



Venezia 2021

Programma di ricerca scientifica per una laguna “regolata”

Linea 2.3

*Contaminanti emergenti in laguna,
esposizione ed effetti*

D2.3.2.1

Design sperimentale

E. Morabito, M. Picone, M. Vecchiato, S. Pizzini, E. Giubilato, A. Bonetto, C. Bettiol, E. Marchese, A. Volpi Girardini, A. Gambaro (UNIVE); E. Barbaro, R. Zangrando, F. Corami (CNR); M. Milan (UNIPD)

30/06/2019

Sommario

1	Introduzione	3
2	Pianificazione del campionamento	4
3	Esecuzione del campionamento	6
4	Filtrazione	7
5	Dati della prima campagna di campionamento del 2019	8

1 Introduzione

La pianificazione, l'organizzazione e l'esecuzione del campionamento di acqua, sedimento ed eventualmente biota, rientrano nelle attività del Work Package 2.3.2 "Caratterizzazione dell'esposizione", il cui responsabile è il Prof. Andrea Gambaro (DAIS – UNIVE). Il WP prevede che il campionamento sia rappresentativo dello stato lagunare ed è finalizzato alle successive analisi di inquinanti emergenti in matrici ambientali, al fine di quantificare la concentrazione degli inquinanti emergenti noti ed identificare contaminanti con caratteristiche di emergenti presenti nelle acque e nei sedimenti lagunari.

La task 2.3.2.1 "Pianificazione campionamento, organizzazione campionamento e preparazione del campione" prevede una preventiva pianificazione del campionamento, al fine di definire in dettaglio i migliori punti di campionamento, il numero di campioni da prelevare per ogni tipologia (acqua, sedimento ed eventualmente biota) ed i migliori metodi di campionamento, tenendo presente sia il tipo di matrice da campionare, sia i diversi inquinanti da monitorare, che potrebbero richiedere l'utilizzo di specifiche tecniche di campionamento. Questa task include inoltre l'attività vera e propria di campionamento e di una prima generica preparazione del campione, necessaria per le attività sperimentali che verranno svolte successivamente nella linea 2. 3 (WP2.3.2 e WP2.3.3).

2 Pianificazione del campionamento

La pianificazione del campionamento è stata svolta in accordo con tutti i partecipanti alla linea 2.3 ed ogni decisione è stata precedentemente comunicata a tutti.

Per pianificare correttamente questa attività sono state organizzate diverse riunioni operative nelle date: 30 Novembre 2018, 20 Dicembre 2018, 25 Febbraio 2019 e 18 Marzo 2019 (come da verbali trasmessi al CORILA). Sulla base delle scelte effettuate durante le riunioni è stato pianificato il campionamento.

I periodi di campionamento dovranno avere una distribuzione temporale tale da individuare le sostanze legate alla stagionalità.

Il numero di campioni di acqua, sedimento e biota prelevati ed analizzati sarà di circa 40 in totale.

La prima campagna di campionamento verrà condotta in tutti e 6 le aree: questo permetterà di caratterizzare le stazioni da un punto di vista qualitativo (mediante tecniche analitiche *untargeted*) (tenendo conto delle sorgenti di emissione e del periodo di campionamento) e la determinazione quantitativa (mediante tecniche analitiche *targeted*) di inquinanti emergenti presenti nella "*watch list allargata*". Le stazioni che non forniranno risultati utili allo studio saranno successivamente escluse ed eventualmente sostituite nelle campagne di campionamento successive.

I 6 siti di campionamento saranno di due tipi: alcuni siti in cui ragionevolmente si troverà un *fingerprint* legato alle sorgenti di emissione specifiche di contaminanti emergenti, mentre una seconda classe di siti legati alla diffusione e rimescolamento degli inquinanti avrà come obiettivo quello di dare una panoramica delle tre aree della laguna: nord, centro, sud.

I siti di campionamento che verranno utilizzati per caratterizzare le specifiche sorgenti sono: 1) fiume Dese; 2) Venezia ospedale; 3) Punta Vela a Sant'Erasmus. I siti che caratterizzeranno la laguna sono: 1) Palude Maggiore, laguna nord; 2) Sacca Sessola, laguna centrale; 3) Petta di Bò, laguna sud (si veda la distribuzione spaziale nella mappa in Figura 1).

Per quanto riguarda la filtrazione dei campioni di acqua, in considerazione delle particolari caratteristiche della matrice acquosa i campioni verranno filtrati con filtri GF/F, porosità 0.7µm, diametro 47mm.

Considerando la questione logistica riguardante il mezzo di trasporto per raggiungere i diversi siti, si è scelto di contattare Alessandro Buosi (DAIS, UNIVE), anch'egli già impegnato in campionamenti in laguna, afferenti sempre al Progetto Venezia 2021, ma relativamente alla linea 3.3.

Si è stabilito inoltre che non si potranno campionare tutti e sei i siti nello stesso giorno, ma saranno necessarie 2 o 3 giornate, dipendentemente dalla disponibilità dell'imbarcazione ed in relazione alle condizioni meteo e di marea: per esempio si è convenuto che sia necessario campionare alla foce del Dese durante la marea uscente, in modo da essere sicuri di campionare l'effettivo apporto del fiume, senza l'eventuale diluizione dovuta alla marea entrante. Si è deciso altresì che sia preferibile non andare a campionare di venerdì, poiché è necessario filtrare l'acqua campionata e stoccare i campioni nel giorno successivo al campionamento, data l'impossibilità di farlo il giorno stesso, essendo una procedura piuttosto lunga. Per queste ragioni è altresì preferibile non campionare in giorni consecutivi.

Per quanto riguarda il materiale necessario per il campionamento dell'acqua e del sedimento, non sarà possibile utilizzare la pompa ad immersione, onde evitare possibili contaminazioni per le microplastiche, quindi si procederà immergendo direttamente i contenitori di acciaio da 20 litri.

Al momento della filtrazione il campione d'acqua verrà suddiviso in diverse aliquote che verranno consegnate ai gruppi di lavoro che procederanno in seguito all'analisi delle classi di contaminanti di propria competenza. Lo stesso si farà con i sedimenti: verrà campionato un unico campione (in vaschette di alluminio) che verrà in seguito omogeneizzato e suddiviso nelle diverse aliquote.

Il campionamento del biota verrà considerato, ove possibile, nelle campagne successive alla prima. Gli indicatori individuati sono i molluschi bivalvi, in particolare ostriche della specie *Crassostrea gigas*, per la loro capacità di filtrare grandi volumi di acqua, che ne determina una potenziale maggiore esposizione ai contaminanti presenti in fase liquida rispetto ad altre specie filtratrici. Gli individui di *C. gigas* inoltre sono caratterizzati da una elevata biomassa individuale, che agevola il prelievo della quantità di tessuto necessaria a portare a termine le analisi, minimizzando lo sforzo di campionamento.

Verrà effettuato un campionamento *ad hoc*, identificando il sito idoneo ed utilizzando strumenti idonei a grattare le superfici solide (retini dentati o coltelli) per staccare il singolo individuo dal substrato. Il Biota verrà prelevato lo stesso giorno del campionamento di acqua e sedimento.

Il primo campionamento dei sei diversi siti è stato quindi eseguito in tre giornate diverse. In tutte e tre le occasioni sono state seguite scrupolosamente le varie procedure di campionamento, filtrazione e stoccaggio dei campioni che vengono descritte nei capitoli successivi.

3 Esecuzione del campionamento

Il campionamento dell'acqua si esegue semplicemente immergendo i contenitori di acciaio da 20 litri direttamente in acqua, in quanto non è possibile utilizzare la pompa ad immersione, per evitare eventuali contaminazioni di microplastiche.

Il prelievo, preceduto da tre avviniamenti dei contenitori stessi, si effettua tra i 10 e i 20 cm di profondità allo scopo di minimizzare eventuali effetti dovuti al *microlayer*.

Precedentemente al prelievo del campione d'acqua, vengono presi i dati di temperatura, pH ed Eh dell'acqua tramite l'utilizzo di una sonda multiparametrica ad immersione.

I sedimenti vengono campionati mediante utilizzo di una benna Van Veen. Ciascun campione viene riposto in un contenitore di alluminio e all'arrivo in laboratorio se ne preleva un'aliquota per la determinazione delle microplastiche prima della conservazione in cella frigo a -20°C.

I campioni di acqua e sedimento, opportunamente etichettati con data e sigla del sito vengono trasportati nei laboratori del gruppo di Chimica Analitica dell'edificio Delta e tenuti in frigo fino al giorno successivo.

Per il campionamenti si utilizzano delle schede di campo, (il cui *fac-simile* è riportato in tabella 1), che dovranno essere compilate ad ogni sito di prelievo.

Tab. 1. Scheda di campo del campionamento per la linea 2.3.

Progetto CORILA		Venezia2021 - Linea 2.3
CAMPIONAMENTO 1 - 2019		
OPERATORE		
SITO		
COORDINATE		
DATA		
ORA		
PARAMETRI ACQUA		
Temperatura		
pH		
Eh		
Condizioni meteo		
Note		

4 Filtrazione

Il giorno successivo al campionamento si procede con la filtrazione dei campioni di acqua e la suddivisione nelle varie aliquote destinate alle analisi delle diverse classi di contaminanti emergenti.

Tutte le operazioni devono essere svolte in una Clean Room priva di materiale plastico e utilizzando utensileria di vetro e di acciaio.

Dal campione di acqua dal volume di 20 litri opportunamente miscelato si raccoglie un'aliquota di 3 litri che verrà poi utilizzata per la stima quantitativa e l'identificazione polimerica delle microplastiche. Questa aliquota viene conservata in frigorifero fino al momento dell'analisi preparativa.

Per quanto riguarda le altre aliquote si utilizza un sistema di filtrazione in acciaio Sartorius Combisart. Il sistema, unitamente alla vetreria utilizzata per la preparazione del campione, viene precedentemente decontaminato con Diclorometano e Metanolo (Romil, Sps) seguite da acqua ultrapura (ELGA).

I Filtri GF/F (Sartorius) vengono precedentemente decontaminati in muffola per 4 ore a 400 °C. Ciascun filtro viene utilizzato per un volume che va da 0.4 L a 1 L di campione d'acqua a seconda del sito di campionamento, allo scopo di mantenere paragonabile l'efficienza di filtrazione, nonostante la presenza di materiale particolato molto variabile tra i diversi siti.

Ciascun campione di acqua filtrata viene quindi versato in bottiglie di vetro decontaminate e precedentemente avviniate con il campione stesso.

I filtri vengono ripiegati a metà e avvolti singolarmente in doppio foglio di alluminio.

Le aliquote per le analisi dei contaminanti emergenti di competenza del gruppo di lavoro del Prof. Marcomini vengono consegnate dopo la filtrazione ad Alessandro Bonetto (o suoi collaboratori) che provvederanno allo stoccaggio nei locali del VEGA.

Le altre aliquote vengono invece stoccate in cella frigo a -20 °C (Ed. Delta, 3° piano) dove rimarranno fino al momento delle analisi, unitamente ai filtri stessi.