	si
SSM 488	28	18	3,0	114	si
SSM 122	29	18	2,0	100	si
SSM 143	20	18	2,0	74	si

Marzenego Osellino

Analisi statistico descrittiva dei dati relativi agli inquinanti inorganici (Tabelle riassuntive)

- **Alluminio ($\mu\text{g/L}$)**

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Al sol 123	6,7	5,0	2,0	13	no
Al sol 483	3,2	3,0	0,5	10	si
Al sol 489	4,2	3,0	0,5	37	si
Al tot 489	253	177	90	1071	si
Al part 489	250	174	89	1061	si
Al sol 491	1,4	1,0	0,5	7,0	si
Al tot 491	71	42	10	336	si
Al part 491	69	41	9,5	329	si
Al sol 147	1,8	1,5	0,5	6,0	si
Al tot 147	131	75	10	480	si
Al part 147	129	73	9,5	474	si
Al sol 128	2,0	2,0	2,0	2,0	no

- **Arsenico** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
As sol 33	0,5	0,5	0,5	0,5	no
As sol 123	3,6	2,9	2,1	6,3	no
As sol 483	4,6	3,8	1,4	13	si
As sol 489	4,7	3,8	1,4	12	si
As tot 489	5,3	4,3	1,4	14	si
As part 489	0,8	0,6	0,0	1,2	si
As sol 491	6,4	5,0	0,5	15	si
As tot 491	7,3	5,9	0,5	19	si
As part 491	0,9	0,9	0,0	3,3	si
As sol 147	5,8	4,6	1,8	12	si
As tot 147	6,8	5,0	3,0	15	si
As part 147	1,1	0,4	1,2	2,6	si
As sol 128	5,9	5,3	3,6	8,6	no

- **Cromo** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Cr sol 123	0,6	0,5	0,5	1,2	no
Cr sol 483	0,5	0,5	0,5	1,2	si
Cr sol 489	0,6	0,5	0,5	1,5	si
Cr tot 489	0,8	0,5	0,5	2,1	si
Cr part 489	0,3	0,0	0,0	0,9	si
Cr sol 491	0,6	0,5	0,5	1,1	si
Cr tot 491	0,7	0,5	0,5	1,4	si
Cr part 491	0,1	0,0	0,0	0,3	si
Cr sol 147	0,5	0,5	0,5	1,5	si
Cr tot 147	0,7	0,5	0,5	1,9	si
Cr part 147	0,2	0,0	0,0	0,4	si
Cr sol 128	0,5	0,5	0,5	1,4	no

- **Ferro** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Fe sol 489	5,0	5,0	5,0	5,0	si
Fe tot 489	416	299	155	1244	si
Fe part 489	411	294	150	1239	si
Fesol 491	9,0	5,0	5,0	73	si
Fe tot 491	196	142	20	790	si
Fe part 491	187	137	15	717	si
Fe sol 147	5,9	5,0	5,0	21	si
Fe tot 147	390	351	175	1160	si
Fe part 147	385	346	170	1139	si

- **Molibdeno** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Mo sol 123	1,2	1,2	1,1	1,3	no
Mo sol 483	1,1	1,0	0,5	1,6	si
Mosol 489	1,8	1,2	0,8	4,7	si
Mo sol 491	0,8	0,8	0,6	1,2	si
Mo sol 147	0,9	0,8	0,5	1,6	si
Mo sol 128	0,9	0,9	0,8	1,1	no

- **Manganese** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Mn sol 489	0,3	0,3	0,3	0,3	si
Mn tot 489	44	36	12	175	si
Mn part 489	44	36	12	175	si
Mn sol 491	0,3	0,3	0,3	0,6	si
Mn tot 491	37	35	9,1	87	si
Mn part 491	37	35	8,9	87	si
Mn sol 147	8,1	0,3	0,3	107	si
Mn tot 147	66	63	20	147	si
Mn part 147	58	63	20	40	si

- **Nichel** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Ni sol 33	0,5	0,5	0,5	0,5	si
N sol 123	0,7	0,5	0,5	4,0	si
Ni sol 483	0,7	0,5	0,5	2,0	si
Ni sol 489	0,9	0,5	0,5	2,5	si
Ni tot 489	1,8	1,6	0,5	4,6	si
Ni part 489	1,1	1,1	0,0	2,6	si
Ni sol 491	0,7	0,5	0,5	1,5	si
NI tot 491	1,2	1,2	0,5	3,7	si
NI part 491	0,6	0,7	0,0	2,2	si
Ni sol 147	0,9	0,5	0,5	1,8	si
Ni tot 147	1,9	1,8	0,5	8,6	si
Ni part 147	1,0	1,3	0,0	6,8	si
Ni sol 128	0,5	0,5	0,5	1,2	si

- **Piombo** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Pb sol 33	0,4	0,2	0,2	2	si
Pb sol 123	0,3	0,3	0,3	0,5	si
Pb sol 483	0,3	0,3	0,3	0,3	si
Pbsol 489	0,3	0,2	0,2	1,6	si
Pb tot 489	1,3	1,0	0,2	2,7	si
Pb part 489	1,1	0,8	0,0	2,5	si
Pb sol 491	0,3	0,3	0,3	0,5	si
Pb tot 491	0,6	0,4	0,3	2,5	si
Pb part 491	0,3	0,1	0,0	2,0	si
Pb sol 147	0,3	0,3	0,3	0,3	si
Pb tot 147	1,0	0,6	0,3	2,9	si
Pb part 147	0,8	0,4	0,0	2,7	si
Pb sol 128	0,3	0,3	0,3	0,3	si

- **Rame** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Cu sol 123	1,7	1,5	0,5	3,0	si
Cu sol 483	1,8	1,5	0,5	4,4	si
Cu sol 489	1,7	1,5	0,5	4,3	si
Cu tot 489	3,2	3,0	0,5	5,4	si
Cu part 489	1,4	1,6	0,0	1,0	si
Cu sol 491	1,5	1,3	0,5	4,0	si
Cu tot 491	2,3	2,0	0,5	7,3	si
Cu part 491	0,8	0,7	0,0	3,3	si
Cu sol 147	1,9	1,6	0,5	8,0	si
Cu tot 147	3,0	2,2	0,5	12	si
Cu part 147	1,1	0,6	0,0	3,7	si
Cu sol 128	1,9	1,7	0,5	5,0	si

- **Vanadio** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
V sol 123	1,0	1,0	1,0	1,0	no
V sol 483	1,3	1,0	0,5	3,0	si
V sol 489	1,3	1,0	0,5	3,0	si
V tot 489	1,7	2,0	0,5	3,0	si
V part 489	0,4	1,0	0,0	0,0	si
V sol 491	1,1	1,0	0,5	2,0	si
V tot 491	1,4	1,5	0,5	3,0	si
V part 491	0,4	0,5	0,0	1,0	si
V sol 147	1,2	1,0	0,5	6,0	si
V tot 147	1,7	1,0	0,5	6,0	si
V part 147	0,5	0,0	0,0	0,0	si
V sol 128	2,0	2,0	2,0	2,0	si

- **Zinco** ($\mu\text{g/L}$)

Stazione	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
Zn sol 33	8,8	5,0	5,0	21	si
Zn sol 123	4,1	4,0	1,0	10	si
Zn sol 483	3,4	3,0	1,0	8,0	si
Zn sol 489	5,2	5,0	2,0	9,0	si
Zn tot 489	9,3	9,0	5,0	17	si
Zn part 489	5,8	6,0	4,0	9,0	si
Zn sol 491	5,2	5,0	2,0	9,0	si
Zn tot 491	9,3	9,0	5,0	17	si
Zn part 491	4,1	4,0	3,0	8,0	si
Zn sol 147	7,2	6,0	0,5	20	si
Zn tot 147	11	10	0,5	27	si
Zn part 147	3,9	4,0	0,0	7,0	si
Zn sol 128	3,7	4,0	0,5	8,0	si

- **Stazioni automatiche e solidi sospesi (mg/L)**

Stazione	Stazione automatica corrispondente	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Completezza dei dati
SSM 33	-	21,6	16,5	5	54	si
SSM 123	-	33,1	30,0	7,0	110	si
SSM 483	C2	30,6	23,0	2,0	242	si
SSM 489	C3	28,1	23,0	2,0	112	si
SSM 491	C4	25,8	17,0	1,0	147	si
SSM 147	-	25,8	20,0	4,0	110	si
SSM 128	-	47,7	41,5	9,0	176	si

Appendice III

Tabella 1 Concentrazione disciolta totale di nove metalli in alcuni fiumi considerati incontaminati, la media mondiale per i sistemi fluviali "naturali" ed livello di accettabilità nell'acqua di fiume stabiliti dalle 2000/60/CE Water Framework Directive (WFD); concentrazioni espresse in µg/L.

Fiume	Cd (ng/L)	Co (ng/L)	Pb	Cr	Ni	Cu	Zn	Mn	Fe
Sava Croazia (media) ^c	11	64	0,055	0,32	0,59	0,54	2,27	3,44	12,6
Sava Croazia min-max ^c	3-20	23-136	0,003-0,234	0,07-0,43	0,31-1,07	0,06-0,88	0,09-8,74	0,35-14,72	0,65-44,5
Sava Croazia ^d	15	68	0,045	0,59	0,56	1,27	2,77	8,72	14,1
Krka Croazia ^e	5	-	0,017	-	0,15	0,11	-	-	1,35
Una Croazia ^d	5	16	0,077	0,15	0,14	0,10	0,22	1,64	1,63
Lena Russia ^f	6	-	0,017	-	0,31	0,62	0,35	-	22,9
Media mondiale ^g	80	148	0,079	0,70	0,80	1,48	0,60	34,0	66,0
Media annua WFD ^a	<80	-	7,2	-	20	8,2 ^b	7,8 ^b	-	16,0 ^b

^a Media annua secondo la Direttiva europea 2000/60/CE.

^c Crane e al. (2007)

^d Dregun e al. (2009)

^e Deutovic e al. (2006-2007)

^f Elbez e al. (1991)

^g Martin e al. (1993)

^h Gallardet e al. (2004)

Tabella 2 Range di concentrazione determinate sul disciolto e sul totale misurate nel sud della Nuova Caledonia e dati relativi ad acque dolci contaminate ed incontaminate; concentrazioni espresse in µg/L.

	Nuova Caledonia ^a	Acqua di fiume incontaminata ^b	Fiume Senna Francia ^c	Fiume Vistula Polonia ^d	Lago Kanyaboli Kenya ^e	Fiume Yangtze Cina ^f
Fe diss	1,5-417	0,56-47,47				
Fe tot	37-749					174,5-350,5
Mn diss	0,25-39,5		6,26	5,3-583,8	284,27	
Mn tot	0,6-44,5					4,3-8,8
Co diss	0,3-1,15			250-3030	16,38	
Co tot	0,4-1,45					
Ni diss	21,9-47,8	0,29				
Ni tot	23-50,6					5,6-24,3
Cr diss	3,7-70,8					
Cr tot	6,1-71,6					17,2-24,3
Cu diss	<d.l.-0,4	0,13-2,22	2,23	0,9-90,0		
Cu tot	<d.l.-0,5					8,6-12,3
Cd diss	<d.l.	3x10 ⁻⁴ -0,09	31	510-730		
Cd tot	<d.l.-0,25					3,2-6,4
Zn diss	<d.l.	0,02-1,83		16,2-168,7	32,79	
Zn tot	<d.l.					7,6-11,6
Pb diss	<d.l.	0,001-0,5	353,6	240-390	20,65	
Pb tot	<d.l.					44-734

^a Migon e al. (2011)

^b Prego e Cahelo-Garcia (2003)

^c Elbaz Poulichete et al. (2006)

^d Guéguen e Dominik (2003)

^e Ochien e al. (2008)

^f Wu e al. (2006)

Appendice IV

Risultato dell'analisi fattoriale completa sull'intero bacino scolante.

Inquinanti (µg/L)	Fattore 1	Fattore 2	Fattore 3	Fattore 4	Fattore 5	Fattore 6
Al solubile	0,03	0,41	-0,07	-0,24	-0,23	0,00
Al particellato	0,92	0,06	0,06	-0,01	0,04	0,06
As solubile	0,24	-0,05	-0,03	0,66	0,09	-0,07
As particellato	0,09	0,14	-0,09	0,68	-0,04	-0,19
Cr solubile	-0,07	-0,03	0,06	0,56	0,01	0,25
Cr particellato	0,50	0,23	0,03	-0,18	-0,08	0,34
Fe solubile	-0,03	0,04	0,00	-0,16	0,76	-0,08
Fe particellato	0,88	0,17	0,06	0,10	-0,03	-0,06
Mn solubile	0,03	-0,06	0,07	0,07	-0,17	-0,74
Mn particellato	0,31	0,57	-0,03	0,47	0,04	0,05
Nichel solubile	-0,02	0,90	0,09	0,15	0,11	0,08
Ni particellato	0,29	0,73	0,00	-0,03	0,04	-0,13
Pb particellato	0,86	-0,02	0,01	-0,01	0,03	-0,05
Cu solubile	0,02	-0,01	0,88	-0,01	-0,01	-0,16
Cu particellato	0,14	0,03	0,90	-0,04	0,01	0,04
Solidi sospesi totali (mg/l)	0,76	-0,07	0,01	0,26	-0,01	0,08
V solubile	0,07	-0,02	0,00	0,34	0,78	0,07
V particellato	0,56	0,24	0,04	0,20	-0,22	0,06
Zinco solubile	-0,16	0,11	0,07	-0,10	0,25	-0,69
Zinco particellato	0,76	0,14	0,05	0,09	0,12	0,01

Appendice V

Matrice di correlazione per le concentrazioni solubili; dati del bacino totale

	Al sol	As sol	Cr sol	Fe sol	Mn sol	Mo sol	Ni sol	Pb sol	Cu sol	SSM	V sol	Zn sol
Al sol	1,00											
As sol	-0,11	1,00										
Cr sol	0,06	0,08	1,00									
Fe sol	0,13	-0,01	0,05	1,00								
Mn sol	0,12	0,04	0,05	0,43	1,00							
Mo sol	0,11	0,20	0,00	-0,10	0,16	1,00						
Ni sol	0,04	0,28	0,09	0,10	0,12	0,58	1,00					
Pb sol	0,05	-0,02	0,05	0,34	0,18	0,01	0,07	1,00				
Cu sol	0,06	0,55	0,02	0,12	0,15	0,16	0,32	0,07	1,00			
SSM	0,08	0,40	0,00	-0,09	-0,09	0,15	0,16	0,02	0,43	1,00		
V sol	-0,08	0,49	0,17	-0,04	-0,04	0,26	0,20	0,03	0,24	0,26	1,00	
Zn sol	0,14	0,09	0,01	0,25	0,16	0,15	0,24	0,20	0,28	0,08	0,06	1,00

Matrice di correlazione delle concentrazioni alla foce di tutti i fiumi (intero bacino)

Correlazioni marcate significative liv p < ,05000																								
	Al sol	Al tot	As sol	As tot	Cr tot	Cr sol	Fe sol	Fe tot	Mn sol	Mn tot	Mo sol	Ni sol	Ni tot	Pb sol	Pb tot	Cu sol	Cu tot	SSM	V sol	V tot	Zn sol	Zn tot	Q	torbidità
Al sol	1,00																							
Al tot	0,28	1,00																						
As sol	-0,09	0,15	1,00																					
As tot	-0,11	0,15	0,95	1,00																				
Cr tot	0,16	0,40	0,14	0,13	1,00																			
Cr sol	0,05	0,02	0,28	0,30	0,33	1,00																		
Fe sol	-0,11	-0,20	-0,14	-0,15	-0,23	-0,08	1,00																	
Fe tot	0,15	0,86	0,23	0,26	0,35	0,11	-0,11	1,00																
Mn sol	0,08	-0,11	-0,01	0,01	-0,14	-0,00	0,46	-0,01	1,00															
Mn tot	-0,10	0,25	0,30	0,36	0,07	0,18	0,01	0,55	0,10	1,00														
Mo sol	0,04	0,11	0,13	0,16	0,12	0,17	-0,09	0,10	0,12	0,35	1,00													
Ni sol	0,07	0,01	0,16	0,17	0,19	0,19	0,01	0,02	0,10	0,38	0,53	1,00												
Ni tot	0,06	0,23	0,22	0,23	0,22	0,12	-0,10	0,29	0,13	0,39	0,56	0,71	1,00											
Pb sol	0,06	0,05	0,12	0,12	-0,10	-0,04	0,16	0,01	-0,05	0,10	0,00	-0,00	-0,07	1,00										
Pb tot	0,37	0,81	0,18	0,19	0,37	0,05	-0,16	0,76	-0,12	0,18	0,02	-0,06	0,13	0,10	1,00									
Cu sol	0,40	0,26	0,17	0,18	0,07	0,02	-0,01	0,32	0,16	0,22	0,07	0,06	0,15	0,00	0,40	1,00								
Cu tot	0,36	0,54	0,22	0,22	0,28	0,02	-0,01	0,58	0,13	0,23	0,12	0,08	0,23	-0,00	0,61	0,75	1,00							
SSM	0,27	0,70	0,32	0,34	0,41	0,15	-0,30	0,68	-0,18	0,29	0,17	0,03	0,15	0,07	0,66	0,25	0,44	1,00						
V sol	-0,10	0,20	0,45	0,48	0,12	0,17	-0,09	0,26	-0,14	0,29	0,16	0,24	0,22	0,04	0,16	0,17	0,19	0,28	1,00					
V tot	-0,07	0,35	0,53	0,55	0,22	0,17	-0,05	0,44	-0,11	0,40	0,22	0,25	0,29	0,01	0,33	0,22	0,30	0,38	0,79	1,00				
Zn sol	0,18	-0,18	-0,01	-0,03	-0,30	-0,10	0,17	-0,15	0,27	-0,07	-0,02	0,12	0,06	0,06	-0,09	0,26	0,10	-0,18	-0,06	-0,14	1,00			
Zn tot	0,20	0,36	0,21	0,20	0,05	0,01	0,15	0,46	0,22	0,31	0,12	0,26	0,36	0,06	0,42	0,41	0,51	0,24	0,16	0,25	0,53	1,00		
Q	0,25	0,12	-0,12	-0,15	0,21	-0,08	-0,11	0,07	0,07	-0,21	-0,34	-0,14	-0,16	-0,18	0,12	0,15	0,11	0,05	-0,14	-0,11	0,02	-0,09	1,00	
torbidità	0,21	0,31	0,10	0,09	0,40	-0,04	-0,24	0,30	-0,13	-0,20	-0,08	-0,06	0,02	-0,10	0,36	0,15	0,28	0,31	0,04	0,06	-0,02	0,07	0,36	1,00

Appendice VI

Fattori risultanti dalla analisi *fattoriale completa* FIUME BRENTA

Inquinanti (µg/L)	Fattore 1	Fattore 2	Fattore 3	Fattore 4	Fattore 5	Fattore 6
Al solubile	-0,11	-0,84	-0,11	-0,04	0,12	-0,18
Al particellato	0,89	0,03	0,26	0,04	-0,04	0,30
As solubile	0,20	0,25	0,14	0,83	0,09	0,08
As particellato	-0,15	0,03	-0,65	0,27	0,29	0,24
Cr solubile	0,03	-0,06	-0,38	0,68	-0,32	-0,05
Cr particellato	0,90	-0,06	0,15	0,04	-0,10	0,14
Fe solubile	0,94	-0,02	0,21	0,08	0,01	0,15
Fe particellato	0,30	0,16	0,74	-0,11	0,23	0,07
Nichel solubile	-0,17	0,64	-0,15	0,33	0,22	-0,34
Ni particellato	0,85	0,33	-0,05	0,09	0,02	-0,28
Pb particellato	0,78	-0,07	0,33	0,38	0,13	0,20
Cu solubile	0,14	-0,12	0,16	0,26	0,88	0,02
Cu particellato	0,12	0,09	0,04	-0,03	-0,07	0,86
Solidi sospesi totali (mg/L)	0,32	-0,10	0,73	0,28	0,04	0,27
V solubile	0,09	0,05	-0,01	0,88	0,27	-0,11
V particellato	0,66	-0,23	-0,12	-0,18	0,11	0,54
Zinco solubile	-0,32	0,25	-0,28	-0,19	0,61	-0,37
Zinco particellato	0,78	0,01	0,44	0,12	0,00	-0,08

Fattori risultanti dalla analisi *fattoriale completa* CANALE DEI CUORI E MORTE

Inquinanti (µg/l)	Fattore 1	Fattore 2	Fattore 3	Fattore 4	Fattore 5
Al solubile	0,73	0,01	0,02	0,52	0,11
Al particellato	0,81	0,00	0,06	0,36	0,07
As solubile	-0,04	-0,91	-0,22	-0,01	0,08
As particellato	0,09	0,20	0,90	-0,02	0,03
Cr solubile	-0,10	-0,81	-0,06	-0,14	-0,20
Cr particellato	0,10	-0,05	0,12	0,91	0,08
Fe solubile	0,78	0,08	0,08	0,53	-0,15
Fe particellato	0,46	0,20	0,53	0,53	-0,34
Mn solubile	0,67	0,07	0,12	0,63	-0,16
Mn particellato	0,85	0,12	0,02	0,17	-0,26
Nichel solubile	0,90	0,16	0,12	0,04	0,04
Ni particellato	0,33	0,44	-0,20	0,63	-0,20
Pb particellato	0,50	0,24	0,23	0,09	0,40
Cu solubile	0,51	-0,29	0,50	0,28	0,38
Cu particellato	-0,32	0,18	-0,04	-0,09	0,81
Solidi sospesi totali (mg/l)	0,58	-0,26	0,44	0,22	-0,19
V solubile	0,23	0,47	-0,29	-0,07	0,28
V particellato	0,78	0,20	0,09	-0,03	-0,18
Zinco solubile	5,75	2,32	1,84	2,79	1,45
Zinco particellato	0,32	0,13	0,10	0,15	0,08

Fattori risultanti dalla analisi *fattoriale completa FIUMICELLO FIUMAZZO*

Inquinanti (µg/l)	Fattore 1	Fattore 2	Fattore 3	Fattore 4	Fattore 5	Fattore 6
Al solubile	-0,12	0,20	-0,33	0,01	0,58	-0,10
Al particellato	0,92	0,05	0,19	0,00	0,07	-0,04
As solubile	0,21	0,07	0,83	0,15	-0,14	-0,12
As particellato	0,07	0,20	0,71	-0,48	0,14	0,12
Cr solubile	-0,08	0,73	0,19	0,11	0,09	0,06
Cr particellato	0,41	-0,42	0,20	0,26	0,01	-0,49
Fe solubile	0,01	-0,04	-0,05	-0,04	-0,07	0,73
Fe particellato	0,84	0,12	0,29	-0,06	0,07	-0,13
Mn solubile	-0,06	0,00	-0,03	-0,87	-0,11	0,10
Mn particellato	0,43	0,05	0,75	0,05	0,03	-0,01
Nichel solubile	0,25	0,09	0,26	0,37	-0,36	0,36
Ni particellato	0,56	-0,05	0,08	-0,36	-0,18	-0,24
Pb particellato	0,87	0,10	0,14	0,07	0,07	0,07
Cu solubile	0,41	0,71	-0,05	-0,37	-0,09	0,02
Cu particellato	0,64	0,37	-0,12	0,13	-0,28	-0,21
Solidi sospesi totali (mg/l)	0,64	0,27	0,45	0,17	0,06	-0,14
V solubile	0,23	0,58	0,51	0,08	-0,09	-0,31
V particellato	0,67	-0,16	0,30	0,00	-0,04	0,04

Fattori risultanti dalla analisi *fattoriale completa FIUME LUSORE*

Inquinanti (µg/l)	Fattore 1	Fattore 2	Fattore 3	Fattore 4	Fattore 5	Fattore 6	Fattore 7
Al solubile	0,58	-0,04	0,29	0,01	0,34	0,09	0,13
Al particellato	0,61	0,05	-0,08	0,02	-0,04	-0,09	-0,54
As solubile	-0,01	0,26	-0,47	-0,29	0,12	0,63	-0,21
As particellato	-0,02	-0,13	0,02	0,12	0,00	0,86	0,16
Cr solubile	-0,02	0,13	-0,92	0,20	0,01	0,13	-0,04
Cr particellato	-0,12	0,10	-0,92	0,18	0,03	-0,04	0,07
Fe solubile	-0,21	0,01	0,22	0,00	-0,90	-0,17	0,01
Fe particellato	0,85	0,03	-0,11	-0,03	0,17	-0,01	-0,28
Mn solubile	-0,01	-0,94	0,07	-0,02	0,05	0,15	0,03
Mn particellato	0,26	0,45	0,02	0,27	-0,13	0,26	0,06
Nichel solubile	-0,14	-0,04	-0,25	0,86	-0,11	0,25	0,01
Ni particellato	0,07	-0,72	0,09	0,13	0,15	-0,14	0,08
Pb particellato	0,83	0,04	0,17	-0,15	-0,05	0,02	-0,32
Cu solubile	0,73	-0,12	0,39	0,00	-0,03	-0,04	-0,21
Cu particellato	-0,14	0,01	-0,14	0,91	0,03	-0,16	0,04
Solidi sospesi totali (mg/l)	0,76	0,06	-0,25	-0,42	0,00	0,01	0,17
V solubile	0,05	0,21	-0,12	0,09	-0,92	0,13	0,08
V particellato	0,11	0,21	0,27	-0,05	0,24	-0,06	-0,81
Zinco solubile	0,03	-0,90	0,13	0,00	-0,04	0,12	0,12
Zinco particellato	0,42	0,01	-0,24	-0,01	-0,12	-0,04	-0,81

Fattori risultanti dalla analisi *fattoriale completa FIUME DESE*

Inquinanti (µg/l)	Fattore 1	Fattore 2	Fattore 3	Fattore 4	Fattore 5	Fattore 6
Al solubile	-0,13	-0,08	-0,01	-0,19	0,01	-0,79
Al particellato	0,90	0,03	0,15	0,13	0,02	0,08
As solubile	0,12	0,00	-0,01	0,90	-0,09	0,09
As particellato	0,29	-0,09	-0,17	0,08	-0,74	0,30
Cr solubile	0,03	0,04	0,03	0,12	-0,79	-0,26
Cr particellato	0,43	-0,05	0,82	0,11	0,12	0,00
Fe solubile	0,22	0,51	-0,08	-0,11	0,09	-0,41
Fe particellato	0,92	0,07	0,22	0,19	-0,04	0,05
Mn solubile	-0,05	0,98	0,01	-0,04	0,06	0,06
Mn particellato	0,65	0,00	0,11	0,37	-0,34	0,11
Nichel solubile	0,07	-0,01	0,96	0,00	0,01	0,05
Ni particellato	0,12	-0,01	0,96	0,04	0,02	0,05
Pb particellato	0,67	-0,03	0,23	-0,21	-0,29	0,18
Cu solubile	0,00	0,98	-0,01	-0,03	0,05	0,06
Cu particellato	0,07	0,97	0,07	0,01	-0,03	0,02
Solidi sospesi totali (mg/l)	0,85	-0,04	-0,18	0,13	0,00	-0,11
V solubile	0,33	-0,12	0,12	0,78	-0,15	0,16
V particellato	0,31	0,06	0,28	-0,19	0,34	-0,17
Zinco solubile	-0,07	0,56	-0,24	0,01	-0,21	-0,48
Zinco particellato	0,76	0,11	0,35	0,14	0,04	0,00

Fattori risultanti dalla analisi *fattoriale completa FIUME MARZENEGO*

Inquinanti (µg/L)	Fattore 1	Fattore 2	Fattore 3	Fattore 4	Fattore 5	Fattore 6
Al solubile	0,14	0,67	0,07	0,12	0,54	-0,02
Al particellato	0,65	0,38	0,13	0,04	0,00	0,58
As solubile	0,89	0,00	-0,01	-0,09	0,04	0,21
As particellato	0,57	-0,38	0,02	-0,15	-0,12	0,44
Cr solubile	-0,19	-0,10	0,79	-0,04	0,25	0,06
Cr particellato	-0,07	-0,13	0,23	0,14	-0,05	0,77
Fe solubile	-0,10	-0,12	-0,06	-0,91	0,02	-0,08
Fe particellato	0,46	0,50	0,07	-0,20	0,11	0,54
Mn solubile	0,07	0,17	-0,11	-0,92	0,12	0,01
Mn particellato	0,06	0,13	0,71	0,28	0,04	0,23
Nichel solubile	0,12	-0,02	0,66	0,17	-0,39	-0,10
Ni particellato	0,26	0,08	0,11	0,01	0,03	0,87
Pb particellato	0,58	0,71	0,06	0,04	0,16	0,27
Cu solubile	-0,05	0,89	-0,04	0,05	-0,17	-0,05
Cu particellato	0,16	0,88	0,06	-0,12	0,06	0,13
Solidi sospesi totali (mg/l)	0,83	0,31	0,00	0,18	0,14	0,05
V solubile	-0,13	0,14	-0,06	0,14	-0,82	0,04
V particellato	0,78	-0,13	0,04	0,03	0,06	-0,06
Zinco solubile	-0,25	0,84	0,10	-0,04	-0,33	-0,14
Zinco particellato	0,19	0,18	0,74	-0,12	0,03	0,37

Bibliografia

1. M. Bocci, A. Barbanti, *"Il metodo"* in "Stato dell'ecosistema lagunare" Strumenti del Magistrato alle Acque di Venezia, Marsilio editore luglio 2010, pag. 4-9.
2. E. Ramieri, C. Castellani, C. Solidoro, G. Cossarini, S. Salon, S. Libralato *"Il clima e i suoi cambiamenti"*, in "Stato dell'ecosistema lagunare" Strumenti del Magistrato alle Acque di Venezia, Marsilio editore luglio 2010, pag. 42-59.
3. L. De Nat, A. Bergamasco, A. Rismondo, M. Cazzin *"L'evoluzione morfologica"* in "Stato dell'ecosistema lagunare" Strumenti del Magistrato alle Acque di Venezia, Marsilio editore luglio 2010, pag. 62-101.
4. C. Castellani, a. Barbanti *"L'inquinamento e i suoi effetti"* in "Stato dell'ecosistema lagunare" Strumenti del Magistrato alle Acque di Venezia, Marsilio editore luglio 2010, pag. 196-233.
5. E. Andreoli, G. Colombini, N. Cavalieri *"Porto Marghera e la Laguna"* in "Stato dell'ecosistema lagunare" Strumenti del Magistrato alle Acque di Venezia, Marsilio editore luglio 2010, pag. 236-269.
6. Autorità di Bacino del fiume Po, "Caratteristiche del bacino del fiume Po e primo esame dell'impatto ambientale delle attività umane sulle risorse idriche", pag. 1-8.
7. A.R.P.A.V. *"Stato delle acque superficiali del Veneto"* anno 2008 pag. 140-142
8. V. Defendi, V. Kovacevic, F. Arena, L. Zaggia "Estimating sediment transport from acoustic measurements in the Venice Lagoon inlets", *Continental shelf research*, 2010, 30, 883-893.
9. Zonta R., Collavini F., Zaggia L. (2005). "The effect of flood on the transport of suspended sediments and contaminants: a case of study from the estuary of the Dese river (Venice Lagoon, Italy)." *Environment international*, Vol. 31, 939-947.
10. Collavini F., Bettiol C., Zaggia L. and Zonta R., (2005). "Pollutant loads from the drainage basin to the Venice lagoon (Italy)" *Environment International*, Vol. 31, 939-947.
11. Li Hua, Houngrui ma, Junfeng Ji, (2011). "Concentration and distribution characteristic of main toxic metals in suspended particle material in Nanjing reach, Changjiang River". *Environ Monit Assess* 173: 361-370.
12. Ajay P. Singh, Prakash C. Srivatava "Relationships of heavy metals in natural lake waters with physico-chemical characteristics of waters and different chemical fractions of metals in sediments", *Water Air Soil pollut* (2008) 188: 181-193.
13. G. Perin, M. Bonardi, R. Fabris, B. Simoncini, S. Manente, L. Tosi e S. Scotto "Heavy metal pollution in central Venice Lagoon bottom sediments: evaluation of the metal bioavailability by geochemical speciation procedure", *Environmental Technology*, 1997, Vol. 18 pp 593-604.
14. Christophe Migon, Chiaki Motegi, Xavier Marie, Aurélie Dufour, Markus Weinbauer "A preliminary study on metal and nutrient concentrations in running water systems in southern New Caledonia", *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* (2011) 87: 361-365.
15. R. Bibby, J. G. Webster-Brown, "Characterisation of urban catchment suspended particulate matter (Auckland region, New Zealand); a comparison with non urban SPM", 2005, *Science of the Total Environment*, 343, 177-197.
16. Nuray Balkis, Abdullah ksu, Erdogan Okus, Resat Apak, "Heavy metal concentration in water, suspended matter, and sediment from Gokova bay, Turkey", 2010, *Environ. Monit. Assess.* 167: 359-370.

17. Hong Lien Nguyen, Martine Leermakers, Marc Elskens, Fjo De Ridder, Thai Hoa Doan, Willy Baeyens "Correlation, partitioning and bioaccumulation of heavy metals between different compartments of Lake Balaton", *Science of total environment* (2005), 211-226.
18. J.K.Taylor, *Quality Assurance of Chemical Measurements*, Lewis Publishers, 1987.
19. EURACHEM/CITAC Guide "Measurement uncertainty arising from sampling", 2007.
20. Squires, Ramsey (MH 2001) Inter-organisation sampling trials for the uncertainty estimation of landfill gas site. *J. Environ. Monit.*, 2001, 3, 288-294.
21. Nordic innovation center "Uncertainty from sampling" (Final draft June, 2007).
22. Molinaroli, Guerzoni, Sarretta, Masiol, Pistolato, "Thirty-year changes (1970-2000) in bathymetry and sediment texture recorded in the Lagoon of Venice sub-basins, Italy, *Marine Geology* 258 (2009) 115-125.
23. Ufficio di piano D.P.C.M. 13 febbraio 2004, "Attività di salvaguardia di Venezia e della sua laguna: lo stato ecologico della laguna" Rapporto tematico, settembre 2008, 4-5.
24. Regione Veneto, Piano direttore 2000, 5-8.
25. Magistrato alle acque, Ufficio di piano, 2008.
26. Windom HL, Byrd T, Smith RG, Huan F. Inadequacy of NASQUAN data for assessing metal trends in the nation's rivers. *Environ Sci Technol* 1991;25:1137-1142.
27. Characklis GW Wiesner MR. Particles, metals and water quality in runoff from a large urban watershed. *J Environ Eng* 1997; 123: 753-9
28. Gibbs RJ. Transport phases of transition metals in the Amazon and Yukon Rivers. *Geol Soc Amer Bull* 1977;88:829- 43.
29. Neal C, Robson AJ, Jeffery HA, Harrow ML, Neal M, Smith CJ, et al. Trace element inter-relationships for the Humber rivers: inferences for hydrological and chemical controls. *Sci Total Environ* 1997;194(195);321- 43.
30. Pettine M, Camusso M, Martinotti W, Marchetti R, Passino R, Queirazza G. Soluble and particulate metals in the Po River: factors affecting concentrations and partitioning. *Sci Total Environ* 994;145:243- 65.
31. Webster JG, Brown KL, Webster KS. Source and transport of trace metals in the Hatea River catchment and estuary, Whangarei, New Zealand. *NZ J Mar Freshw Res* 2000;34:187- 201.
32. Zonta R, Zaggia L, Argese E. Heavy-metal and grain-size distributions in estuarine shallow water sediment of the Cona Marsh (Venice Lagoon, Italy). *Sci Total Environ* 1994; 151:19- 28.
33. *Gazzetta Ufficiale* 08/01/1934, n.5
34. R. Bin, "Gli effetti del diritto dell'unione nell'ordinamento italiano e il principio di entropia", Editoriale Scientifica, Napoli 2011.
35. *Gazzetta Ufficiale* 10/05/1976, n.319
36. *Gazzetta Ufficiale* 20/10/2000, n.172
37. *Gazzetta Ufficiale* 14/04/2006, n.88
38. FORSTNER U., SALOMONS W. (1984): *Metals in the hydrocycle*. New York, Springer-Verlag, pp349.
39. DE VIVO B., LIMA A, SIEGEL F.R., (2004): *Geochimica ambientale: metalli potenzialmente tossici*. Liguori Editore, pp 464.
40. Frieden, *J. Chem. Educ.* **62**, 11, (1985) pagg. 917-923.
41. J. Buffle, *Complexation reactions in aquatic system: an Analytical Approach*, Ellis Horwood limited, Chirchester (1988), cap.3.
42. Davies-colley, R.S., Nelson, P.O., Williamson, K.J., *Environ. Sci. Tec.* **18**, n.7, (1984) pagg. 491-499.
43. S.N. Luoma, J.A.Davis, *Mar. Chem.* (1983), pagg. 316, 604.
44. Allen e Lu, *The Science of the total environment* 277 (2001) 119-132.
45. ARPA Veneto, *Il bacino scolante*, 2012.
46. Hart T. Uptake of trace metals by sediments and suspended particulates: a review. *Hydrology* 1992;91:299- 313.

47. Tessier A, Campbell PGC, Bisson M. Trace metal speciation in the Yamaska and St Francois Rivers (Quebec). *Can J Earth Sci* 1980;17:90–105.
48. Horowitz AJ, Elrick KA. The relation of stream sediment surface area, grain size and composition to trace element chemistry. *Appl Geochem* 1987;2:437 – 51.
49. Muller e Sigg, Interaction of trace metals with natural particle surfaces: comparison between adsorption experiments and field measurement. *Aquat Sci* 1990; 52: 75-92.
50. Radovanovic H, Koelmans AA. Prediction of in situ trace metal distribution coefficients for suspended solids in natural waters. *Environment Sci Technol* 1998;32: 753-759.
51. Valenta P, Duursma EK, Merks AGA, Rutzel H, Nurnberg HW. Distribution of Cd, Pb and Cu between the dissolved and particulate phase in the Eastern Scheldt and Western Estuary. *Science of the total Environment* 1986; 53 (1-2): 41-76.
52. Baeyens W, Parmentier K, Goeyens L, Ducastel g, De Gieter M, Leermakers M. Biogeochemical behavior of Cd, Cu, Pb and Zn in the Scheldt estuary. *Hydrologia* 1998; 366: 81-90.
53. Munksgaard e Parry, Trace metal, arsenic and lead isotopes in dissolved and particulate phases of north Australian coastal and estuarine seawater; *Marine Chemistry*, 2002, 165-184.
54. Apte SC, Day GM. Dissolved metal concentration in the Torres Strait and Gulf of Papua. *Marine Pollution Bulletin* 1998; 36 (4): 298-304.
55. Jain CK, Sharma MK. Distribution of trace metals in the Hindon river system, India. *Journal of Hydrology* 2001; 253 81-4): 81-90.
56. Houba C, Remacle J, Dubois D, Thorez J. Factors affecting the concentration of cadmium, zinc, copper and lead in the sediments of the Vesdre River. *Water Research* 1983; 17 (10): 1281-6.
57. FLOCCIA M, GISOTTI G, SANNA M (2003): Dizionario nell'inquinamento. Cause, effetti, rimedi, normativa. Ed Carocci, pp 797.
58. Adriano, Trace elements in the terrestrial environment, Springer Verlag, 1986.
59. Rufus K., Davis, Cherry, Murray, Biomagnification of heavy metals by organisms in a marine microcosm, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 21, 53-61, 1979.
60. ARPAV, Bacino scolante della laguna di Venezia. Rapporto sullo stato ambientale dei corpi idrici anni 2008-2009, 2005 e 2007).
61. Martin, Dai, significance of colloids in the biogeochemical cycling of organic carbon and trace metals in the Venice Lagoon (Italy), *Limnol. Oceanogr.* 40(1), 1995, 129-131.
62. IRSA 2000, Parametri chimici, fisici e chimico fisici. 177-182.
63. Jarvis, Gray, Houk Handbook of inductively coupled plasma mass spectrometry Ed. Chapman and Hall, New York 1992.
64. A. Montaser, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, 1998. Wiley-VCH, New York, USA.
65. Manuale dello strumento Varian 820 MS.
66. Metodo ISO 17294-1:2004 Part 1: General guidelines.
67. Goldberg ED. The health of the oceans. Paris: Unesco press; 1976.
68. Kulleberg G. Approaches to addressing the problems of pollution of the marine environment: an overview. *Ocean Coast Manag* 1999; 42 (12): 999-1018.
69. Vallenga A. The coastal use structure within the coastal system A sustainable development-consistent approach. *J mar Syst* 1996; 7:95-115.
70. M, Demers S, Lafontaine D. Coastal management and sustainable development: from Stockholm to Rimouski. *Ocean Coast Mang* 1998; 39 (1-2): 1-24.
71. Ministero dell'Ambiente, 1998 a,b, 1999 a,b,c.
72. C.N.R.-I.R.S.A. Metodi Analitici per le acque 2050 Ed. 1994
73. J.K. Taylor Quality Assurance of Chemical Measurement Lewis Publisher, 1987
74. EURACHEM/CITAC, Guide "Measurement uncertainty arising from sampling", 2007.
75. Bellucci LG, Frignani M, Paolucci D, Ravanellin M. Distribution of heavy metals in sediments of the Venetian Lagoon: the role of the industrial area. *Sci Total Environ* 2002; 295:35-49.

76. Frignani M, Bellucci LG, Carraro C, Raccanelli S. Polychlorinated biphenyls in sediments of the Venice Lagoon. *Chemosphere* 2001; 43: 567-75.
77. Leeks GJL; Neal C, Jarvie HP, Casey H, Leach DV. The LOIS river monitoring network: strategy and implementation. *Sci Total Environ* 1997; 194-195: 101-9.
78. Thyssen N. Water monitoring and reporting at the European level. In: Thetis SpA, editor. DRAIN project workshop "Discussion and presentation of the methods and the main results of the DRAIN project", Venice (Italy); 2001.
79. Lion LW, Altmann RS, Leckie JO. Trace metal absorption characteristics of estuarine particulate matter: evaluation of contributions of Fe/Mn oxide and organic surface coatings. *Environ Sci Technol* 1982; 16:660-666.
80. Pastres R, Solidoro C. Monitoring and modeling for investigating driver/pressure-state/impact relationships in coastal ecosystems: Examples from the Lagoon of Venice. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 96 (2012) 22-30.
81. INAP International network for acid prevention (2002). Diffusive gradient in thin films (DGT): A technique for determining bioavailable metal concentrations.
82. Dragun Z, Roje V. Preliminary assessment of total dissolved trace metal concentrations in Sava river water; *Environ Monit Assess* (2009) 159: 99 -110.
83. Lofts S, Tipping E. An assemblage model for cation binding by natural particulate matter. *Geochim Cosmochim Acta* 1998; 62: 2609-2625.
84. Huang C, Yang YL. Adsorption characteristics of Cu (II) on humus-kaolin complexes. *Water Res* 1995; 29:2445-2460.
85. O'Connor DJ, Connolly JP. The effect of concentration of adsorbing solids on the partitioning coefficient. *Wat Res* 1980; 14: 1517-1523.
86. Delos CG, Richardson WL, Depinto JV et al. Technical guidance manual for performing waste load allocations. In Book II, Streams and rivers, Chapter 3, Toxic substances, office of water regulations, US Environmental Protection Agency, Washington DC, 1984.
87. Di Toro DM, Mahony JD, Kirchgraber PR, O'Bryne OL, Pasquale LR, Piccirilli DC. Effects of nonreversibility, particle concentration and ionic strength on heavy metal sorption. *Environ Sci Technol* 1986; 20:55-61.
88. Honeyman BD, Santschi PH. Metals in aquatic systems. *Environ Sci Technol* 1988; 22: 862-871.
89. McKinley JP, Jenne EA. Experimental investigation and review of the solid concentration studies. *Environ Sci Technol* 1991; 25: 2082-2087.
90. Turner A. Trace metal partitioning in estuaries: importance of salinity and particle concentration. *Mar Chem* 1996; 54:27-39.
91. Balls P. W. (1989) The partition of trace metals between dissolved and particulate phase in European coastal waters. A compilation of field data and comparison with laboratory studies. *Netherlands J. Sea Res.* 23, 7-14.
92. Nevisi A.E. (1986). Comparison between theoretical basis and practical application of distribution coefficients. In *Application of Distribution Coefficients to radiological assessment models* (t.H. Sibley & Myttenaere eds.) Elseviers, London, UK.
93. Turner A, Millward G.E., Schuchardt, B., Schirner, M & Prangle, A. (1992). Trace metal distribution coefficients in the Weser estuary (Germany). *Continental Shelf Res.* 12, 1277-1292.
94. Owens RE, Balls PW, Price NB. Physicochemical processes and their effects on the composition of suspended particulate material in estuaries: implications for monitoring and modeling. *Mar Pollut Bull* 1997; 34:51-60.
95. Argese et al. da Rapporto tematico: La gestione dei sedimenti contaminati nella Laguna di Venezia, 2004.
96. (<https://it.wikipedia.org/wiki/Brenta>)
97. "I monitoraggi del medio corso del fiume Brenta nel 2009, relazione interna A.R.P.A.V, pag. 5-18).
98. Gaillardet J., Viers J. & Duprè, B. (2004). Trace elements in river waters. In H.D. Holland & K.K. Turekian (Eds), *Treatise on geochemistry: Surface and ground water, weathering, and soils* (vol. 5, pp. 225-272). Amsterdam Elsevier.

99. Sherrell R. Ross, J.M. (1999). Temporal variability of trace metals in New Jersey Pinelands streams: Relationship to discharge and pH. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 3321-3336.
100. Gaillardet J., Viers J. & Duprè, B. (2004). Trace elements in river waters. In H.D. Holland & K.K. Turekian (Eds), *Treatise on geochemistry: Surface and ground water, weathering, and soils* (vol. 5, pp. 225-272). Amsterdam Elsevier.
101. Ungaro, Ragazzi, Cappellin, Giandon, Arsenic concentration in the soil of the Brenta Plain (Northern Italy): Mapping the probability of exceeding contamination thresholds, *Journal of geochemical Exploration* (96), (2008) 117-131.
102. Giusti, Taylor, Natural and anthropogenic contamination of the Fratta Gorzone river (Veneto-Italy), *environ Monit Assess* (2207), 134: 211:231.
103. Barakat, S. (2004). Chromium distribution and speciation in a riversystem affected by tannery effluents in Veneto, Italy. PhD thesis, University of the West of England, Bristol, 325 p.
104. Orio, A. A., & Donazzolo, R. (1987). Specie tossiche edeutrofizzanti nella Laguna e nel Golfo di Venezia. *Istituto Veneto di Scienze, Lettere ed Arti. Rapporti e Studi*, 11, 149–215, (in Italian).
105. Albani, A.D., Rickwood, P. C., Favero, V.M., & Sarandrei Barbero, R. (1995). The geochemistry of recent sediments in the Lagoon of Venice: environmental implications. *Atti dell'Istituto Veneto di Scienze, Lettere ed Arti*, CLIII, 235–321.
106. V. Lazzaro - E. Cenghiaro - M. Benetti, *Girovagando Vigonza, Comune di Vigonza* 2009.
107. Quantin C, Becquer T, Berthelin j (2002) mn-oxide: a major source of easily mobilisable Co and Ni under reducing conditions in New Caledonia Ferralsols. *CR Geoscience* 334:273-278.
108. Li S, Zhang Q, Spatial characterization of dissolved trace elements and heavy metals in the upper Han river (Cina) using multivariate statistical techniques, *Journal of Hazardous Materials* 176 (2010) 579-588.
109. www.bacino-adige.it/KML_corpi_idrici/fiumi/607_10
110. Fedoseyeva V.I. (1995) effects of PH and temperature on the adsorption of molybdenum on certain oxides and clays. *Geochem. Intl.* 32, 95-100.
111. Pulford I.D. & Bakhsh A. (1989). Uptake of zinc by soli: Adsorption or precipitation? In *Proceedings of the international conference on heavy metals in the environment* (Vol. 2. Pp. 193-196).
112. *Studio di impatto ambientale, Ditta Italmetalli Bologna*, 2009.
113. Grillo, Signoretti, *Acque di prima pioggia da insediamenti produttivi*, Maggioli Editore, 2004.
114. Paucot H, Wollast R. Transport and transformation of trace metals in the Scheldt estuary. *Marin Chemsitry* 1997; 58:229-44.
115. "Applicazione dell'indice di funzionalità fluviale del fiume Dese", A.R.P.A.V. 2004.
116. [http://it.wikipedia.org/wiki/Zero_\(fiume\)](http://it.wikipedia.org/wiki/Zero_(fiume))
117. <http://circolobattisti.ve.it/materiali/mestre/ilsuocoroso.htm>.
118. <http://geographyfieldwork.com/SpearmansRank.htm>
119. Abbas , Ahmad, Norli, Azhar, Khalid, Assessment of surface water through multivariate analysis, *Journal of Sustainable Development*, Vol. 1, No. 3, 27-30.
120. Lee, J.Y., Cheon , J.Y., Lee, S.Y., Lee, M.H. (2001). Statistical evaluation of geochemical parameter distribution in a ground water system contaminated with petroleum hydrocarbons. *Journal of environmental Quality* 30, 1548-1563.
121. Reghunath, R., Murthy, T.R.S., Raghavan, B.R., 2002. The utility of multivariate statistical techniques in hydrogeo-chemical studies: an example from Karanataka, India. *Water research*, 36, 2437-2442.

122. Saadia r. tariq, Munir H. Ahah, N. Shaheen, A. Khalique, S. Manzoor, M. Jaffar, (2005). Multivariate analysis of trace metal levels in tannery effluents in relation to soil and water: a cause study from Peshawar, Pakistan. *Journal of environmental management*.
123. Vega, M., Pardo, R., Barrado, E., Dehan, L. (1998). Assessment of seasonal and polluting effects on the quality of river water by exploratory data analysis. *Water research*, 32, 3281-3592.
124. Wunderlin, D.A., Diaz, M.P., Ame, M.V., pesce, pescce, S.F., Hued A.C., Bistoni, M.A., (2001). Pattern recognition techniques for the evaluation of spatial and temporal variations in water quality. A case of study: Suquia river basin (Cordoba-Argentina). *Water Res.* 35, 2881-2894.
125. Addis, 2011; dispense di lezione
126. Elbaz-Poulichet, F., Seidel, J-L., Casiot, C., & Tusseau-Vuillemin, M.-H. (2006) Short-term variability of dissolved trace element concentrations in the Marne and Seine Rivers near Paris. *The Science of the total environment*, 367, 278-287.
127. Islam, Rahman, A. Chowdhuryb, M. M. Rahmana, and S. M. Tareq, Seasonal Variations of Arsenic in the Ganges and Brahmaputra River, Bangladesh, *journal of Scientific Research*, (4), 1, 65-75 (2012).
128. S. J. McLaren and N. D. Kim, *Environ. Pollut.* **90**, 67 (1995).
129. Progetto Mo.Sp.As. A.R.P.A.V, 2009.
130. A. G. Howard, M. H. Arbab-Zavar, and S. Apte, *Estuar. Coast. Shelf Sci.* **19**, 493 (1984).
131. R. S. Oremland, P. R. Dowdle, S. Hoelt, J. O. Sharp, J. K. Schaefer, and, L. G. Miller, *Geochim. Cosmochim. Acta.* **64**, 3073 (2000).
132. K. Knauer and H. Hemond, *J. Phycol.* **36**, 506 (2000).
133. Shiller, A.M., 1997. Dissolved trace elements in the Mississippi River: seasonal, interannual, and decadal variability. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 4321–4330.
134. Emerson, S.R., Husted, S.S., 1991. Ocean anoxia and the concentrations of molybdenum and vanadium in seawater. *Marin Chemistry* 34, 177–196.
135. Shiller, Mao, Dissolved vanadium in rivers: effects of silicate weathering, *hemical Geology* 165 (2000) 13-22.
136. Mamane e al. 1998, Polissar e al. 2001, Byerrum e al. 1974 in *Toxicological Profile for Vanadium - ATSDR*.
137. Sugiyama, M., 1989. Seasonal variation of vanadium concentration in Lake Biwa, *Japan. Geochem. J.* 23, 111–116.
138. Progetto Biocolt, Veneto Agricoltura, 2006.
139. Moore J.N. (1994) Contaminant mobilization resulting from redox pumping in a metal-contaminated river-reservoir system, Montana, USA. In *Environmental Chemistry of Lakes and reservoirs*, Adv. Chem. Sc. 234 8ed.L.A. Baker), p 451. Amer. Chem. Soc.
140. Sunda W. G. Humtsman S. A. and Harvey G.R. (1983) Photoreduction of manganese oxides in seawater and its geochemical and biological implications, *Nature*, 301, 234-236.
141. Wilson S.A. and Weber J.H. (1979) an EPR study of the reduction of vanadium (V) to vanadium (IV) by fulvic acid. *Chem. Geol.* 29, 345-354.
142. Zajicek O.T. and Pojasek R.B. (1976) fulvi acid and aquatic manganese transport. *Water research. Res* 12, 305-308.
143. Wong, K.-C. 2002. "On the wind-induced exchange between Indian River Bay, Delaware and the adjacent continental shelf". *Continental Shelf Research*, 22, 1651-1668.
144. Shafer, OPverdier, Hurley, Armstrong, Webb "the influence of dissolved organic carbon, sospende particulates, and hydrology on the concentration, partitioning and variabilità of trace metals in two contrastino Wisconsin watersheds (U.S.A.)", *Chemical geology* 136 (1997) 71-97.
145. Martin, Day e Cauwet "Signioficance of colloids in the biogeochemical cycling of organc carbon and trace metals in the Venice Lagoon (Italy)", *limnol. Oceanogr.*, 40 (1), 1995, 119-131.
146. F. Stoppa, 2005, Corso di geochimica, Dispense di lezione.

147. G. Perin, Ecotossicologia Cap. VI Comparto suolo e sedimento, dispense di lezione, 2004.

Studente: Doriana Visentin

matricola: 955846

Ciclo: XXVI

Titolo della tesi : "Metalli pesanti e particolato: un nuovo approccio alla stima dei carichi di tali inquinanti nella laguna di Venezia".

Abstract:

Il progetto di ricerca è volto a valutare in maniera innovativa i carichi degli inquinanti inorganici e del particolato che arrivano in laguna per mezzo del suo bacino scolante. Si sono calcolati i carichi degli inquinanti differenziandoli per asta e valutandone l'incertezza; i valori così ottenuti permettono un approfondimento dei dati già presenti in letteratura. Parte del lavoro di ricerca è consistito nella messa a punto del metodo analitico per la determinazione dei metalli in traccia in acque con salinità rilevante; ciò ha permesso di stimare l'incertezza di misura degli inquinanti. Parte della tesi è dedicata anche alla ricerca della relazione tra sedimento in sospensione e metalli in traccia attraverso il calcolo del K_d . I solidi in sospensione sono infatti in grado di trasportare, adsorbendoli, i metalli anche per distanze molto lunghe o semplicemente sottrarli dall'ambiente acquoso rendendoli meno biodisponibili. Ad ogni asta di fiume viene dedicata una dettagliata monografia e la tesi si conclude con un approccio statistico multivariato che ha lo scopo di comprendere la struttura della totalità dei dati di partenza.

The research project evaluate in an innovative way the loads of inorganic pollutants and suspended matter that arrive in the Venice lagoon by the drainage basin . The loads of pollutants were calculated differentiating them by river and evaluating the uncertainty,; the values obtained allow an enlargement of data available in the literature. Part of the project has consisted in the development of the analytical method for the determination of trace metals in waters with relevant salinity and this has allowed us to estimate the uncertainty of measurement of pollutants . Part of the thesis is also dedicated to the research of the relationship between suspended sediment and trace metals by calculating the K_d . The suspended solids are in fact able to carry metals for very long distances or simply subtract them from the aqueous, making them less bioavailable. For each river is given a detailed monograph and the thesis concludes with a multivariate statistical approach that aims to understand the structure of the totality of the initial data .

Firma dello studente

Ringrazio tutti coloro che hanno da sempre creduto in me.

Doriana