



di Stefano Raccanelli



Nella laguna veneta la vongola filippina (*Tapes philippinarum*), introdotta sperimentalmente nel 1983 per aumentare la produzione ittica, si è adattata e diffusa nell'ambiente lagunare fino a sostituire la vongola verace indigena (*Tapes decussatus*) ed è oggetto di un'intensa attività

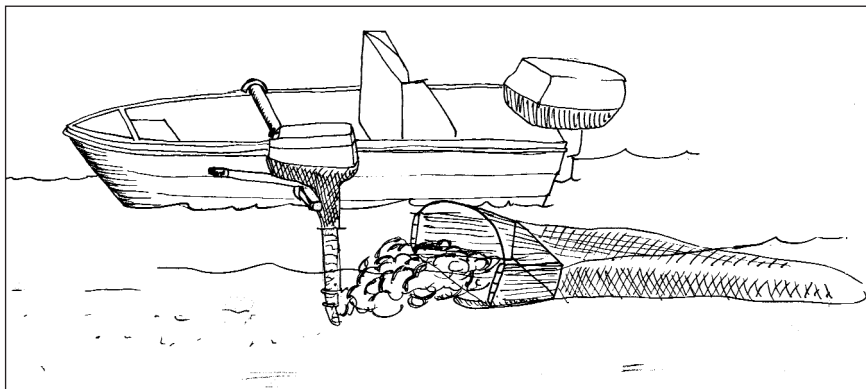
di sfruttamento da più di 15 anni. La pesca lagunare delle vongole ha fornito al mercato ittico fino a 40.000 tonnellate all'anno (dati 1998-2000): la laguna di Venezia, quindi, fornisce circa il 60% dell'intera produzione nazionale di vongole. Date le elevate concentrazioni di POPs accumulati nei sedimenti antistanti l'area industriale di Porto Marghera (con concentrazioni di diossina nel sedimento superficiale che arrivano fino a 2500 ng I-TE/ kg sul secco) e la correlazione positiva tra tossicità dei POPs nei sedimenti e nelle vongole, l'attività di pesca è bandita nei canali industriali e nelle zone limitrofe alla zona industriale per ragioni di salute pubblica. Purtroppo le zone bandite alla pesca sono importanti aree di reclutamento del novellame e accrescimento delle vongole che continuano a venir pescate illegalmente anche a fronte di un elevato ritorno economico.

Vongole inquinate: così è possibile



detossificati

La raccolta meccanica con due motori



Il sagace mezzo "moderno" per la raccolta meccanizzata: ad un bordo della barca viene fissato un motore la cui elica in moto provoca una turbolenza sul fondo sabbioso alzando le vongole che vengono raccolte nel cesto posto rasente il fondo.

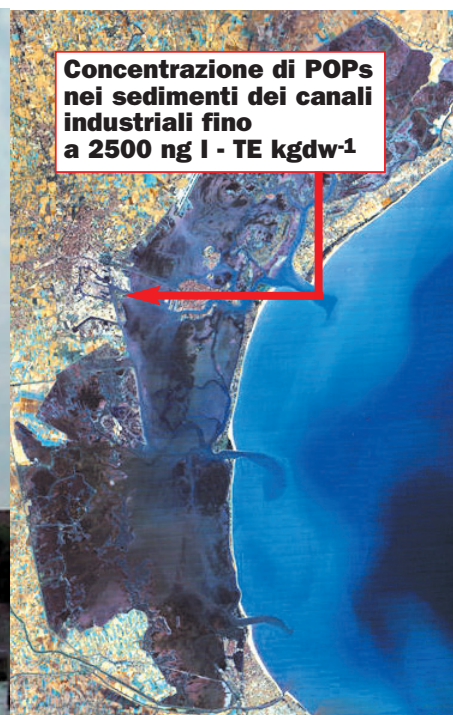


Nonostante i controlli effettuati dalle Aziende Sanitarie e dalla Regione Veneto, le vongole contaminate possono raggiungere il consumatore con conseguenti rischi per la salute umana.

La decontaminazione delle vongole in ambiente naturale può rappresentare un utile strumento per mantenere le possibilità di sfruttamento della risorsa, per ridurre i rischi per la salute dei consumatori e per scoraggiare la pesca illegale.

Con il supporto della Regione Veneto e della Provincia di Venezia, il Consorzio INCA ha effettuato delle sperimentazioni atte a valutare la detossificazione delle vongole in ambiente naturale, prelevando organismi contaminati dalla zona industriale e allevandoli in aree con sedimenti caratterizzati da basse contaminazioni da POPs. Durante le sperimentazioni è stata determinata la concentrazione dei POPs (diossine, PCB e HCB) nella

a secoli fonte di redditi preziosi



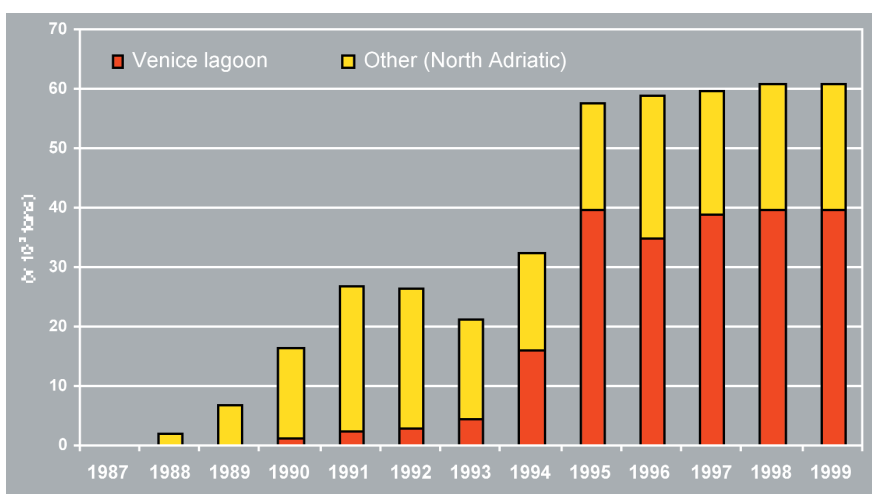
Concentrazione di POPs nei sedimenti dei canali industriali fino a 2500 ng l - TE kgdw-1

Nei canali industriali la raccolta delle vongole è bandita per ragioni di salute pubblica. Quest'area, tuttavia, è importante per il reclutamento e la crescita delle vongole, e grazie al consistente ritorno economico (anche 2000 euro al giorno), la pesca è condotta illegalmente con pericolo per la salute pubblica.



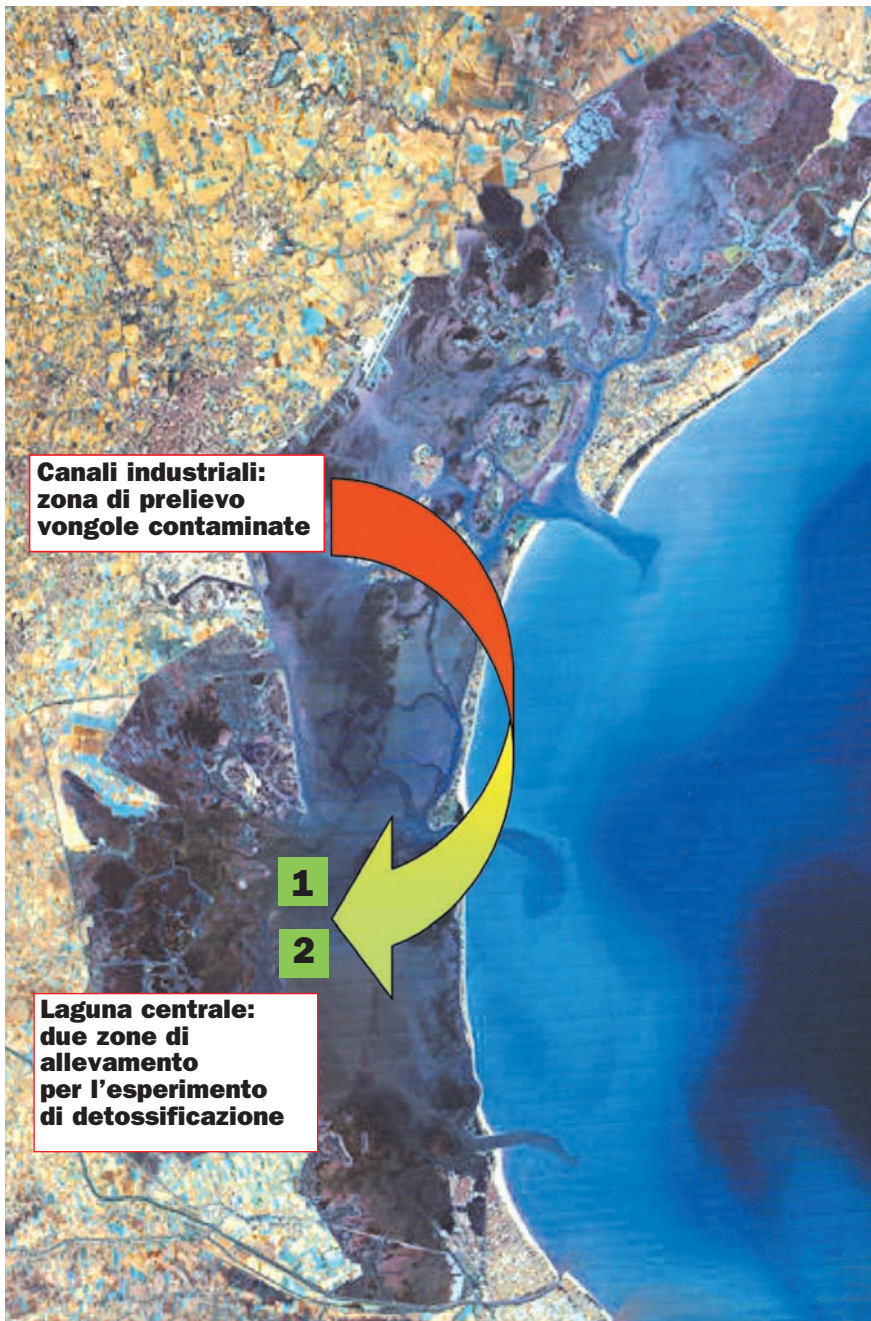
rie naturalmente

Produzione in laguna e in tutto l'Adriatico



Nel 2000 il prodotto estratto dalla laguna Veneta è stato di ben 40 x 10³ tonnellate all'anno! Più del 60% della produzione totale italiana.

parte edibile delle vongole su campioni prelevati a diversi intervalli di tempo per valutare l'efficacia della detossificazione naturale. I dati ottenuti costituiscono un'importante base informativa per lo studio dei processi ecotossicologici di bioconcentrazione (accumulo dei tossici attraverso i processi di respirazione) e di biomagnificazione (accumulo dei tossici attraverso gli alimenti) che insieme danno luogo al processo di bioaccumulo degli inquinanti nell'organismo. Si è infine studiato un modello da applicare ai dati ottenuti che consente di valutare e migliorare le pratiche di raccolta e stabulazione degli individui da rendere idonei al consumo umano, e di contribuire allo studio dei processi ecotossicologici. Le sperimentazioni sono state condotte nel periodo estivo e nel periodo invernale per stimare i tassi apparenti di detossificazione e tempi di semivita della tossicità di PCB e diossine in differenti condizioni di temperatura e di attività metabolica.



**Canali industriali:
zona di prelievo
vongole contaminate**

1

2

**Laguna centrale:
due zone di
allevamento
per l'esperimento
di detossificazione**

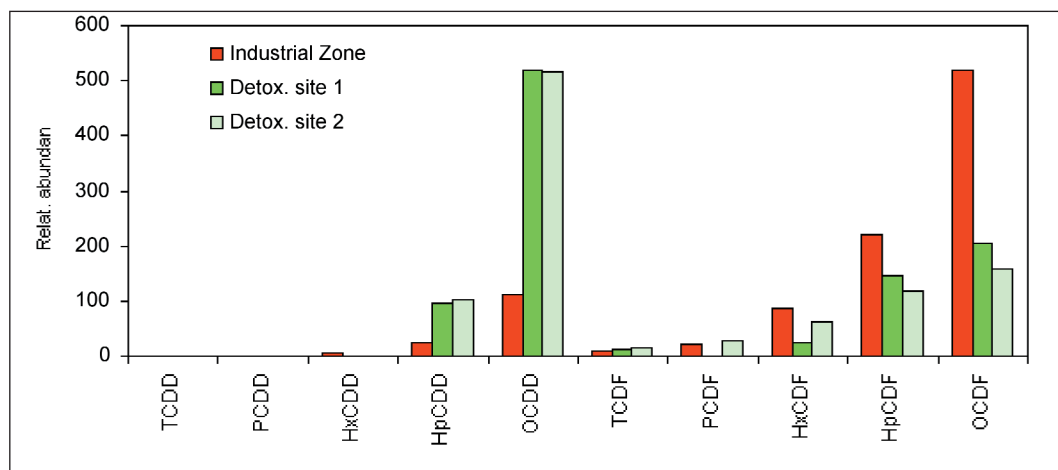
La sperimentazione in due aree della laguna veneta

Individui di *Tapes philippinarum* di taglia commerciale (25 mm) sono stati raccolti in aree antistanti la zona industriale di Porto Marghera e allevati in due aree situate nella zona meridionale della laguna veneta. Circa 70 kg di vongole prelevate nella zona industriale sono stati suddivisi in sacchi di rete di plastica ognuno contenente circa 2 kg di vongole e deposti sul sedimento delle aree sperimentali.

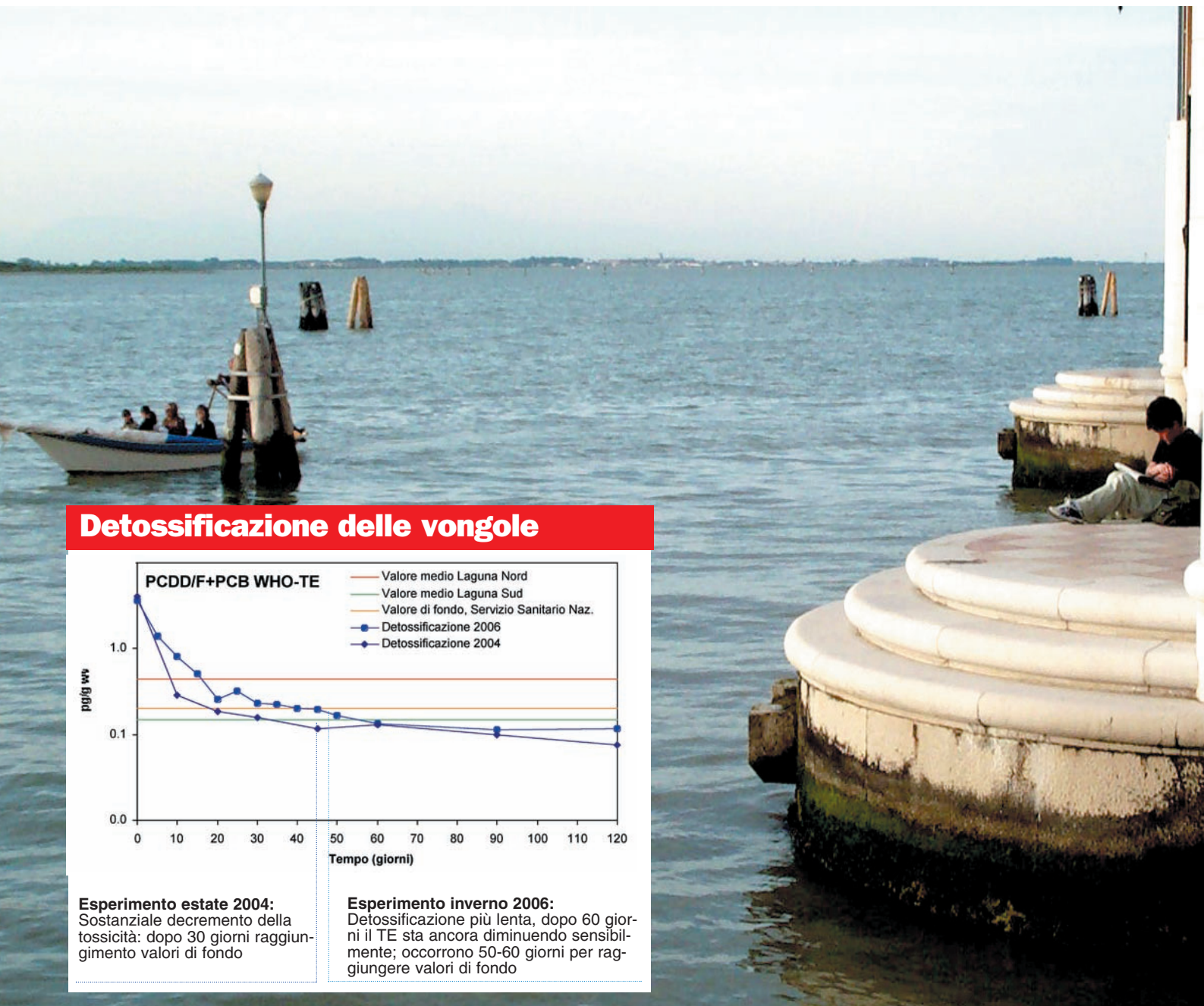
Ad intervalli regolari (ogni 5-10 giorni) è stato prelevato un campione di vongole su cui sono state effettuate analisi per la determinazione delle concentrazioni di PCDD/F, PCB e HCB sia sul tal quale (peso fresco della parte edibile) che sulla frazione lipidica. Gli esperimenti della durata complessiva di 120 giorni sono stati condotti sia in estate (2004) che in inverno (2006). Inoltre, campioni di sedimenti superficiali (strato 0-10 cm) prelevati nella zona industriale e nei due siti di detossificazione sono stati analizzati per la valutazione delle concentrazioni di PCDD/F, PCB e HCB (concentrazioni su peso secco di sedimento).

Le due aree sperimentali rappresentano zone in concessione (Sito 1 e Sito 2) per l'allevamento delle vongole che, a differenza delle zone industriali, sono caratterizzate da sedimenti con una bassa contaminazione. I risultati delle analisi dei POPs sui campioni di sedimento superficiale hanno confermato l'elevata contaminazione dei sedimenti dei canali industriali rispetto agli altri siti della laguna sud.

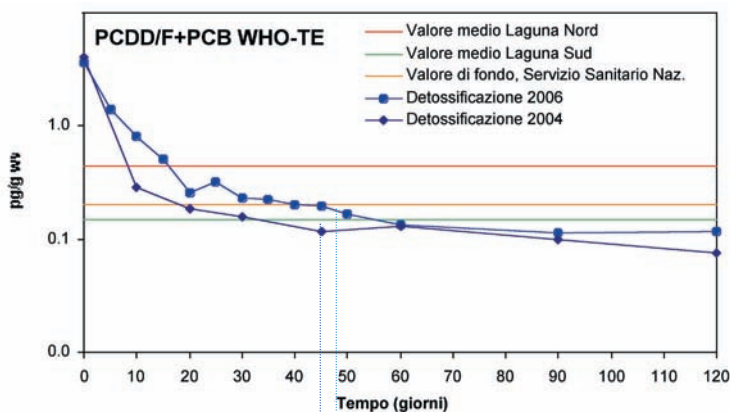
Dioxins fingerprints: quantità di POPs nei sedimenti



Sedimenti superficiali (0-10 cm) dei siti di prelievo e di detossificazione. L'impronta delle diossine evidenzia l'inquinamento di origine industriale nell'area di prelievo (rapporto OCDF/OCDD elevato).



Detossificazione delle vongole



Esperimento estate 2004:
Sostanziale decremento della tossicità: dopo 30 giorni raggiungimento valori di fondo

Esperimento inverno 2006:
Detossificazione più lenta, dopo 60 giorni il TE sta ancora diminuendo sensibilmente; occorrono 50-60 giorni per raggiungere valori di fondo

I risultati riassunti nel grafico riportato nella pagina precedente mostrano che la tossicità relativa alle diossine e ai PCB è rispettivamente 2 e 3 ordini di grandezza superiore nei sedimenti dei canali industriali rispetto ai sedimenti della laguna meridionale.

La concentrazione di HCB nei sedimenti industriali è circa 2 ordini di grandezza superiore a quella misurata in laguna sud. Infine, tra le diossine l'octacloro-dibenzofurano (OCDF), che è un indicatore di inquinamento da lavorazioni di tipo industriale, è molto più abbondante nei sedimenti industriali rispetto ai sedimenti superficiali della laguna sud (si veda il rapporto OCDF/OCDD).



Risultati della sperimentazione

Riportiamo nella pagina precedente sinteticamente i risultati delle sperimentazioni condotte in estate (2004) e in inverno (2006) espressi in tossicità equivalente (WHO-TE) per le diossine, i PCB e la loro somma misurati sulla parte edibile delle vongole. I dati sono confrontati con il valore di fondo indicato dall'Istituto Superiore della Sanità e con dei valori di riferimento calcolati dalla media dei campioni di vongole prelevate in laguna nord e sud. La contaminazione delle vongole prelevate nei canali industriali (tempo T_0) è superiore alle tossicità di riferimento: i valori di fondo (valore medio laguna sud) sono raggiunti all'incirca dopo 30 giorni dall'inizio dell'esperimento condotto nel periodo estivo e dopo 50-60 giorni per l'esperimento condotto nel periodo invernale.

Utilizzo di un modello per la stima dei tassi apparenti di detossificazione

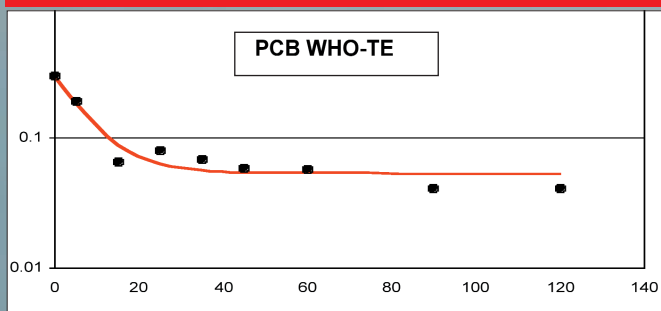
Il modello utilizzato considera l'accumulo e la detossificazione degli inquinanti come funzione del sedimento con cui gli organismi vengono a contatto e consente di valutare per ogni congenere il tasso metabolico apparente di detossificazione e il tempo di dimezzamento. Questo modello è stato utilizzato per la semplicità d'applicazione e perché precedenti lavori hanno evidenziato un'elevata correlazione tra tossicità nei sedimenti e tossicità nelle vongole, evidenziando un diretto e importante contributo del sedimento nell'accumulo dei POPs nelle vongole.

Nel modello la concentrazione di inquinante o della sua tossicità nella parte edibile del bivalve (C_B) è espressa dal bilancio tra un generico processo di accumulo (attraverso la respirazione e l'alimentazione) e un generico processo di detossificazione (processi di metabolizzazione, escrezione, diluizione). Il bioaccumulo è funzione del tasso apparente di accumulo (K_1) e della concentrazione nel sedimento del composto organico (C_S), e la detossificazione è funzione del tasso apparente di detossificazione (K_2) e della concentrazione dell'inquinante nell'organismo (C_B). Il modello è rappresentato, quindi, dall'equazione differenziale di bioaccumulo/detossificazione seguente:

$$\frac{dC_B}{dt} = K_1 \cdot C_S - K_2 \cdot C_B$$

Assumendo che la concentrazione dell'inquinante nel sedimento di detossificazione sia rimasta costante e che i tassi siano co-

Stima del tasso apparente di detossificazione



WHO-TE	2004 (estate)			
	C_B^0 [pg/g]	K1 [giorni ⁻¹]	K2 [giorni ⁻¹]	semivita [giorni]
PCB	0.725	0.7601	0.2761	2.51
PCDD/F	3.365	0.1002	0.3289	2.11
PCDD/F+PCB	4.090	1.1852	0.3175	2.18
WHO-TE	2006 (inverno)			
	C_B^0 [pg/g]	K1 [giorni ⁻¹]	K2 [giorni ⁻¹]	semivita [giorni]
PCB	0.297	0.5956	0.1443	4.80
PCDD/F	3.361	0.1572	0.1943	3.57
PCDD/F+PCB	3.658	0.1972	0.1892	3.66

stanti nel tempo, l'eq. (1) può essere integrata, e la concentrazione espressa in funzione della concentrazione iniziale nell'organismo (C_B^0):

$$C_B(t) = \left(C_B^0 - \frac{K_1}{K_2} \cdot C_S \right) \cdot e^{-K_2 t} + \frac{K_1}{K_2} \cdot C_S$$

Questo modello è stato applicato ai dati relativi alle sperimentazioni condotte nell'estate 2004 e nell'inverno 2006, ottenendo le stime del tempo di semivita e dei tassi apparenti di detossificazione e di accumulo per ogni singolo congenere dei PCB e delle diossine, per HCB e Aroclor e anche per i dati di tossicità equivalente.



Il laboratorio di analisi nel parco scientifico Vega a Venezia

Il Consorzio Interuniversitario Nazionale la Chimica per l'Ambiente (INCA) ha attivato, nel 1998, un laboratorio specialistico per l'analisi di microinquinanti organici persistenti (POP) come **PoliCloroDibenzoDiossine (PCDD)**, **PoliCloroDibenzoFurani (PCDF)**, **PoliCloroBifenili (PCB)** e **Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA)**.

Il laboratorio è ubicato presso il parco scientifico e tecnologico di Venezia Vega, in ambienti climatizzati con impianto di trattamento aria e filtrazione finale su carbone attivo, che permette di eliminare le possibili fonti esterne di contaminazione dei campioni.

La fase preparativa dei campioni avviene in **stanze separate** con apparecchiature di estrazione e linee di purificazione dedicate per ogni matrice per minimizzare le eventuali contaminazioni incrociate.

Il laboratorio svolge attività scientifica (testimoniata da 13 pubblicazioni scientifiche e 30 comunicazioni a congressi in un quinquennio) e analisi conto terzi nel campo delle determinazioni chimico-analitiche.

Il laboratorio è dotato della seguente strumentazione per l'analisi dei POPs:

- **Nuovo Spettrometro di Massa ad Alta Risoluzione (HRGC/HRMS DFS Thermoquest);**
- Spettrometro di Massa ad Alta Risoluzione (HRGC/HRMS Autospec Ultima);
- Purificatori automatici per campioni (3 Power-Prep, 2 Dioxin-Prep);
- Estrattore rapido per solidi a basso uso di solventi (ASE 100, ASE200, ASE300);

Il Sistema Nazionale per l'Accreditamento di Laboratori (SINAL) ha accreditato il Laboratorio Microinquinanti Organici del Consorzio INCA (dal 2000 con numero **0298**).

Nei primi sette anni di attività sono state effettuate tramite spettrometria di massa ad alta risoluzione (HRMS) più di 16.500 analisi di microinquinanti organici nelle varie matrici:

- 7200 di PCDD/F
- 4300 di PCB
- 2700 di HCB
- 1500 di IPA
- 950 altri POP



Conclusioni

I sedimenti lagunari rappresentano la principale sorgente di trasferimento dei POPs alle vongole, che, in quanto oggetto di intensa attività di pesca, possono rappresentare un'importante sorgente di rischio per la salute umana.

In particolare, le vongole dei canali industriali mostrano concentrazioni elevate di diossine e PCB, e quindi la pesca nei canali industriali, attualmente bandita ma condotta illegalmente, deve essere considerata un importante fattore di aumento del rischio per la salute umana.



Si ringraziano la Regione Veneto e la Provincia di Venezia (Settore Caccia Pesca e Polizia Provinciale), per il supporto all'attività sperimentale e per aver consentito l'utilizzo dei dati.

Le sperimentazioni condotte dal Consorzio INCA hanno dimostrato che risulta possibile una detossificazione naturale delle vongole contaminate da POPs trasportandole in zone lagunari a bassa contaminazione e lasciandole purgare per un periodo di 60 giorni. È dunque ipotizzabile una pesca, controllata dalle autorità sanitarie, delle vongole e del novellame dalle zone contaminate per procedere a una detossificazione in zone predisposte della laguna. In questo modo si protrebbe riuscire a eliminare la pesca abusiva, controllare la qualità del pescato e mantenere la risorsa economica della pesca.

Stefano Raccanelli