

Commissione internazionale
per la protezione delle acque italo-svizzere



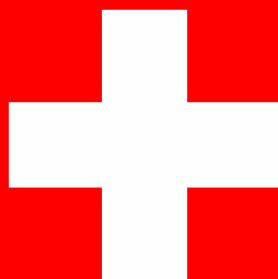
PROGRAMMA 2019-2021

RAPPORTO ANNUALE 2020

**INDAGINI SULLE SOSTANZE PERICOLOSE
NELL'ECOSISTEMA DEL LAGO MAGGIORE**

*a cura di
Aldo Marchetto*

Verbania, 2021



INDICE

1a	RIASSUNTO E CONCLUSIONI <i>(Aldo Marchetto)</i>	1
1b	SUMMARY <i>(Aldo Marchetto)</i>	4
2	CONTAMINANTI NELLO ZOOPLANCTON: VARIAZIONI SPAZIO TEMPORALI E FATTORI DI CONTROLLO DEL TRASFERIMENTO LUNGO LA RETE TROFICA PELAGICA <i>(Roberta Bettinetti, Carlo Dossi, Ginevra Boldrocchi, Marina Manca, Roberta Piscia, Laura Marziali, Lucia Valsecchi)</i>	7
3	BIOMONITORAGGIO DELLA CONTAMINAZIONE DEL VERBANO MEDIANTE BIVALVI <i>(Andrea Binelli, Camilla Della Torre, Laura Marziali, Lucia Valsecchi, Davide Silvestri)</i>	18
4	ACCUMULO DI CONTAMINANTI PRIORITARI IN SPECIE ITTICHE DEI PRINCIPALI TRIBUTARI <i>(Andrea Binelli, Camilla Della Torre, Pietro Volta, Laura Marziali, Lucia Valsecchi, Davide Silvestri)</i>	38
5	INDAGINI LUNGO L'ASTA DEL FIUME TOCE: SEDIMENTI, BIOACCUMULO <i>(Laura Marziali, Alfredo Schiavon, Lucia Valsecchi, Niccolò Pirola, Claudio Roscioli, Davide Silvestri, Erica Valenti, Licia Guzzella)</i>	69
6	INDAGINE SUI SEDIMENTI DEI TRIBUTARI <i>(Licia Guzzella, Sara Mattiuzzi, Claudio Roscioli, Laura Marziali, Lucia Valsecchi, Alfredo Schiavon, Gianni Tartari)</i>	79
7	INDAGINI SUL COMPARTO ITTICO <i>(Pietro Volta, Mattia Iaia, Stefano Brignone, Licia Guzzella, Erica Valenti, Claudio Roscioli, Laura Marziali, Lucia Valsecchi, Davide Silvestri)</i>	95
8	BIBLIOGRAFIA	110
9	GLOSSARIO	113

I dati riportati nel presente volume possono essere utilizzati purché se ne citi la fonte includendo le seguenti informazioni:

CNR-IRSA. Verbania. 2021. Indagine sulle sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. Programma triennale 2019-2021. Campagna 2020. Commissione Internazionale per la protezione delle acque italo-svizzeri (Ed.): 115 pp.

1a. RIASSUNTO E CONCLUSIONI

Aldo Marchetto, CNR-IRSA, Verbania

Questo rapporto riassume le attività del secondo anno del triennio di indagini 2019-2021 sulle sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore.

L'attività del secondo anno consiste principalmente nell'aggiornamento delle serie storiche acquisite nel tempo sulla presenza e la distribuzione di alcuni microinquinanti particolarmente rilevanti nell'ecosistema del Lago Maggiore.

L'aggiornamento delle serie temporali ha riguardato l'analisi qualitativa e quantitativa di sostanze pericolose e del mercurio nei pesci, lo studio del percorso di queste sostanze lungo la rete trofica, attraverso lo zooplancton, e della loro presenza nei molluschi filtratori, tipici organismi litorali, e la valutazione dell'origine dell'inquinamento attraverso le analisi dei sedimenti dei tributari (per questi ultimi sono stati analizzati anche altri elementi in traccia) e degli organismi macrobentonici del Fiume Toce. Inoltre è proseguita l'analisi del mercurio nella fauna ittica dei tributari, un'analisi introdotta nel 2017.

Come di consueto, le ricerche del 2020 hanno confermato l'importanza del regime idrologico per l'apporto di inquinanti al Lago Maggiore, e di conseguenza la necessità di mettere in prospettiva le analisi degli inquinanti rispetto ad una serie storica regolare.

Infatti, nel 2020 non vi sono stati eventi notevoli di precipitazione e di piena degli immissari fino all'importante evento di ottobre, con una piena eccezionale del Fiume Toce. Al contrario, gli eventi di forte precipitazione che si erano verificati durante il 2019 avevano portato ad un aumento delle concentrazioni di inquinanti rilevati nel biota, molto probabilmente a causa del rilascio di inquinanti depositati in passato nei terreni e nei sedimenti fluviali e mobilizzati rispettivamente dalle piogge intense e dagli eventi di piena.

Questo quadro generale è particolarmente evidente nel caso delle analisi dei sedimenti alla foce dei tributari, che hanno lo scopo di comprendere l'origine dei microinquinanti organici e degli elementi in traccia presenti nel Lago Maggiore. La scelta dei tributari e dei composti in ciascun tributario dipende dalle conoscenze sulle pressioni gravanti nel presente e nel passato sul territorio e dalle analisi pregresse, che hanno permesso di escludere alcune sostanze presenti in quantità trascurabile in alcuni immissari. Ad esempio, due grandi immissari come il Ticino Immissario e il Maggia, non sono stati inclusi, in quanto in passato avevano mostrato un livello di contaminazione molto ridotto.

Il DDT e i suoi metaboliti (indicati collettivamente come DDx) sono stati misurati quindi solo nel Ticino Emissario e nel Toce, a monte (Domo, Prata) e a valle (Bosco Tenso, Premosello, Ornavasso e Gravellona Toce) del sito industriale dove questo composto veniva prodotto. Il profilo dei DDx nei siti a valle (Bosco Tenso e Ornavasso) presenta una maggiore contaminazione rispetto ai punti a monte, con una prevalenza di 2,4'-DDT, 4,4'-DDT e 4,4'-DDE; tale fingerprint è differente da quello misurato nel 2019, in cui i composti prevalenti nei siti a valle del sito industriale erano il 2,4'-DDD e il 4,4'-DDD. Le concentrazioni totali di DDx sono invece molto simili a quelle dell'anno precedente.

Anche nello zooplancton del Lago, è stata rilevata una presenza significativa del composto parentale dei DDX. Nel mese di gennaio 2020 il p-p'-DDT rappresentava circa 1/6 dell'insieme dei DDX, come già rilevato nel mese di gennaio 2019. Tuttavia, le concentrazioni dei DDX si sono ridotte rispetto ai valori del 2019.

Tornando ai sedimenti del fiume Toce, per il mercurio, si conferma il gradiente monte-valle di concentrazione nel Toce, con i valori a valle di Pieve Vergonte generalmente più elevati rispetto a quelli di monte. Le concentrazioni sono paragonabili a quelle riscontrate nel 2019, ad eccezione di un picco riscontrato nel campione di luglio di Domo, paragonabile al valore misurato in aprile 2016, che potrebbe essere messo in relazione con alcuni lavori in alveo condotti nel corso del 2020 a monte del punto di campionamento. Le analisi nel sedimento dei tributari dei metalli pesanti e dell'arsenico hanno permesso di rilevare valori elevati di quest'ultimo nel Tresa e nel Toce, probabilmente di origine geologica naturale, come anche per il nichel nel Toce. Al contrario, sembrano avere origine antropica i valori elevati di cadmio nel Bardello, di piombo nel Ticino emissario, e di mercurio in entrambi.

Per quanto riguarda i PBDE, come negli anni precedenti il congenere BDE-209 è quello che contribuisce maggiormente (56-99%) alla contaminazione da BDE nei tributari del Lago. Anche nel 2020 i tributari Boesio e Bardello sono quelli che maggiormente contribuiscono alla contaminazione del Lago da PBDE. Infine, è utile evidenziare che nel campione di ottobre 2020 del Bardello è presente una concentrazione pari al 30% di BDE-154, composto non presente in alcuna miscela commerciali utilizzata in passato, quindi è possibile che derivi dalla de-bromurazione del BDE-209, probabilmente a causa di una elevata attività microbica del fiume.

La contaminazione da HBCD è trascurabile nel Toce, Tresa, Margorabbia e Ticino emissario, mentre è presente nel Boesio e nel Bardello e risulta in leggero aumento rispetto al 2019. Questa contaminazione potrebbe essere associata all'utilizzo del HBCD come ritardante di fiamma nel polistirene espanso (EPS) e nel polistirene estruso (XEPS) in edilizia dalle aziende presenti nel bacino imbrifero dei fiumi. Infine, in tutti le concentrazioni di DBDPE sono risultate inferiori al limite di rilevabilità.

Per quanto riguarda i PCB, i valori medi erano simili a quelli del 2019, salvo un aumento considerevole dei PCB nel Toce. I fiumi Boesio e Bardello rimangono comunque i tributari che contribuiscono principalmente alla contaminazione nel lago.

Inoltre, per quanto riguarda gli IPA nel 2020 i valori nel Tresa risultano simili a quelli degli altri tributari, e non si sono ripetuti i picchi di contaminazione registrati nel 2015 e nel 2019.

Questo quadro generale è stato confermato anche dalle analisi degli invertebrati bentonici, tra cui i ditteri e i gammaridi si sono dimostrati ancora una volta come i principali accumulatori di DDX e mercurio, con valori misurati sempre marcatamente più alti a valle del sito industriale. Anche negli organismi sono presenti i due isomeri del DDT, ma con percentuali minori rispetto al sedimento.

Nei molluschi filtratori i tenori di DDX e PCB sono diminuiti rispetto al 2019 e sono tornati ai valori misurati nel 2018, essendo venute a mancare le forti piogge che avevano provocato i valori elevati del 2019. Anche per gli IPA, i valori risultano simili a quelli del 2018, in assenza dei picchi del 2014, 2015 e 2019 che erano stati messi in relazione ad una sorgente locale nel Tresa.

Nel 2020 va segnalata invece elevate concentrazioni di PCB nella stazione di Brissago e di PBDE in quella di Baveno, che non erano state evidenziate in precedenza.

Per quanto riguarda il mercurio, nel 2020 sono state misurate le concentrazioni in due specie di molluschi, *Unio* e *Dreissena*, rilevando una differenza sistematica con valori maggiori nella prima specie. I valori misurati in *Dreissena* sono in linea con quelli degli anni precedenti.

Passando alla fauna ittica del Lago Maggiore, anche nel 2020 gli agoni si sono rilevati maggiormente contaminati da DDX e PCB rispetto alle altre specie studiate, ma a differenza degli anni precedenti, non sono stati rilevati valori di DDX superiori allo standard di qualità per il biota.

L'andamento delle concentrazioni dei PCB è molto simile a quello dei DDX, confermando che i valori misurati di PCB sono in generale in buon equilibrio rispetto al loro contenuto di lipidi. Anche il valore soglia di 6,5 pg TEQ g⁻¹ p.f. di PCB *dioxin like* (PCB-dl) su agoni e coregoni del Lago Maggiore non è stato superato nel 2020 per nessuna specie, mentre le concentrazioni di mercurio e PBDE nei tessuti muscolari dei pesci superano largamente gli standard di qualità per il biota.

Infine, le concentrazioni di HBCD e DBDPE nei molluschi filtratori sono risultate sempre sotto i limiti di quantificazione.

Per quanto riguarda la fauna ittica dei tributari, anche in questa campagna di campionamento le analisi hanno evidenziato per i composti organici uno stato di contaminazione abbastanza omogeneo tra i diversi tributari, con i valori massimi misurati nel Boesio per tutti gli inquinanti misurati nelle trote, e nel Toce per gli inquinanti misurati nei cavedani. In particolare, i valori di DDX misurati negli esemplari prelevati nel Toce sono largamente superiori a quelli misurati nei pesci prelevati negli altri tributari. Il pp'-DDD è presente in concentrazioni non trascurabili solo nel Margorabbia (4 %) e nel Toce (fino a 18 %) nel Toce. Ciò suggerisce che in quest'ultimo si sia verificato un rilascio di contaminanti contenuti nei sedimenti anossici. Una percentuale non trascurabile di op'-DDT pari al 4 % è stata rilevata nel Toce. I restanti omologhi, incluso il composto parentale pp'-DDT hanno mostrato percentuali trascurabili.

Al contrario, il mercurio ha mostrato una concentrazione più elevata negli esemplari raccolti nel fiume San Giovanni, sia per i cavedani che per le trote. I valori misurati per tutti i composti cadono comunque entro i limiti imposti dalla normativa italiana per caratterizzare lo stato di qualità dei corpi idrici, ad eccezione del DDT nei cavedani del Toce e dei PBDE e del mercurio in tutti i campioni.

1b. SUMMARY

Aldo Marchetto, CNR-IRSA, Verbania

This report summarizes the activities of the second year of the 2019-2021 survey on hazardous substances in the ecosystem of Lake Maggiore. The activity of the second year mainly consists in updating the historical series acquired over time on the presence and distribution of relevant micro-pollutants.

The updating of the time series concerned the qualitative and quantitative analysis of dangerous substances and mercury in fish, the study of the path of these substances along the trophic network, through zooplankton, and their presence in filter-feeding molluscs, typical littoral organisms, and the evaluation of the origin of pollution through the analysis of the sediments of the tributaries (also including trace elements) and of the macrobenthic organisms of the Toce River. In addition, the analysis of mercury continued in fishes of the tributaries, an analysis introduced in 2017.

As usual, the 2020 research confirmed the importance of the hydrological regime for the contribution of pollutants to Lake Maggiore, and consequently the need to put the analysis of pollutants into perspective with respect to a regular historical series.

In fact, in 2020 there were no notable events of precipitation and flooding of the tributaries until the important event in October, with an exceptional flood of the Toce River. On the contrary, the events of heavy precipitation that occurred during 2019 had led to an increase in the concentrations of pollutants detected in the biota, most likely due to the release of pollutants deposited in the past in the soils and river sediments and mobilized respectively by intense rains. and flood events.

This general picture is particularly evident in the case of the sediment analyzes at the mouth of the tributaries, which aim to understand the origin of organic micro-pollutants and trace metals present in Lake Maggiore. The choice of tributaries and compounds in each tributary depends on the knowledge of the pressures weighing on the territory in the present and in the past and on the analyzes carried out in the past, which have made it possible to exclude some substances present in negligible quantities in some tributaries. For example, two large tributaries such as the Ticino inlet and the Maggia were not included, as they had shown a very low level of contamination in the past.

DDT and its metabolites (collectively referred to as DDx) were therefore measured only in the Ticino outlet and in the Toce river, upstream (Domodossola. Prata) and downstream (Bosco Tenso, Premosello, Ornavasso and Gravelona Toce) of the industrial site where this compound was produced. The DDx profile in the downstream sites (Bosco Tenso and Ornavasso) shows greater contamination than the upstream points, with a prevalence of o,p'-DDT, p,p'-DDT and p,p'-DDE; this fingerprint is different from that measured in 2019 in which the prevalent compounds in the sites downstream of the industrial site were p,p'-DDD and o,p'-DDD. However, the total concentrations of DDx, are very similar to those of the previous year.

Also in lake zooplankton, a significant presence of the parent compound of DDx was detected. In January 2020 the p,p'-DDT represented about 1/6 of the total of DDx, as already noted in January 2019. However, the concentrations of DDx have decreased compared to the values of 2019.

Coming back to the sediments of the river Toce, for mercury, the concentration gradient in the Toce is confirmed, with values downstream of Pieve Vergonte generally higher than those upstream.

Concentration values are comparable to those found in 2019, with the exception of a peak found in the July sample of Domo, comparable to the value measured in April 2016, which could be related to some works in the river bed carried out in 2020 upstream of the sampling point. Analyzes in the sediment of the tributaries of heavy metals and arsenic have made it possible to detect high values of the latter in the Tresa and Toce, probably of natural geological origin, as well as for nickel in the Toce. On the contrary, the high values of cadmium in Bardello, of lead in Ticino outlet, and of mercury in both seem to be of anthropogenic origin.

As for PBDEs, as in previous years, the BDE-209 is the compound that contributes most (56-99%) to BDE contamination in the tributaries. Also in 2020, Boesio and Barelo are the tributaries that contribute most to lake PBDE contamination. Finally, we can highlight that in the October 2020 sample of Bardello there is a 30% concentration of BDE-154, a compound not present in any commercial blend used in the past. Therefore, it is possible that it derives from the de-bromination of BDE-209, probably due to a high microbial activity in the river.

Contamination by HBCD is negligible in the Toce, Tresa, Margorabbia and Ticino outlet, while it is present in Boesio and Bardello where it is slightly increased compared to 2019. This contamination could be associated with the use of HBCD as a flame retardant in polystyrene foam (EPS) and extruded polystyrene (XEPS) in construction by companies in the catchment area of rivers. Finally, in all concentrations of DBDPE were found to be below the limit of detection.

As for PCBs, the average values were similar to those of 2019, except for a considerable increase in PCBs in the Toce. However, the Boesio and Bardello rivers remain the tributaries that mainly contribute to the contamination in the lake.

Furthermore, as regards the PAHs in 2020, the values in Tresa were similar to those of the other tributaries, and the peaks of contamination recorded in 2015 and 2019, did not repeat.

This general picture was also confirmed by the analyzes of benthic invertebrates, including diptera and gammarids once again proved to be the main accumulators of DDX and mercury, with measured values always being markedly higher downstream of the industrial site. The two isomers of DDT were also present in the organisms, but with lower percentages compared to the sediment.

In filtering molluscs the levels of DDX and PCB decreased compared to 2019 and returned to the values measured in 2018, as the heavy rains that had caused the high values of 2019 did not repeat. Also for PAHs, values were similar to those of the 2018, in the absence of the peaks of 2014, 2015 and 2019 that were related to a local source in the Tresa basin.

In 2020, however, a high concentration of PCBs at Brissago station and of PBDE at Baveno, which had not been previously highlighted, should be reported.

Concerning mercury, in 2020 the concentrations in two species of molluscs, *Unio* and *Dreissena* were measured, detecting a systematic difference with higher values in the first species. The values measured in *Dreissena* were close to those measured in previous years.

Moving to the fish fauna of Lake Maggiore, also in 2020 the *Alosa agone* specimen were found to be more contaminated by DDX and PCBs than fishes of other species, but unlike the previous years, no DDX values higher than the quality standard for biota were detected.

The trend of PCB concentrations is very similar to that of DDX, confirming that the measured values of PCBs are generally in good balance with respect to their lipid content. The threshold value of 6.5 pg TEQ g⁻¹ of PCB dioxin like (PCB-dl) was never exceeded in 2020 for any fish species,

while the concentrations of mercury and PBDE in fish muscle tissues far exceed the quality standards for biota.

Finally, the concentrations of HBCD and DBDPE in filter-feeding molluscs were always below the limits of quantification.

As regards the fish fauna of the tributaries, also in this sampling campaign, the analyzes showed a fairly homogeneous state of contamination for the organic compounds among the different tributaries, with the maximum values measured in the Boesio for all pollutants measured in trouts, and in the Toce for the pollutants measured in chubs. In particular, the DDx values measured in the specimens collected in Toce river were largely higher than those measured in the fish collected in the other tributaries. p,p'-DDD is present in non-negligible concentrations only in Margorabbia (4%) and in Toce (up to 18%). This suggests that in the latter there was a release of contaminants contained in the anoxic sediments. A non-negligible percentage of o,p'-DDT (4%) was found in Toce. Other forms, including the parental compound p,p'-DDT, showed negligible percentages.

On the contrary, mercury showed a higher concentration in specimens collected in the San Giovanni River, both for chub and trout. The values measured for all compounds fell within the limits imposed by the Italian legislation to characterize the quality status of water bodies, with the exception of DDT in the chubs of Toce and PBDEs and mercury in all samples.

2. CONTAMINANTI NELLO ZOOPLANCTON

Roberta Bettinetti, Carlo Dossi, Ginevra Boldrocchi, Università dell'Insubria, Como
Marina Manca, Roberta Piscia, CNR-IRSA, Verbania
Laura Marziali, Lucia Valsecchi, CNR-IRSA, Brugherio (MB)

Nel corso del 2020 la componente zooplanctonica della zona pelagica del Lago Maggiore è stata analizzata stagionalmente nella stazione di Ghiffa, rappresentativa delle condizioni chimiche, fisiche e biologiche e del livello di contaminazione da DDT e PCB nella zona centro-settentrionale del bacino lacustre. Lo zooplancton è stato raccolto con un retino a bocca larga (diametro pari a 59 cm) entro lo strato 0-50 m. Ogni campione è stato successivamente filtrato su filtri in nylon da 450 μm e da 850 μm di luce, sì da estrarne due frazioni dimensionali, $\geq 450 \mu\text{m}$ e $> 850 \mu\text{m}$, rispettivamente.

Ad ogni campionamento una parte del campione è stata filtrata su filtri in microfibra di vetro con pori di 1,2 μm (GF/C, diametro 4,7 cm), congelata a $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ e successivamente liofilizzata per la determinazione analitica dei pesticidi clorurati e dei PCB; un terzo circa del volume totale del campione raccolto è stato fissato in alcool per la classificazione tassonomica.

I composti prioritari analizzati sono stati: il p,p'-DDT e i due metaboliti p,p'-DDE e p,p'-DDD e i rispettivi isomeri o,p'- e 14 congeneri di policlorodifenili (PCB). Per tutti i composti il limite di rilevabilità analitica è pari a $0,1 \text{ ng g}^{-1}$ di peso secco.

I campioni, dopo liofilizzazione, sono stati pesati per la determinazione del peso secco e sottoposti ad estrazione mediante estrattore Soxhlet utilizzando una miscela di acetone-*n*-esano (1:1 v/v) in un ditale di microfibra di vetro (19x9x90 mm, Whatman, England). L'estratto concentrato di ciascun campione è stato purificato ed analizzato in GC con ECD utilizzando per la quantificazione uno standard esterno preparato a partire dai singoli composti in isoottano.

La misura della frazione lipidica è stata effettuata mediante determinazione gravimetrica sul campione estratto, essiccato sotto flusso di azoto e portato a peso costante.

Le percentuali lipidiche dello zooplancton delle due frazioni dimensionali nelle diverse stagioni del 2020 sono riportate nella tabella 2.1.

Tab. 2.1. Percentuale lipidica delle due frazioni dimensionali dello zooplancton campionato a Ghiffa per i quattro campionamenti stagionali e media annuale, espressa sul peso secco.

	gennaio	maggio	agosto	novembre	media
fraz. $\geq 450 \mu\text{m}$	12,8	8,2	8,5	9,5	9,7
fraz. $\geq 850 \mu\text{m}$	11,2	5,9	7,3	12,0	9,1

Nell'arco dell'anno la frazione che ha su base media un contenuto lipidico leggermente maggiore è quella $\geq 450 \mu\text{m}$. Gli organismi in generale hanno una percentuale lipidica elevata a

gennaio e poi di nuovo a novembre, nel resto dell'anno la percentuale è più bassa. La frazione ≥ 850 μm presenta la maggiore percentuale lipidica in assoluto a novembre.

I risultati relativi alla concentrazione di DDX totali (somma dei p,p'- e degli o,p') nelle due frazioni dimensionali dello zooplancton sono riportati nella figure 2.1 e 2.2.

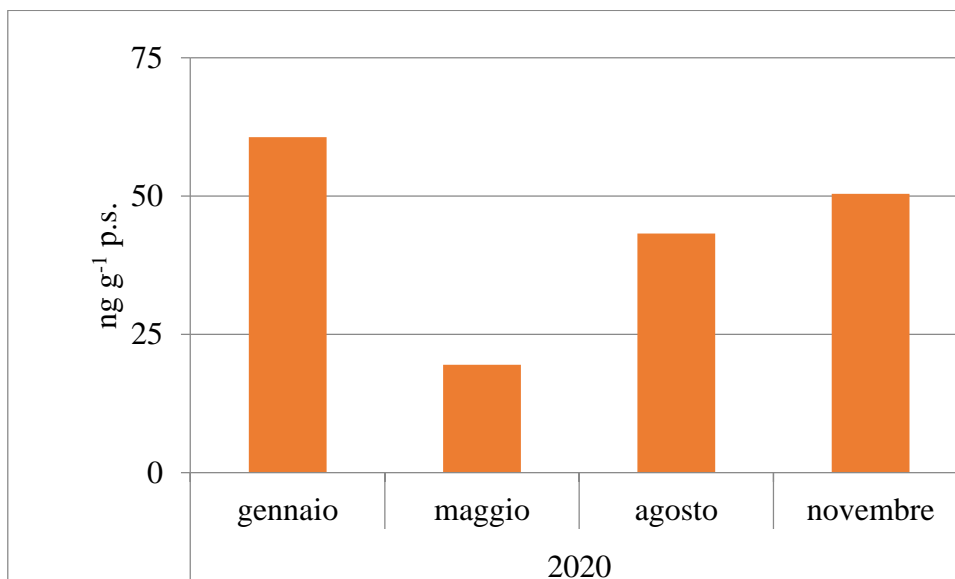


Fig. 2.1. DDX totali nello zooplancton, frazione ≥ 450 μm . Dati espressi in ng g^{-1} di peso secco.

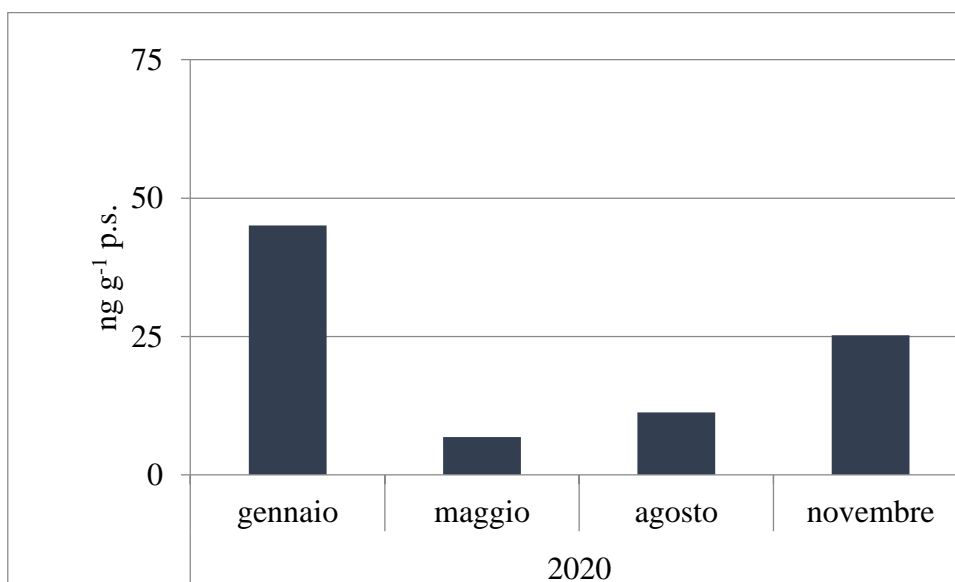


Fig. 2.2. DDX totali nello zooplancton, frazione ≥ 850 μm . Dati espressi in ng g^{-1} di peso secco.

La concentrazione media di DDx totali nella frazione $\geq 450 \mu\text{m}$ è stata di $43,4 \text{ ng g}^{-1} \text{ p.s.}$, pari a poco meno del doppio della frazione $\geq 850 \mu\text{m}$ ($22,1 \text{ ng g}^{-1} \text{ p.s.}$). La concentrazione maggiore, misurata a gennaio 2020, è stata rilevata nella frazione $\geq 450 \mu\text{m}$. La frazione $\geq 850 \mu\text{m}$ ha presentato valori di concentrazione di DDx più alti a gennaio e l'andamento della contaminazione ricalca quello della frazione $\geq 450 \mu\text{m}$.

I risultati relativi alla determinazione del o,p'-DDE, p,p'-DDE, o,p'-DDD, p,p'-DDD, o,p'-DDT e p,p'-DDT riferiti al peso secco dei campioni sono riportati nella figura 2.3 e 2.4, rispettivamente per la frazione dimensionale $\geq 450 \mu\text{m}$ e per quella $\geq 850 \mu\text{m}$.

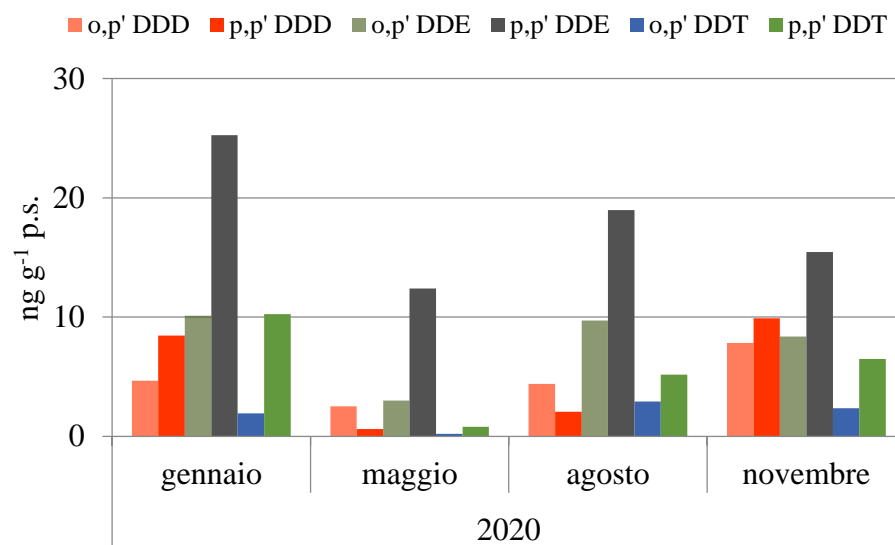


Fig. 2.3. Metaboliti e isomeri del DDT nello zooplancton (frazione $\geq 450 \mu\text{m}$) nella stazione di Ghiffa nei diversi mesi di campionamento del 2020. I dati sono espressi in ng g^{-1} di peso secco.

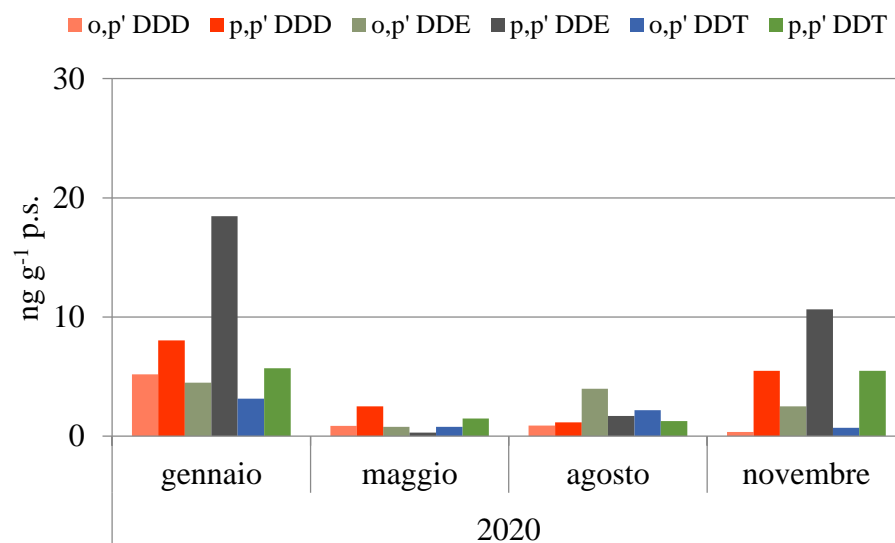


Fig. 2.4. Metaboliti e isomeri del DDT nello zooplancton (frazione $\geq 850 \mu\text{m}$) nella stazione di Ghiffa nei diversi mesi di campionamento del 2020. I dati sono espressi in ng g^{-1} di peso secco.

Tra i metaboliti e isomeri del p,p'-DDT, il p,p'-DDE risulta essere sempre prevalente nella frazione ≥ 450 , seguito dal suo metabolita o,p'-DDE. Nell'altra frazione prevale invece solo a gennaio e novembre. Nella frazione ≥ 850 a maggio si sottolinea la presenza maggiore di p,p'-DDD e ad agosto di o,p'-DDE.

La concentrazione in assoluto maggiore di p,p'-DDE è stata rilevata nella frazione $\geq 450 \mu\text{m}$ a gennaio. Continua ad essere presente p,p'- e o,p'-DDD. Da sottolineare la presenza non trascurabile (ma inferiore a 10 ng g^{-1} p.s.) del composto parentale p,p'-DDT in entrambe le frazioni campionate.

In termini di valori medi annuali il p,p'-DDE prevale nella frazione $\geq 450 \mu\text{m}$, seguito dal suo metabolita; anche nella frazione $\geq 850 \mu\text{m}$ il p,p'-DDE è mediamente prevalente ma seguito da p,p'-DDD ($18,2 \text{ p,p'-DDE ng g}^{-1}$ p.s. e $7,80 \text{ o,p'-DDE ng g}^{-1}$ p.s. nella frazione $\geq 450 \mu\text{m}$; $7,7 \text{ p,p'-DDE ng g}^{-1}$ p.s. e $4,3 \text{ p,p'-DDD ng g}^{-1}$ p.s. nella frazione $\geq 850 \mu\text{m}$).

Considerando solo i composti op'- la concentrazione maggiore media è dell'o,p'-DDE che raggiunge la massima concentrazione nello zooplancton $\geq 450 \mu\text{m}$ a gennaio.

Tra tutti i composti, anche se il p,p'-DDE rappresenta un contributo importante, va evidenziato come l'o,p'-DDT e il p,p'-DDT siano ancora presenti, confermando ancora l'origine industriale della contaminazione.

I PCB totali misurati nel corso del 2020 nelle due frazioni dimensionali sono riportati nelle figure 2.5 e 2.6.

Le concentrazioni di PCB presentano un picco in entrambe le frazioni analizzate a gennaio. Le concentrazioni totali medie nel corso dell'anno sono paragonabili ($47,1 \text{ ng g}^{-1}$ p.s. nella frazione di zooplancton ≥ 450 e $54,0 \text{ ng g}^{-1}$ p.s. nella frazione di zooplancton ≥ 850) e l'andamento delle concentrazioni risulta confrontabile, con un aumento nei mesi più freddi (gennaio e novembre).

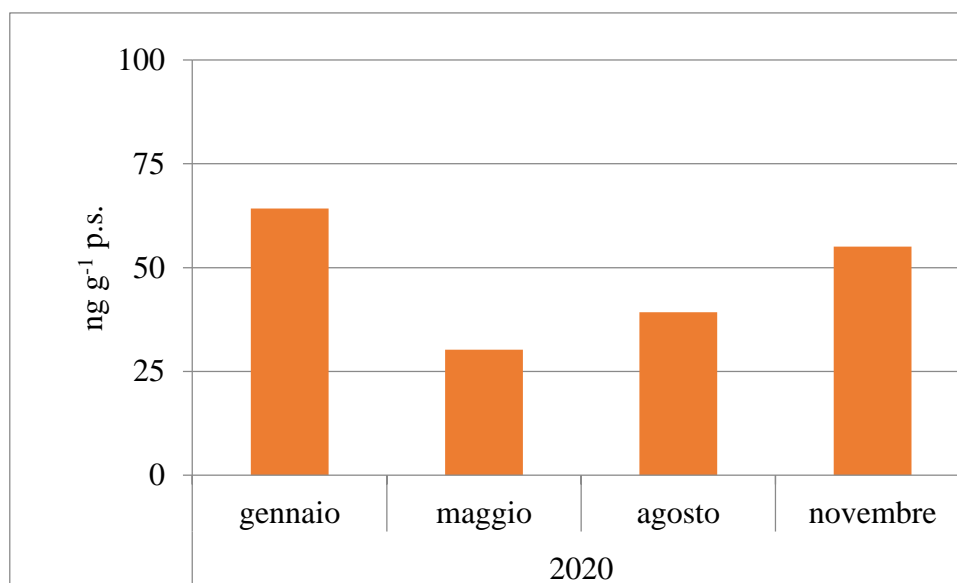


Fig. 2.5. PCB totali nella frazione di zooplancton $\geq 450 \mu\text{m}$ nel 2020. Dati espressi in ng g^{-1} di peso secco.

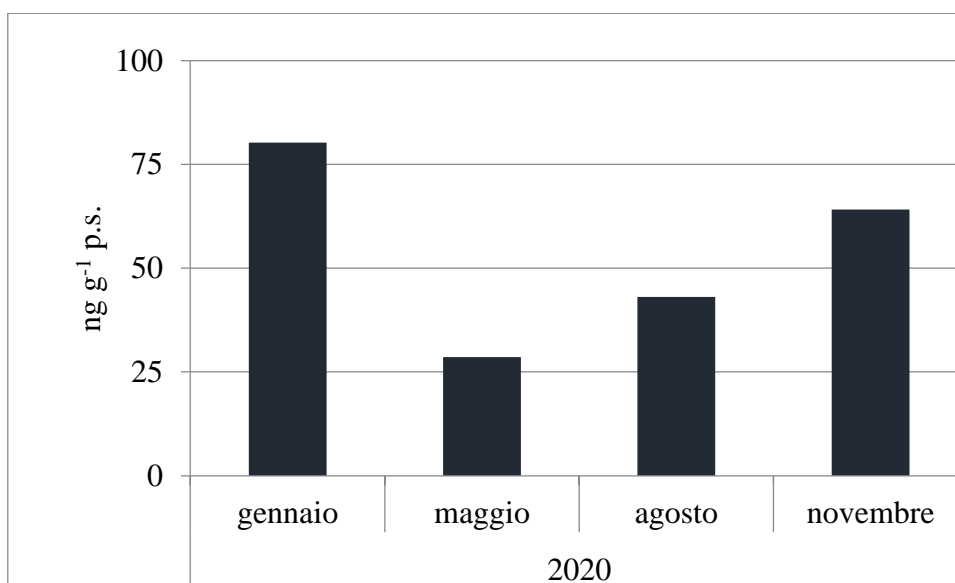


Fig. 2.6. PCB totali nella frazione di zooplancton $\geq 850 \mu\text{m}$ nel 2020. Dati espressi in ng g^{-1} di peso secco.

I profili dei congeneri nelle due frazioni dimensionali (Fig. 2.7 e 2.8) evidenziano che il maggior contributo ai PCB totali dell'anno che si verifica a gennaio sia determinato nella frazione $\geq 450 \mu\text{m}$ dal PCB153, PCB 138 e nella frazione di dimensioni maggiori dal PCB 153, PCB 138 e dal PCB 180.

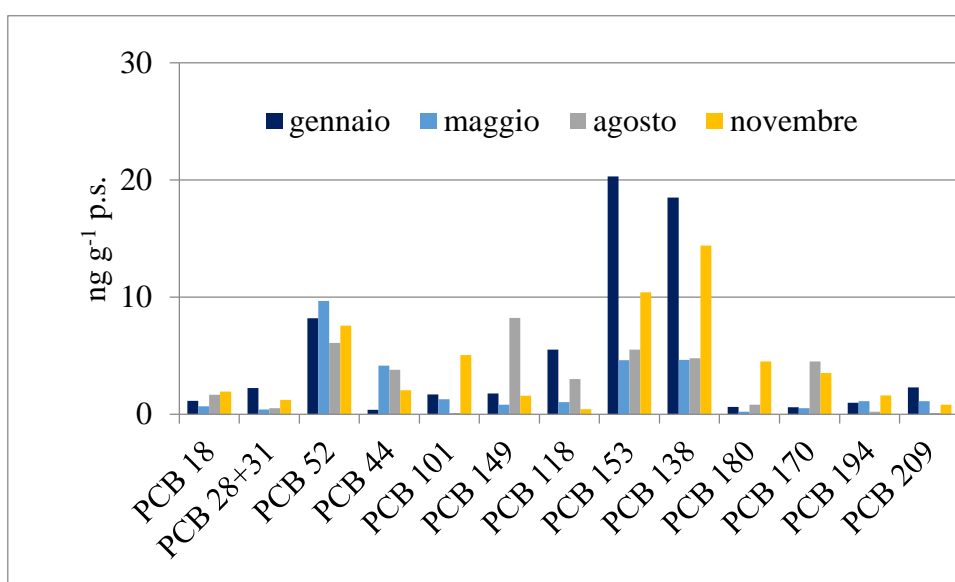


Fig. 2.7. Singoli congeneri di PCB nello zooplancton della frazione dimensionale $\geq 450 \mu\text{m}$ nel 2020 nelle diverse stagioni. Dati espressi in ng g^{-1} di peso secco.

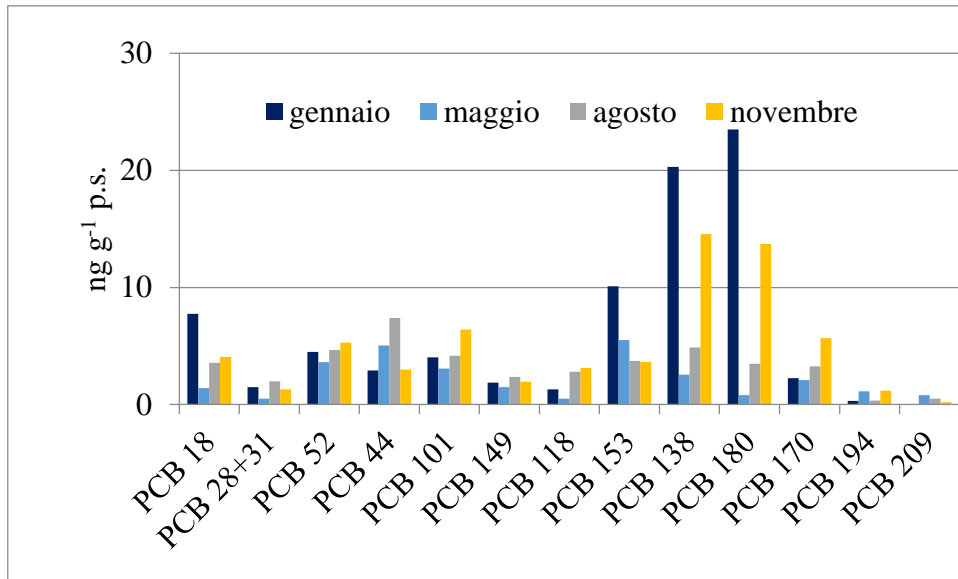


Fig. 2.8. Singoli congeneri di PCB nello zooplancton della frazione dimensionale $\geq 850 \mu\text{m}$ nel 2020 nelle diverse stagioni. Dati espressi in ng g^{-1} di peso secco.

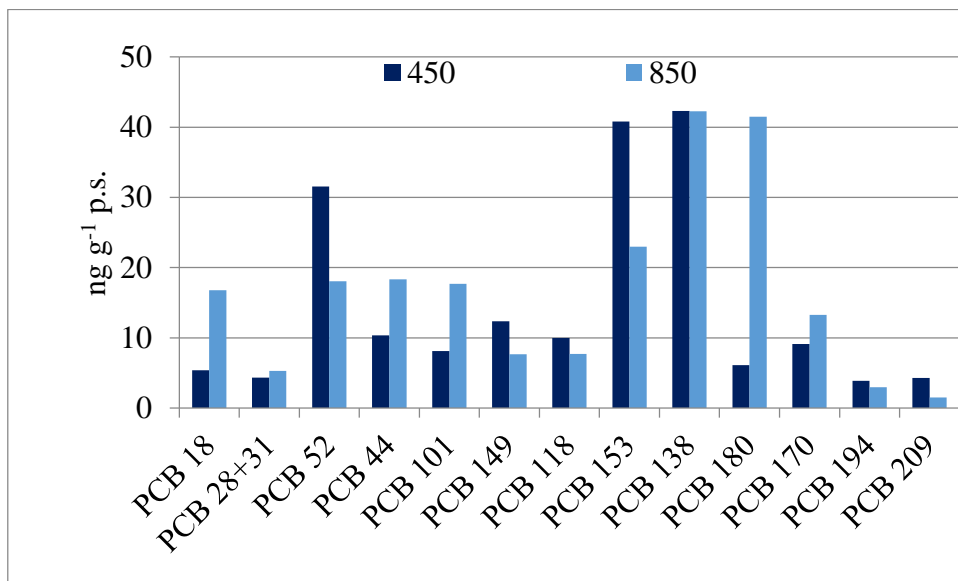


Fig. 2.9. Concentrazioni totali annuali dei diversi congeneri di PCB nelle diverse frazioni di zooplancton nel 2020. Dati espressi in ng g^{-1} di peso secco.

In relazione alle concentrazioni totali annuali dei diversi congeneri la frazione di zooplancton $\geq 450 \mu\text{m}$ è più contaminata per quanto riguarda il PCB 52, PCB 153 e uguale per il PCB 138 (Fig. 2.9). Il PCB 180 insieme al PCB 138 prevale nella frazione $\geq 850 \mu\text{m}$.

Come negli anni precedenti, la frazione $\geq 450 \mu\text{m}$ è risultata composta da consumatori primari, i cladoceri *Daphnia longispina-galeata* gr., *Eubosmina longispina*, *Diaphanosoma brachyurum* e dagli individui adulti e subadulti dei copepodi diaptomidi, e da consumatori secondari, ovvero i grandi cladoceri *Bythotrephes longimanus* e *Leptodora kindtii* e dai copepodi ciclopi (adulti + subadulti; Fig.

2.10). In particolare, nel corso del 2020 la biomassa dei consumatori primari nella frazione $\geq 450 \mu\text{m}$ è risultata essere compresa fra il 56% (novembre) e l'86% (gennaio) della biomassa totale, con la netta dominanza del filtratore non selettivo *Daphnia* a gennaio, agosto e novembre. Maggio è il mese durante il quale viene solitamente registrato il picco massimo di densità di *Daphnia*, tuttavia nel 2020 l'analisi microscopica del campione zooplanctonico primaverile ha rivelato una presenza insolitamente bassa di *Daphnia* (13%). Questo è probabilmente dovuto al fatto che il campionamento è stato effettuato tardivamente a causa della pandemia (fine maggio) e non ha permesso di rilevare il picco di densità di questo cladocero (Manca et al. 2008; Manca et al. 2015). Il campione di maggio si è distinto anche per la presenza non trascurabile di *Eubosmina* (32%) ed è inoltre risultato il campione con una maggiore biodiversità. Infatti, sono stati rilevati 6 taxa su 7 con valori di biomassa relativa piuttosto equamente distribuiti. Tra i consumatori secondari i ciclopidi hanno dominato in tutti i campioni, mentre i grossi cladoceri predatori hanno assunto una maggiore importanza da maggio a novembre. In particolare, nei mesi di maggio e agosto ha dominato *Bythotrephes* (22,5% e 12,5%, rispettivamente), mentre a novembre *Leptodora* (8%). L'analisi microscopica dei campioni della frazione dimensionale $\geq 850 \mu\text{m}$ ha mostrato la netta predominanza di *Daphnia* a gennaio (92%) e una crescente importanza dei consumatori secondari da maggio a novembre. La distribuzione di questi ultimi nella frazione $\geq 850 \mu\text{m}$ ha ricalcato quella della frazione $\geq 450 \mu\text{m}$, infatti a maggio e ad agosto ha dominato *Bythotrephes* (38% e 46%, rispettivamente), mentre a novembre *Leptodora* (75%).

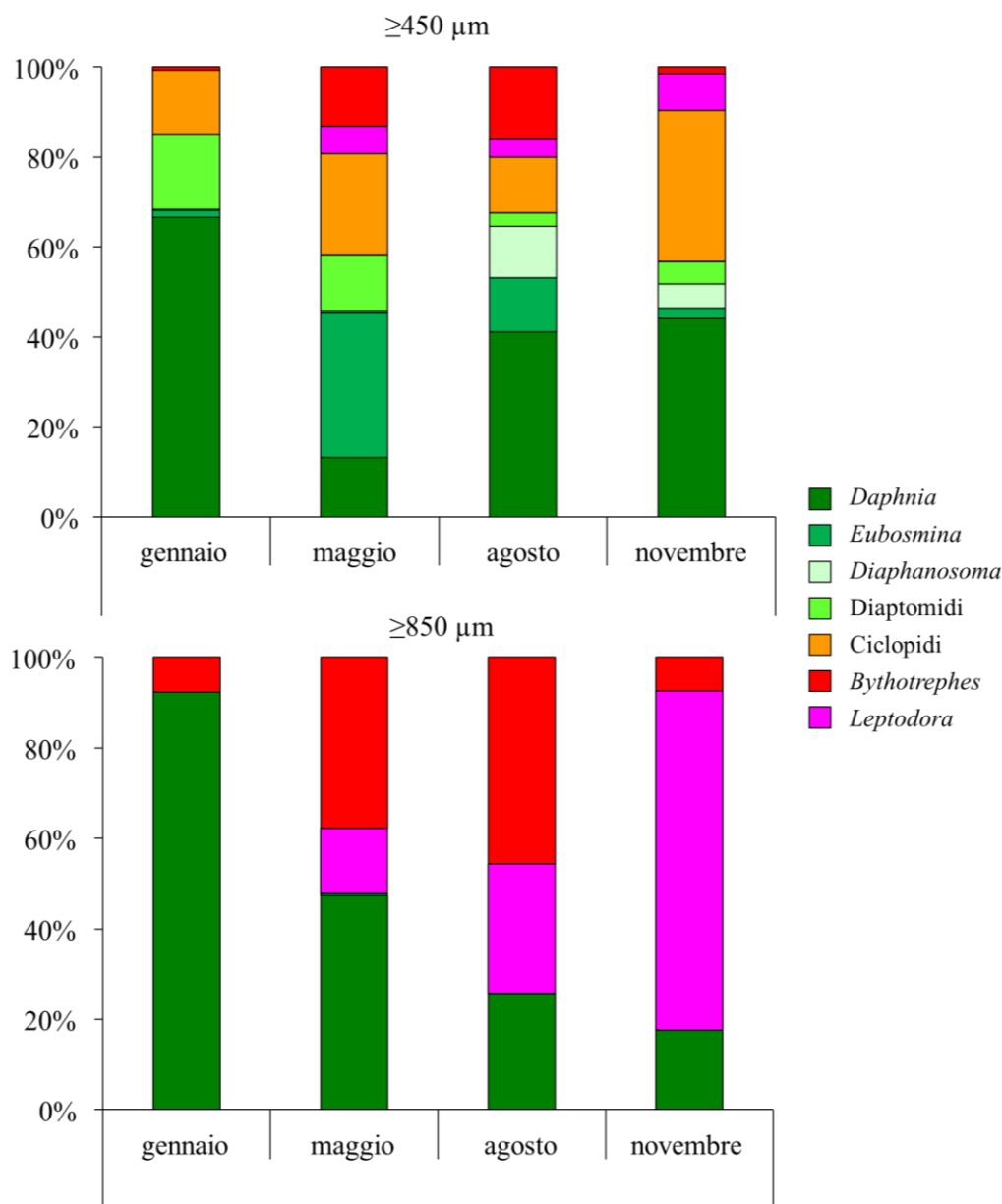


Fig. 2.10. Contributo relativo dei taxa zooplanctonici alla biomassa totale dello zooplancton di rete nelle due frazioni dimensionali analizzate nel corso del 2020.

L'analisi degli isotopi stabili di carbonio e azoto ($\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ e $\delta^{15}\text{N}\text{‰}$) nelle due frazioni dimensionali analizzate ha mostrato un andamento stagionale del tutto comparabile con quello degli scorsi anni (Fig. 2.11). Per entrambe le frazioni i valori massimi di $\delta^{15}\text{N}\text{‰}$ sono stati riscontrati a gennaio ($\geq 450 \mu\text{m} = 12,21\text{‰}$ e $\geq 850 \mu\text{m} = 11,53\text{‰}$), quelli minimi a maggio ($\geq 450 \mu\text{m} = 4,71\text{‰}$ e $\geq 850 \mu\text{m} = 5,83\text{‰}$) in entrambe le frazioni. I valori più alti di $\delta^{15}\text{N}\text{‰}$ riscontrati da maggio a novembre nella frazione $\geq 850 \mu\text{m}$ sono attribuibili al maggior contributo relativo in termini di biomassa di consumatori secondari, che sono caratterizzati, per loro natura, da un maggior contenuto relativo dell'isotopo pesante dell'azoto. Quest'ultimo, infatti, tende ad accumularsi man mano che si sale lungo la catena alimentare (De Niro & Epstein, 1978). Per lo stesso motivo il campione di maggio della frazione $\geq 450 \mu\text{m}$ è risultato leggermente più arricchito in $\delta^{15}\text{N}$, infatti il contributo in termini di biomassa dei consumatori secondari è stato superiore rispetto al campione della frazione $\geq 850 \mu\text{m}$

(cfr. Fig. 2.10). Per quanto riguarda il ($\delta^{13}\text{C}$, i valori più negativi sono stati registrati a gennaio ($\geq 450 \mu\text{m} = -35,10\text{‰}$ e $\geq 850 \mu\text{m} = -34,45\text{‰}$) quelli meno negativi ad agosto ($\geq 450 \mu\text{m} = -24,78\text{‰}$ e $\geq 850 \mu\text{m} = -24,33\text{‰}$), in accordo con il riscaldamento delle acque (Hinga et al. 1994).

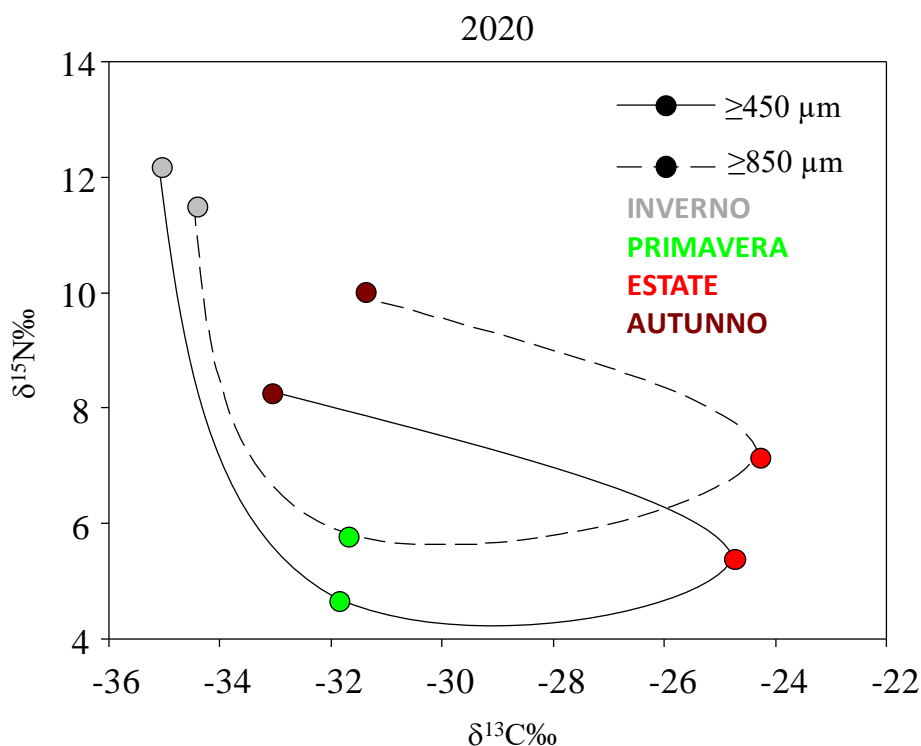


Fig. 2.11. Variazioni stagionali del $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ nelle due frazioni dimensionali dello zooplancton di rete analizzate nel corso del 2020.

La figura 2.12 pone in relazione la variazione del contenuto isotopico di azoto con le concentrazioni di inquinanti rilevate nei campioni nel corso del 2020, in particolare le concentrazioni di DDT totali, PCB totali e mercurio. Appare evidente una sostanziale concordanza tra contenuto isotopico di azoto e concentrazione di inquinante. Solo in un caso è stata riscontrata una leggera discrepanza, ovvero ad agosto nella frazione $\geq 450 \mu\text{m}$, quando l'incremento di DDT totale è risultato superiore all'incremento di $\delta^{15}\text{N}\text{‰}$. La tendenza ad incrementare la concentrazione di inquinante con l'aumento del $\delta^{15}\text{N}\text{‰}$ sembra confermare il perdurare di uno stato stazionario in termini di apporti di inquinanti a lago.

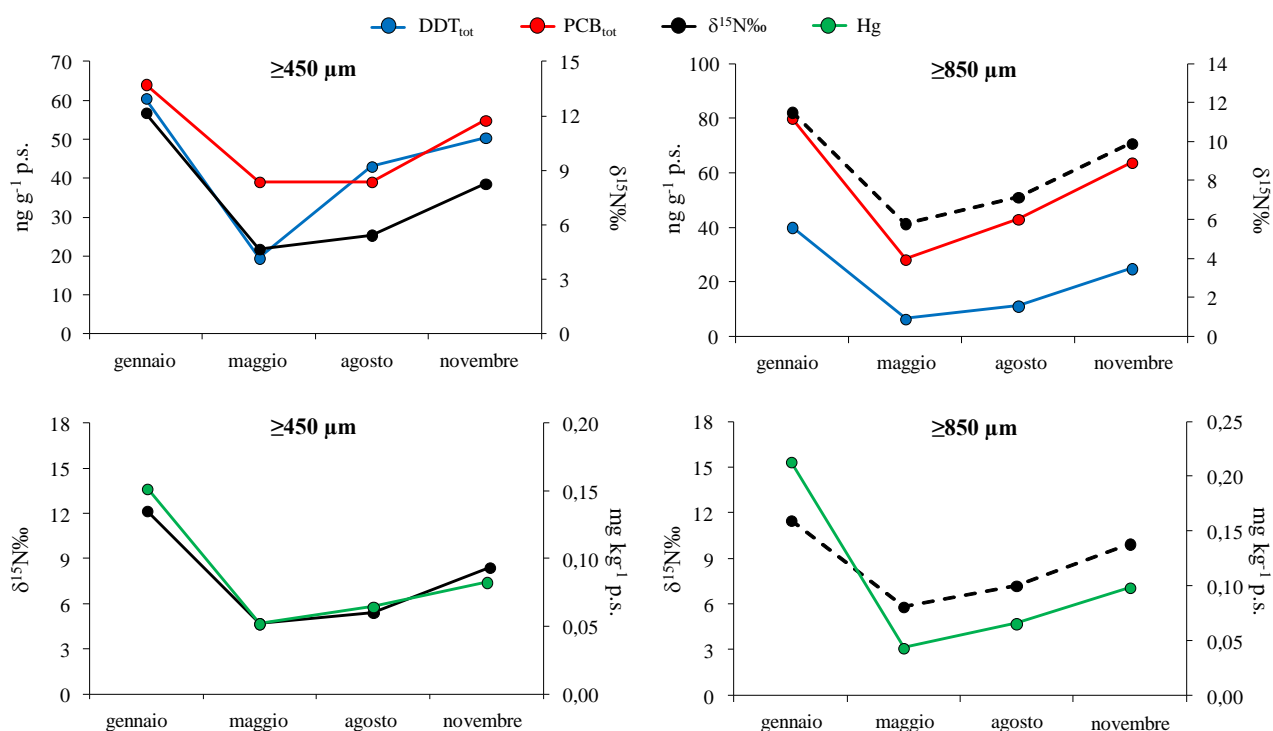


Fig. 2.12. Variazione del contenuto isotopico di $\delta^{15}\text{N}$ e delle concentrazioni totali degli inquinanti analizzati (DDT, PCB e Hg) nelle due frazioni dimensionali dello zooplancton nel corso del 2020.

Analisi del mercurio

Gli organismi campionati con cadenza stagionale nella stazione di Ghiffa, distinti secondo due classi dimensionali ($\geq 450 \mu\text{m}$ e $\geq 850 \mu\text{m}$), sono stati liofilizzati a freddo e omogenizzati mediante micromulino a biglie. L'analisi del contenuto di mercurio totale è stata effettuata mediante analizzatore di mercurio DMA80 (*Automated Mercury Analyzer*, FKV, Bergamo). L'accuratezza è stata verificata tramite analisi del materiale certificato BCR-CRM278 *Mussel tissue* dell'*Institute for Reference Materials and Measurements*, ottenendo un recupero dell'83%. Ogni campione è stato analizzato in doppio e il coefficiente di variazione percentuale è risultato $\leq 5\%$.

Come già osservato negli anni precedenti, le concentrazioni più elevate si osservano nelle stagioni autunnali e invernali (Fig. 2.13). Il valore massimo è stato di $0,118 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.s.}$, ottenuto sulla frazione $\geq 450 \mu\text{m}$ in inverno, leggermente inferiore al dato corrispondente del 2019 ($0,152 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.s.}$) (CIPAIS, 2020). Manca tuttavia il dato invernale sulla frazione $\geq 850 \mu\text{m}$, che negli anni precedenti è risultato generalmente il più elevato. Le due classi dimensionali mostrano valori paragonabili.

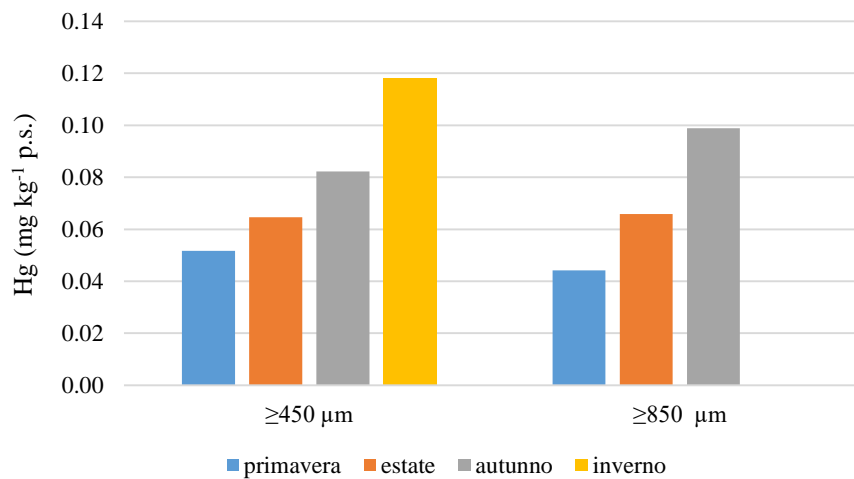


Fig. 2.13. Concentrazioni di mercurio totale riscontrate nello zooplancton (frazioni dimensionali $\geq 450 \mu\text{m}$ e $\geq 850 \mu\text{m}$) campionato nella stazione di Ghiffa nel 2020 in diverse stagioni.

3. BIOMONITORAGGIO CON MOLLUSCHI BIVALVI

Andrea Binelli, Camilla Della Torre, Università degli Studi di Milano

Laura Marziali, Lucia Valsecchi, Davide Silvestri, CNR-IRSA Brugherio (MB)

Campionamento e determinazione analitica:

Il prelievo dei bivalvi è avvenuto nel mese di maggio 2020, corrispondente al periodo pre-riproduttivo, come indicato dalla percentuale lipidica su peso secco sempre superiore al 16% (Tab. 3.1). Sono stati selezionati unicamente gli esemplari di *D. polymorpha* di dimensioni superiori a 1 cm, poiché questa lunghezza corrisponde ad animali di almeno un anno d'età che hanno raggiunto l'equilibrio tra i composti bioaccumulati e la matrice acquosa.

Le otto diverse stazioni di campionamento, indicate nella figura 1 con le relative coordinate in gradi decimali, sono state scelte per coprire il più uniformemente possibile il perimetro del lago, con particolare riguardo alla zona prossima al Bacino Borromeo, ritenuta l'area a maggiore rischio ambientale per i DDx.

Area settentrionale: **Brissago** (lat.= 46,086°; long.= 8,691°)

Area centrale: **Pallanza** (lat.= 45,925°; long.= 8,566°), **Luino** (lat.= 45,998°; long.= 8,733°), **Laveno** (lat.= 45,908°; long.= 8,617°)

Bacino di Pallanza: **Baveno** (lat.= 45,917°; long.= 8,499°), **Suna** (lat.= 45,934°; long.= 8,527°)

Area meridionale: **Brebbia** (lat.= 45,860°; long.= 8,607°), **Ranco** (lat.= 45,790°; long.= 8,566°)



Figura 3.1 Area di studio e siti di campionamento degli esemplari di *D. polymorpha*.

I bivalvi sono stati separati dalle rocce alle quali erano adesi, lavati con acqua di lago, avvolti in fogli di alluminio e trasferiti in laboratorio, all'interno di borse refrigerate, dove sono stati posti in congelatore a -20 °C fino al momento delle analisi.

I composti prioritari analizzati per ciascun campione sono stati: il p,p'-DDT e i cinque rispettivi composti omologhi, 14 policlorobifenili (PCB), 12 *dioxin-like* PCB, 18 idrocarburi policiclici aromatici (IPA) e 14 PBDE (polibromodifenileteri), per un totale di 64 composti analizzati per ciascun sito di campionamento.

Il campione è stato pesato, liofilizzato ed estratto mediante opportuni solventi per ottenere la frazione lipidica contenente gli analiti selezionati. Dopo una digestione acida e un'opportuna purificazione su colonna cromatografica multistrato, si è proceduto all'analisi gas-cromatografica mediante spettrometria di massa (GC-MS/MS). L'analisi dei campioni è stata intervallata dall'analisi di campioni di bianco (uno ogni quattro campioni). Sia nei campioni sia nei bianchi è stato iniettato, prima dell'estrazione lipidica, uno standard interno deuterato a concentrazione nota, il DDE D8 (p,p'-DDE D8); tutti i campioni hanno mostrato un recupero superiore all'80%. I limiti di rilevabilità (LOD) e di quantificazione (LOQ) sono stati stimati in base al rapporto segnale/rumore (3:1 e 10:1), per ogni composto analizzato:

- 0,05 ng g⁻¹ p.s. e 0,35 ng g⁻¹ p.s per il p,p'-DDT e relativi composti omologhi;
- 0,15 ng g⁻¹ p.s. e 0,35 ng g⁻¹ p.s. per i congeneri di PCB e i PBDE;
- 0,1 ng g⁻¹ p.s. e 0,25 ng g⁻¹ p.s. per gli IPA.

Parametri morfo-fisiologici degli esemplari utilizzati per il monitoraggio

Per quanto riguarda la percentuale lipidica (Tab. 1), espressa sul peso secco, i valori rilevati per *D. polymorpha* sono compresi tra il 16,5% degli esemplari di Baveno e il 19,9% di quelli prelevati a Laveno, assolutamente comparabili ai valori rilevati nel 2019 (CIP AIS, 2020). Tutti i risultati sono stati normalizzati sulla frazione lipidica, così da consentire un confronto sia tra i diversi siti di campionamento, sia con i risultati degli anni precedenti, escludendo la variabile determinata dalla differenza di quantità di lipidi, comparto in cui i contaminanti lipofili si accumulano. E', invece, stato utilizzato il valore dei singoli analiti espresso su peso fresco per il confronto con lo standard di qualità ambientale per il biota (SQA_{biota}). La tabella 1 mette in evidenza come il rapporto tra peso fresco e peso secco sia variato tra 7,9% per il pool degli esemplari di Laveno e 12,1% per Brissago, la stazione di prelievo posta più a nord.

Tab. 3.1 Parametri morfo-fisiologici degli esemplari di *D. polymorpha* campionati a maggio 2020.

<i>Stazione di campionamento</i>	<i>Lunghezza media degli esemplari (cm ± d.s.)</i>	<i>Peso lipidico medio (g)</i>	<i>Frazione lipidica media (% su peso secco)</i>	<i>Rapporto peso fresco/peso secco</i>
BAVENO	1,7 ± 0,2	0,235	16,5	12,0
BREBBIA	1,8 ± 0,3	0,252	17,8	8,9
BRISSAGO	1,8 ± 0,3	0,254	17,4	12,1
LAVENO	1,7 ± 0,3	0,296	19,9	7,9
LUINO	1,8 ± 0,3	0,195	16,8	8,1
RANCO	1,8 ± 0,3	0,252	17,3	9,9
SUNA	1,7 ± 0,2	0,250	17,1	9,2
PALLANZA	1,6 ± 0,2	0,219	18,7	10,7

Contaminazione da DDT e omologhi

Le concentrazioni medie della somma del p,p'-DDT e dei suoi omologhi (DDX), normalizzate sulla frazione lipidica, sono riportate in figura 3.2. A differenza degli anni precedenti, le concentrazioni medie più elevate non sono state rilevate nel Bacino Borromeo (CIPAIS, 2020), che presenta nel 2020 una concentrazione media di 369 ng g⁻¹ lipidi, bensì nella zona meridionale, dove la media delle due stazioni di Brebbia e Ranco ha raggiunto i 440 ng g⁻¹ lipidi. Come per gli anni scorsi, invece, viene confermata una contaminazione minore sia nella zona più settentrionale, con una concentrazione di DDX totali pari a 137 ng g⁻¹ lipidi e la zona centrale (Luino, Pallanza e Laveno) con un valore medio equivalente (147 ng g⁻¹ lipidi).

Entrando più nel dettaglio, il sito che ha mostrato la contaminazione maggiore è stato individuato in Ranco (597 ng g⁻¹ lipidi), seguito da Suna (492 ng g⁻¹ lipidi) e Brebbia (282 ng g⁻¹ lipidi), mentre Baveno si colloca sorprendentemente solo al quarto posto come valore di DDX totali (246 ng g⁻¹ lipidi). Le altre quattro stazioni di prelievo si collocano tra i 115 ng g⁻¹ lipidi misurati a Pallanza e i 185 ng g⁻¹ lipidi di Luino (Fig. 2).

La figura 3.3 mostra la percentuale media dei diversi DDX misurati nelle otto stazioni di campionamento: com'è possibile osservare, il composto parentale (p,p'-DDT) sfiora una percentuale media del 20%, più alta di 7 punti percentuali rispetto al dato 2019 (CIPAIS, 2020). La percentuale media del p,p'-DDD, che nell'anno precedente aveva raggiunto il 35% dei DDX totali, cala leggermente nel 2020 (circa 29%), come d'altra parte anche il suo isomero o,p'-DDD, passando dal

23% nel 2019 al 18% nel 2020. A fronte di questo leggero calo dei due DDD, si è assistito, invece, al leggero aumento del p,p'-DDE (21% nel 2019; 26% nel 2020), mentre l'isomero o,p'-DDE (3% nel 2019; circa il 2% nel 2020) rimane pressoché costante.

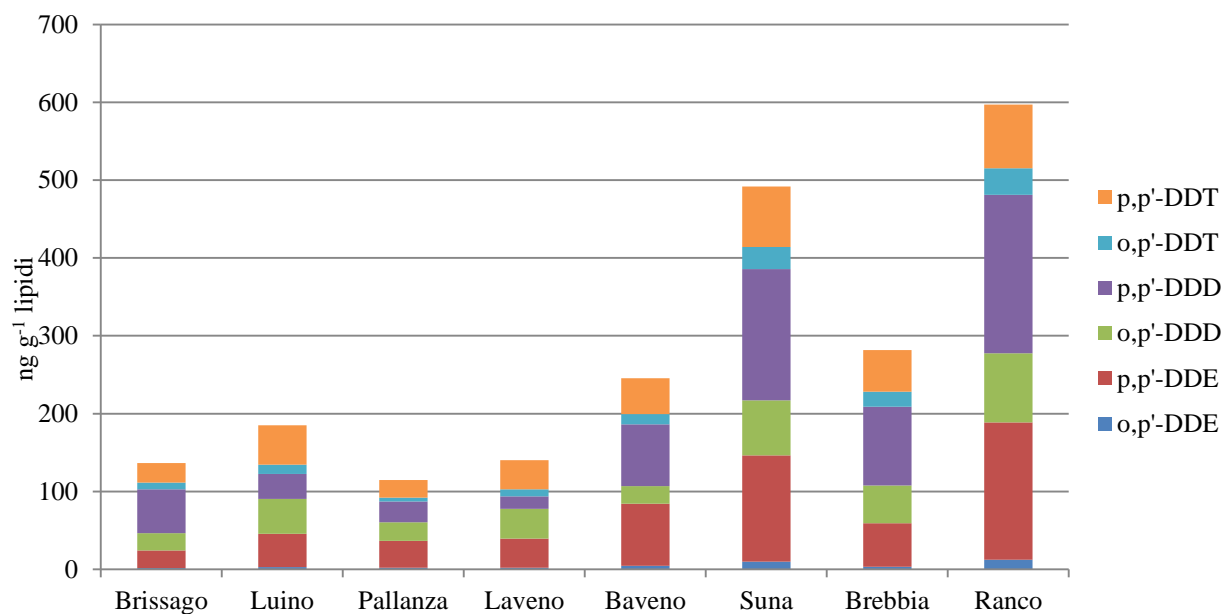


Figura 3.2 Concentrazione dei DDX totali misurata nelle otto stazioni di campionamento nel maggio 2020, con i rispettivi valori isomerici.

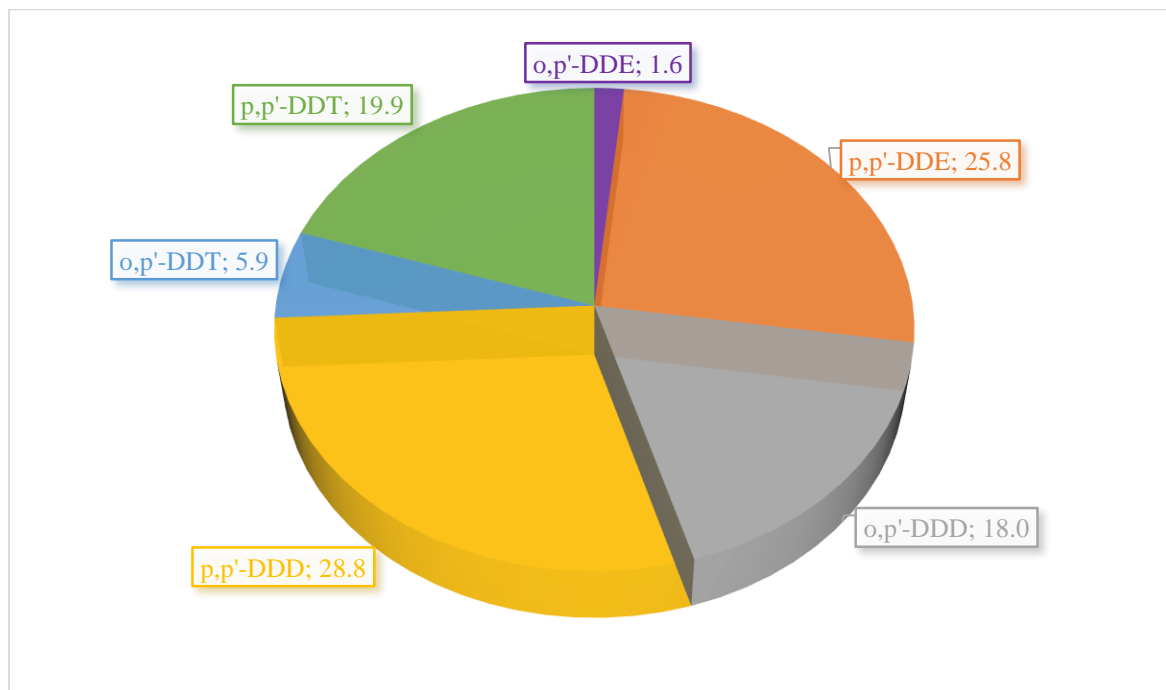


Figura 3.3 Percentuale media dei DDX misurati nelle otto stazioni di campionamento nel 2020.

Per ogni stazione di campionamento sono stati calcolati i rapporti isomerici p,p'-DDT/p,p'-DDE e p,p'-DDE/p,p'-DDD (Tab. 3.2). Il primo è utilizzato sia per ricavare informazioni sulle trasformazioni del composto parentale, che per valutare se la contaminazione da DDT è pregressa o recente. Infatti, da questo rapporto è possibile ottenere una datazione approssimativa dell'inquinamento: valori del rapporto superiori a 0,33 indicano una contaminazione recente, in caso contrario è considerata pregressa. Il secondo rapporto valuta se la degradazione del p,p'-DDT avviene in condizioni aerobiche o anaerobiche: se il valore del rapporto è <1, la degradazione anaerobica prevale su quella aerobica.

Tutti i valori del rapporto p,p'-DDT/p,p'-DDE sono risultati al di sopra del valore-limite di 0,33, indicando come il composto parentale continui ad arrivare a lago in concentrazioni non trascurabili. È da sottolineare che tali rapporti sono tendenzialmente più elevati rispetto a quelli osservati nel 2019 (CIPAIS, 2020), nonostante le concentrazioni dei DDx totali sia decisamente più bassa in quasi tutte le stazioni, ad eccezione di Ranco (Fig. 4A).

Per quanto riguarda il rapporto p,p'-DDE/p,p'-DDD, la situazione è più eterogenea, in quanto le stazioni di Luino, Pallanza, Laveno e Ranco hanno mostrato valori superiori all'unità, indicando come la trasformazione del p,p'-DDT sia avvenuto per via aerobica, come normalmente dovrebbe realizzarsi. Al contrario, negli altri quattro siti di prelievo la sua trasformazione sembra essere più legata a un trasporto di materiale sedimentario sottoposto a degradazione anaerobica. Poiché nel 2019 tutte le stazioni avevano mostrato valori di tale rapporto più bassi dell'unità, questa situazione più eterogenea osservata nel 2020 potrebbe indicare come in alcuni punti del Verbano esista ancora materiale sedimentario anaerobico contaminato non completamente degradato.

Tabella 3.2 Rapporti isomerici per la valutazione dello stato di contaminazione del Verbano calcolati per le otto diverse stazioni nel 2020.

	Brissago	Luino	Pallanza	Laveno	Baveno	Suna	Brebbia	Ranco
p,p'-DDT/p,p'-DDE	1.10	1.19	0.65	0.94	0.57	0.96	0.46	1.00
p,p'-DDE/p,p'-DDD	0.40	1.33	1.28	1.66	0.81	0.55	0.87	2.34

La figura 3.4 mostra il confronto dei dati ottenuti nel 2020 con quelli degli otto anni precedenti. Nell'ultimo triennio si nota un deciso calo dei DDx totali in tutte le stazioni, ad eccezione di Ranco, che si mantiene sugli stessi livelli registrati nel 2019. Quindi, il forte incremento nelle concentrazioni osservato nel 2019 e spiegato con le abbondanti piogge relative al periodo ottobre-novembre 2018 (CIPAIS, 2020) sembra essersi arrestato nel 2020, con il ritorno ai livelli misurati nel 2018.

Rispetto ai 7 anni rappresentati in figura, possiamo notare un trend in diminuzione in molte stazioni di campionamento, con alcuni picchi, come ad esempio nel 2015 e 2017, legati a condizioni meteorologiche estreme avvenute nel bacino del Verbano i mesi precedenti il campionamento. I valori dei DDx misurati nel 2020 sono, come vediamo, tra i più bassi riscontrati negli otto anni della serie storica mostrata per quasi tutte le stazioni di prelievo, ad eccezione di Suna e Ranco.

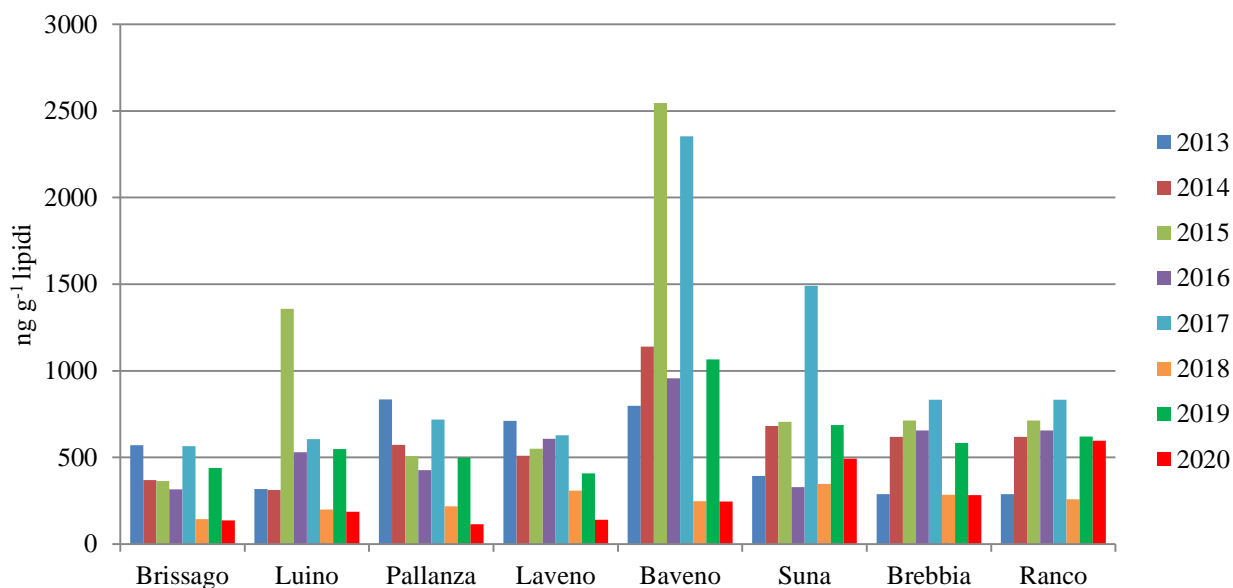


Figura 3.4 Andamento della contaminazione da DDX misurata nel periodo 2013-2020 nel Verbano.

Tale diminuzione viene ulteriormente confermata dalla serie storica che abbiamo a disposizione per i dati relativi ai DDX misurati nel corso di ben 24 anni negli esemplari di *D. polymorpha* a partire dal 1996 nelle due stazioni “storiche” di Baveno e Pallanza (Fig. 3.5), che mostra un lento, ma costante decremento della concentrazione di DDX sia nel Bacino Borromeo che poco al di fuori della zona più contaminata, indicato dalle due linee di tendenza.

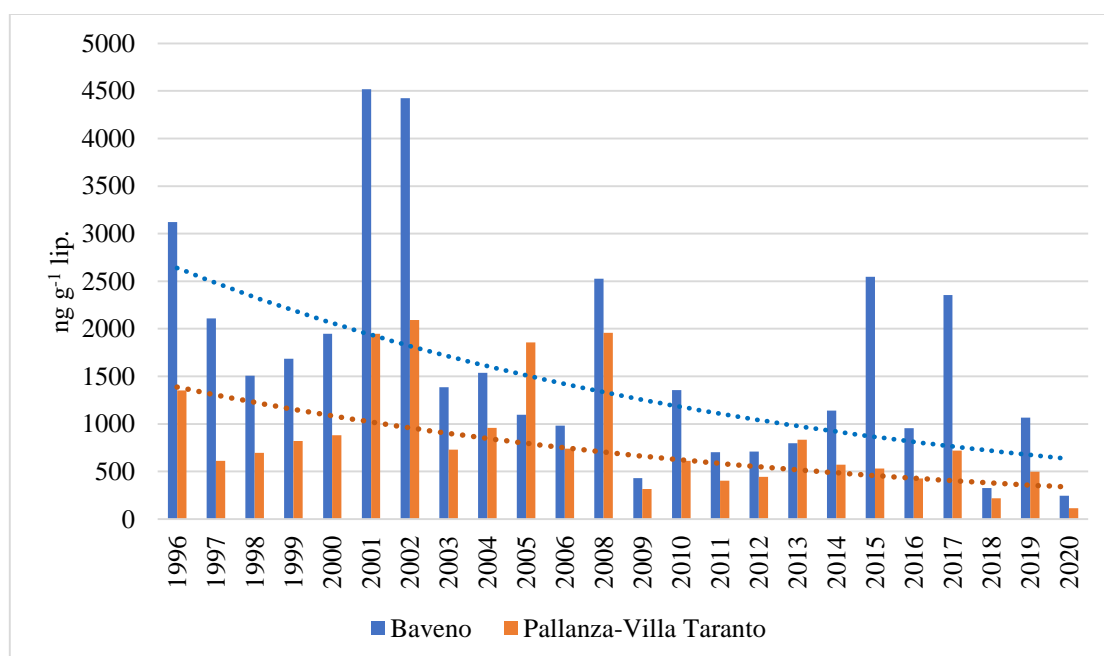


Figura 3.5 Trend pluriennale della concentrazione dei DDX nelle due stazioni di prelievo di Baveno e Pallanza. Le linee tratteggiate indicano le linee di tendenza della contaminazione.

Utilizzando i dati normalizzati sul peso fresco, è stato possibile anche confrontare i livelli dei DDX con gli SQA_{biota} imposti dalla normativa italiana per il monitoraggio degli ecosistemi acquatici

(Decreto Legislativo n. 172/2015). La figura 3.6 indica come i livelli misurati nel 2020 siano in tutte le stazioni ben al di sotto del relativo SQA_{biota} per i DDX totali, pari a $100 \text{ ng g}^{-1} \text{ p.f.}$

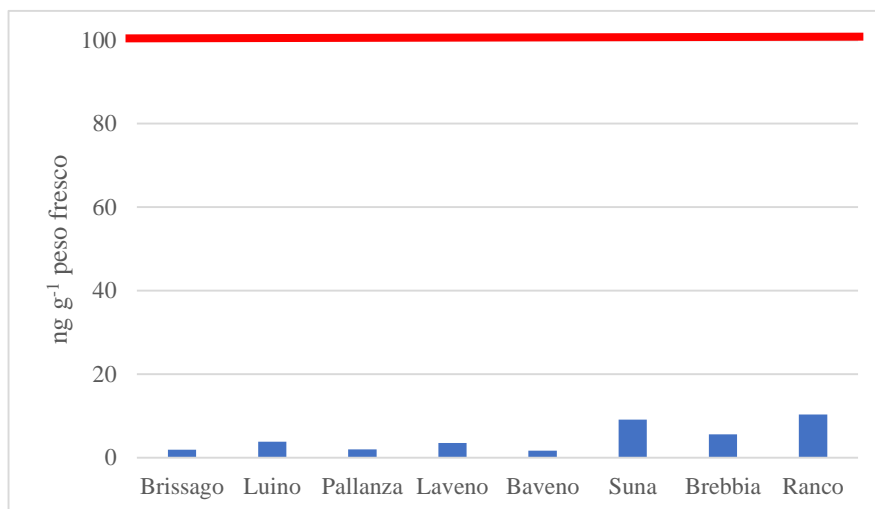


Figura 3.6 Concentrazione totale dei DDX in peso fresco per le otto stazioni.
In rosso: standard di qualità ambientale per il biota (SQA_{biota}).

Contaminazione da PCB

Abbiamo analizzato i 13 congeneri che rappresentano più del 90% delle miscele commerciali utilizzate in Italia (Arochlor 1260 e 1254) prima che ne fossero vietati la produzione e l'utilizzo. L'andamento della contaminazione da PCB osservata nelle otto diverse stazioni è piuttosto particolare e differente rispetto ai dati 2019, anno in cui avevamo rilevato due picchi di contaminazione a Baveno e soprattutto Brebbia, con valori di PCB totali superiori a 1300 ng g⁻¹ lipidi e 2100 ng g⁻¹ lipidi, rispettivamente (CIP AIS, 2020). Al contrario, nel 2020 abbiamo rilevato come tali alti livelli abbiano subito un netto decremento, mentre sorprendentemente è stato ottenuto un nuovo picco di contaminazione nella stazione di prelievo di Brissago, dove abbiamo sfiorato i 1000 ng g⁻¹ lipidi (Fig. 3.7). Un'altra differenza osservata è legata al fatto che, mentre il *pattern* di contaminazione dei due picchi 2019 era completamente differente rispetto a quello delle altre sei stazioni di campionamento, quello osservato a Brissago nel 2020 è perfettamente sovrapponibile agli altri siti, dal punto di vista della percentuale dei congeneri misurati.

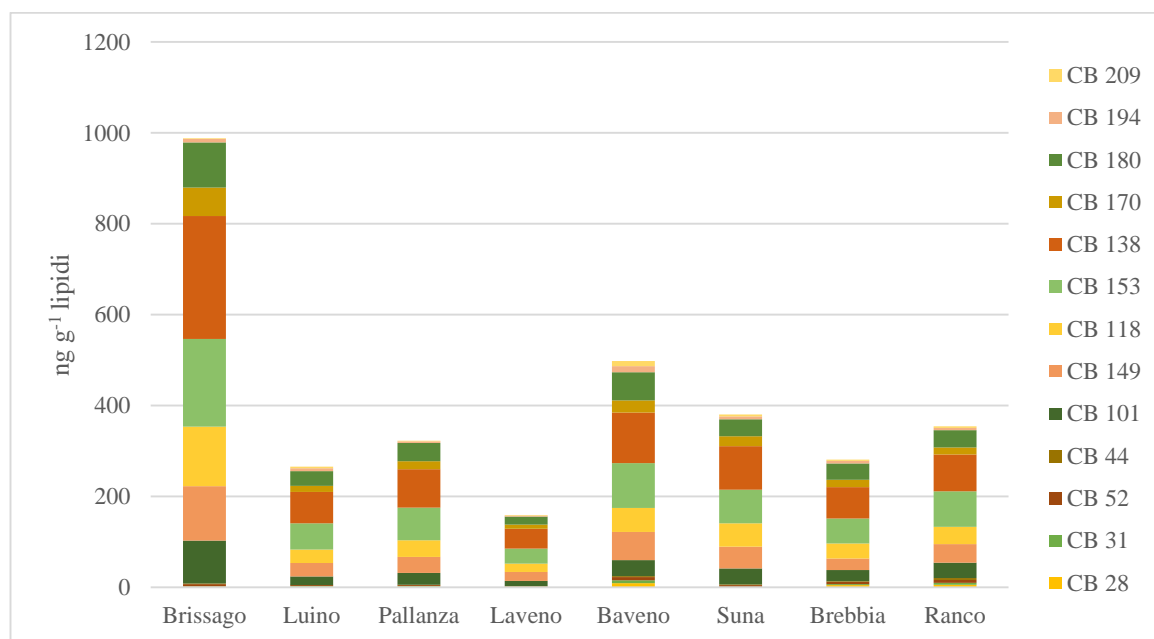


Figura 3.7 Concentrazione dei PCB totali misurata nelle otto stazioni di campionamento nel 2020, con i relativi rapporti tra congeneri.

La figura 3.8 conferma quanto detto sopra, in quanto il confronto con gli anni precedenti evidenzia chiaramente un ritorno dei livelli di contaminazione da PCB ai valori registrati nel 2018 nei siti di Baveno e Brebbia, mentre si evidenzia l'aumento dei PCB totali a Brissago, che segue comunque un precedente aumento notato tra il 2018 e il 2019, anche se decisamente più lieve di quello registrato nell'ultimo anno.

I picchi osservati nell'ultimo biennio rappresentano una situazione nuova per i PCB, in quanto normalmente le concentrazioni di questi inquinanti sono sempre state molto costanti in tutte e otto le stazioni di campionamento, come mostrato dalla figura 3. I livelli di PCB totali registrati a Baveno e Brebbia nel 2019 e a Brissago nel 2020 rappresentano una vistosa anomalia, legata probabilmente a

sorgenti puntiformi, suggerendo di tenere monitorata la situazione per questa classe di contaminanti nei prossimi anni.

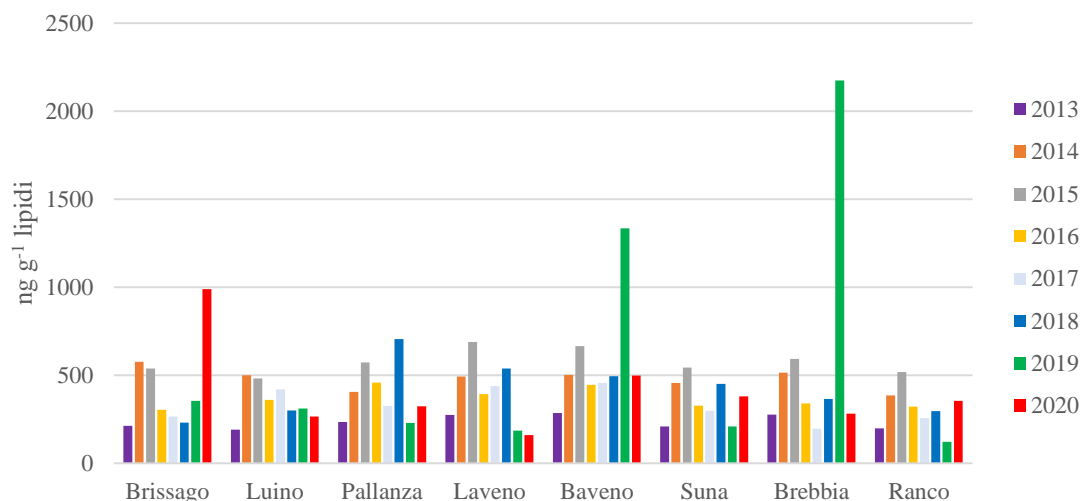


Figura 3.8 Andamento della contaminazione da PCB misurata nel triennio 2018-2020 (A) e nel periodo 2013-2020 (B) nel Verbano.

Il pattern medio legato alle diverse classi di clorurazione presenta anch'esso delle differenze rispetto ai dati 2019, in quanto si è osservato un aumento tendenziale delle classi degli epta- e otta-PCB. I primi sono, infatti, passati da un valore medio delle otto stazioni pari al 22% (CIPAIS, 2020) al 32%, mentre gli otta-PCB sono aumentati del 5% (Fig. 3.9). Solamente il PCB-209, l'unico deca-PCB, ha mostrato un evidente calo, passando da un valore medio del 15% a solamente il 3%. Le altre classi di PCB sono, invece, risultate perfettamente confrontabili tra i due anni.

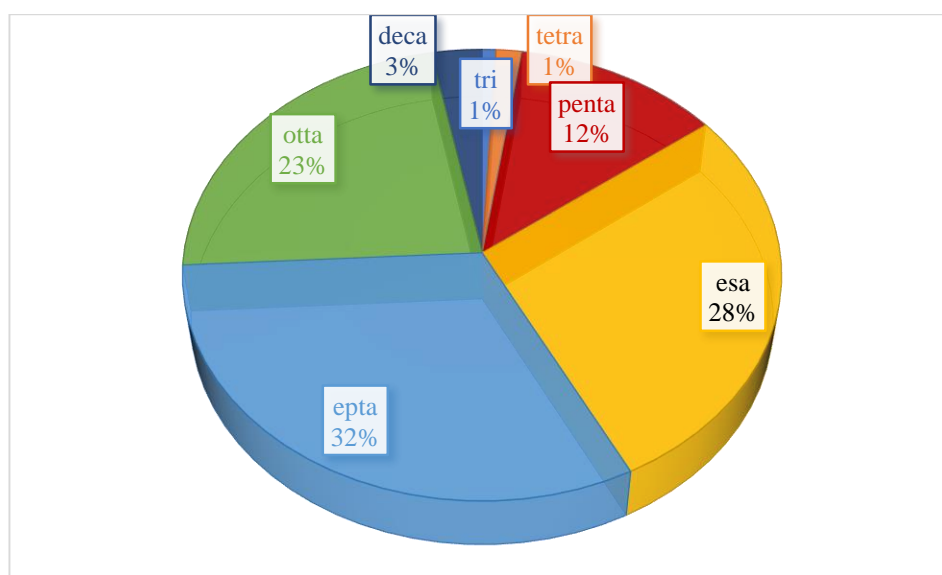


Figura 3.9 Percentuale media delle diverse classi di clorurazione di PCB misurati nelle otto stazioni di campionamento nel maggio 2020.

Anche l'andamento dei *dioxin like*-PCB (d.l. PCB) conferma i dati ottenuti per i PCB indicatori, descritti precedentemente. I livelli osservati a Baveno e Brebbia nel 2020 (Fig. 3.10) sono diminuiti notevolmente rispetto ai dati 2019, mentre sono aumentati a Brissago (204,6 ng g⁻¹ lipidi; Fig. 9). La concentrazione di d.l. PCB più bassa è stata misurata a Laveno (32,9 ng g⁻¹ lipidi), mentre le altre stazioni presentano valori compresi tra 46,3 ng g⁻¹ lipidi (Luino) e 95,9 ng g⁻¹ lipidi (Suna).

Entrando nel dettaglio del *pattern* di contaminazione, il d.l. PCB più rappresentato in tutti i siti è stato il CB-114, con un valore medio del 54% (52% a Brebbia e 55,4 a Laveno), seguito dal CB-123 che ha raggiunto una percentuale media pari al 25% (23,6% a Luino e 25,5 a Pallanza), confermando il *pattern* dei dati 2019.

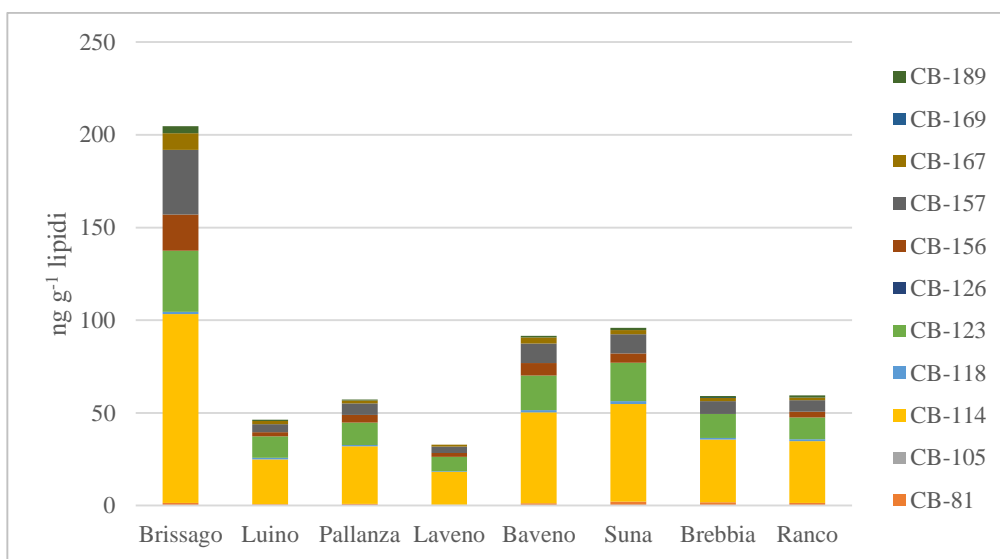


Figura 3.10 Concentrazione media dei diversi congeneri di *dioxin like*-PCB misurati nelle otto stazioni di campionamento nel 2020.

Nonostante l'aumento osservato nei livelli dei d.l. PCB a Brissago, la figura 3.11a mostra chiaramente come le concentrazioni siano calate in tutti i siti, soprattutto in confronto ai preoccupanti valori osservati nel 2018 (CIP AIS 2019). Detto ciò, il rapporto tra PCB indicatori e d.l. PCB è tornato purtroppo a salire, in quanto nel 2020 abbiamo ottenuto lo stesso tipo di rapporto del 2018, con il 74% dei PCB non *dioxin-like* e ben il 26% dei d.l. PCB (Fig. 3.11b), in controtendenza rispetto al 2019, quando la percentuale dei d.l. PCB era scesa al 13% (CIP AIS, 2020).

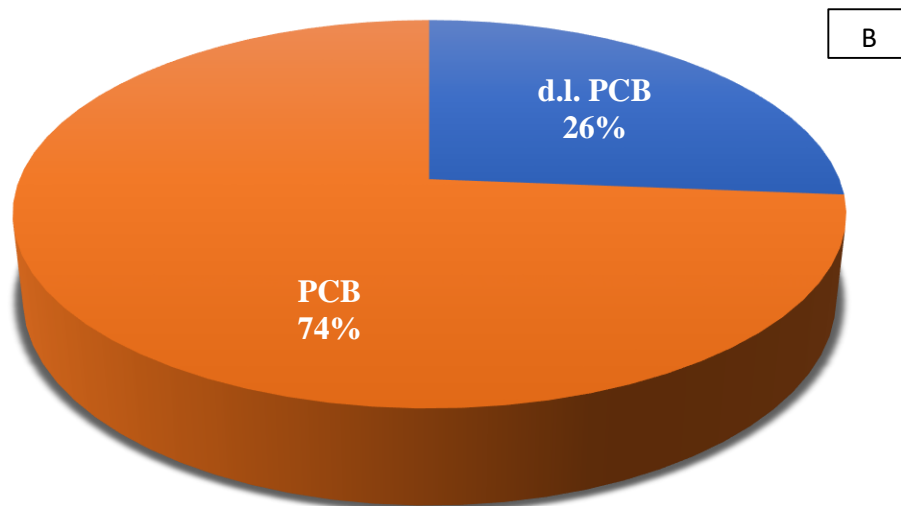
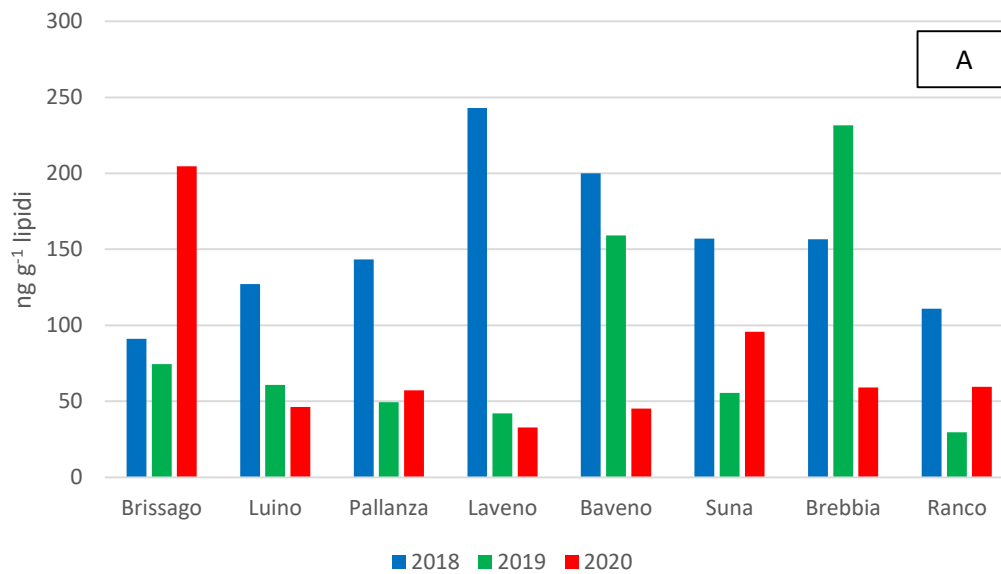


Figura 3.11 confronto triennale dei livelli di *dioxin like*-PCB misurati nelle otto stazioni di campionamento nel 2020 (A) e percentuali medie relative ai PCB indicatori e i d.l. PCB (B).

Le Figure 3.12 e 3.13 presentano le concentrazioni di PCB e d.l. PCB, espresse su peso fresco, per le otto stazioni campionate confrontate con i rispettivi SQA_{biota} . La normativa italiana (D.L. 172/2015), riprendendo il Regolamento UE 1259/2011, prevede che la somma delle concentrazioni dei PCB-28, 52, 101, 138, 153, 180 ritenuti i cosiddetti PCB indicatori, non superi i $125 \text{ ng g}^{-1} \text{ p.f.}$ mentre per i *dioxin like*-PCB lo standard è basato sul TEQ (*Toxicity Equivalent Quotient*) e ha valore di $6,5 \text{ pg TEQ g}^{-1}$. Come mostrano i grafici, entrambe le classi di contaminanti sono ben al di sotto delle rispettive soglie.

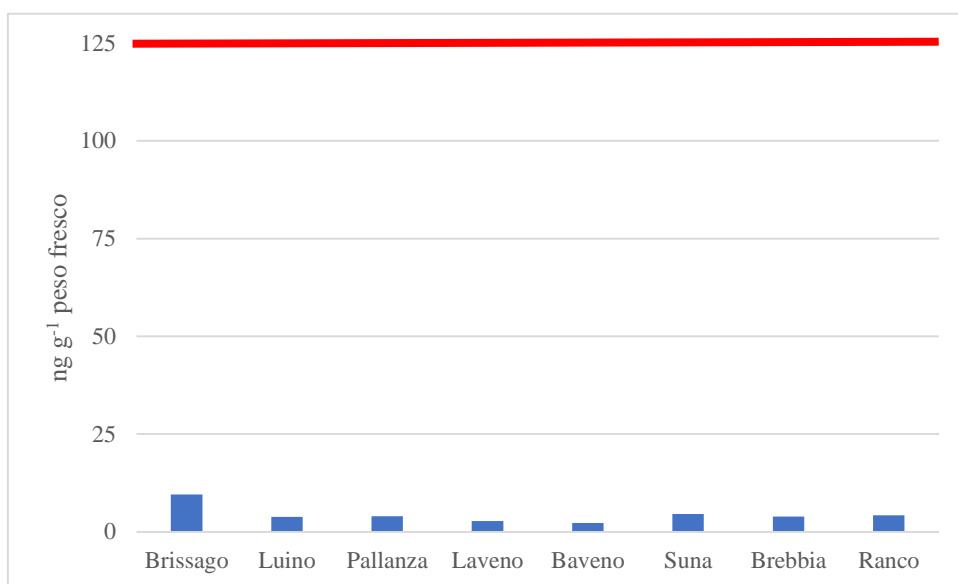


Figura 3.12 Concentrazione totale dei PCB indicatori (CB 28, 52, 101, 138, 153, 180) per le otto stazioni. In rosso: standard di qualità ambientale per il biota (SQA_{biota}).

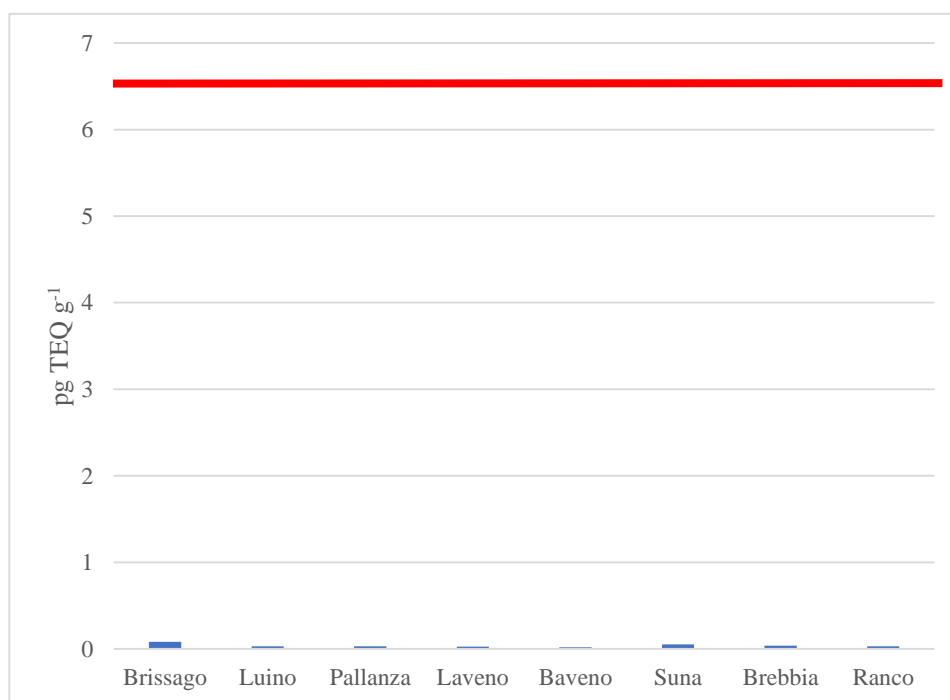


Figura 3.13 Valori dei TEQ per i *dioxin like*-PCB (pg TEQ g^{-1}) per le otto stazioni. In rosso: standard di qualità ambientale per il biota (SQA_{biota}).

Contaminazione da IPA

Anche nel 2020 la contaminazione da idrocarburi policiclici aromatici è risultata molto eterogenea, come già osservato nel 2019, ma con andamenti piuttosto differenti tra i due anni. Innanzitutto, i livelli 2020 sono risultati inferiori ai dati 2019 in tutte le stazioni, in quanto il valore massimo è stato rilevato a Pallanza con circa 830 ng g⁻¹ lipidi (Fig. 13), mentre l'anno scorso la concentrazione più elevata era stata ottenuta per Brebbia, con oltre 2600 ng g⁻¹ lipidi (CIPAIS, 2020).

Le quattro stazioni posti sulla sponda occidentale del Verbano hanno presentano i livelli più elevati, dai già citati 830 ng g⁻¹ lipidi fino al valore minimo di 191 ng g⁻¹ lipidi rilevato a Suna. I siti della sponda lombarda hanno mostrato, invece, un minimo pari a 59 ng g⁻¹ lipidi a Laveno e un massimo di 108 ng g⁻¹ lipidi misurato a Brebbia, stazione che nel 2018 e 2019 era risultata, invece, la più contaminata in assoluto (CIPAIS, 2019; 2020).

Il confronto tra stazioni evidenzia una concentrazione massima a Pallanza, seguita da Brissago e Baveno, mentre gli altri siti presentano livelli inferiori ai 200 ng g⁻¹ lipidi (Fig. 3.14). Dei 18 diversi IPA analizzati, solamente 11 sono stati rilevati in almeno un sito di campionamento, come d'altra parte osservato negli anni scorsi. In particolare, il naftalene e il 2-metilnaftalene sono stati gli IPA maggiormente rilevati, seguiti dal crisene.

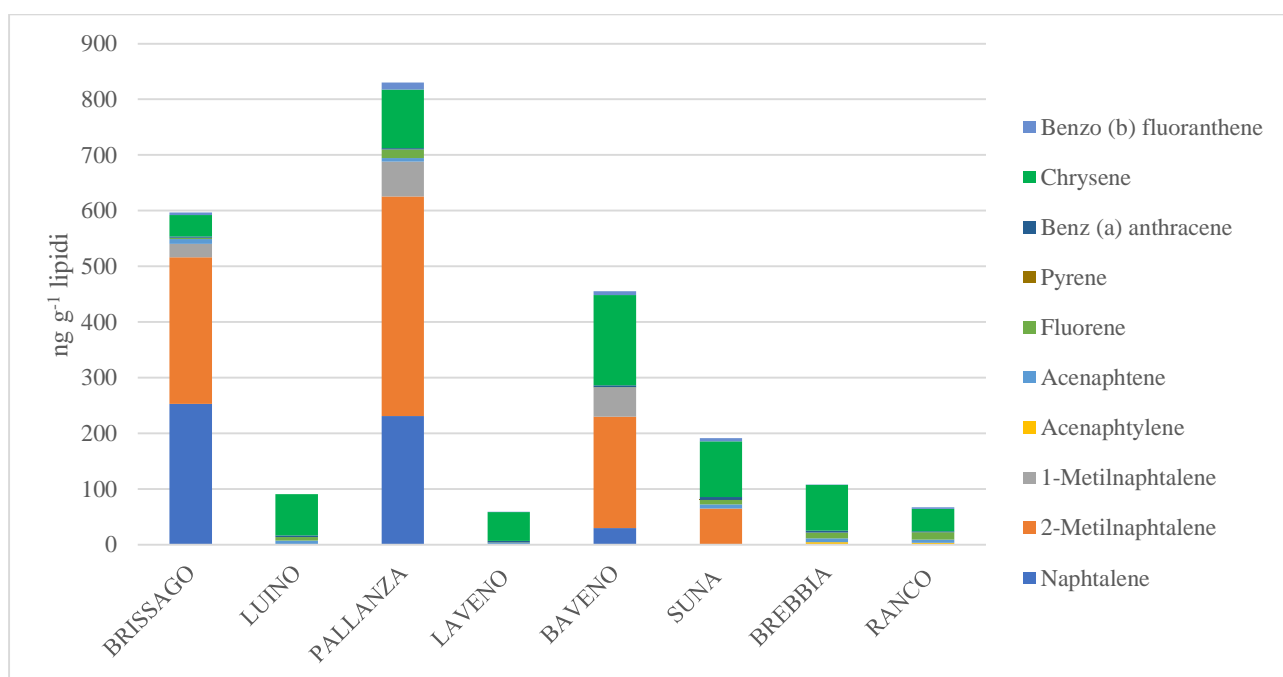


Figura 3.14 Concentrazione degli IPA totali misurata nelle otto stazioni di campionamento nel 2020, con i valori relativi ai diversi composti.

La figura 3.15 conferma la grande variabilità riguardo i livelli degli IPA totali. Tendenzialmente, i valori 2020 sono più simili a quelli monitorati nel 2018, anche se occorre sottolineare come la concentrazione di IPA di Brissago sia la più alta del triennio per questa stazione, come d'altra parte già osservato per i PCB. Ciò induce a considerare una situazione particolare per la zona più settentrionale del Verbano, in quanto i livelli di queste due classi di contaminanti sono contemporaneamente aumentate nel 2020 rispetto al biennio precedente.

I preoccupanti picchi di IPA rilevati in alcune stazioni nel 2019 si sono ridimensionati nel 2020, come già successo tra il 2015 e il 2016 (CIPAIS, 2016; 2017) a testimonianza di eventi puntiformi di contaminazione annuali (Fig. 3.15).

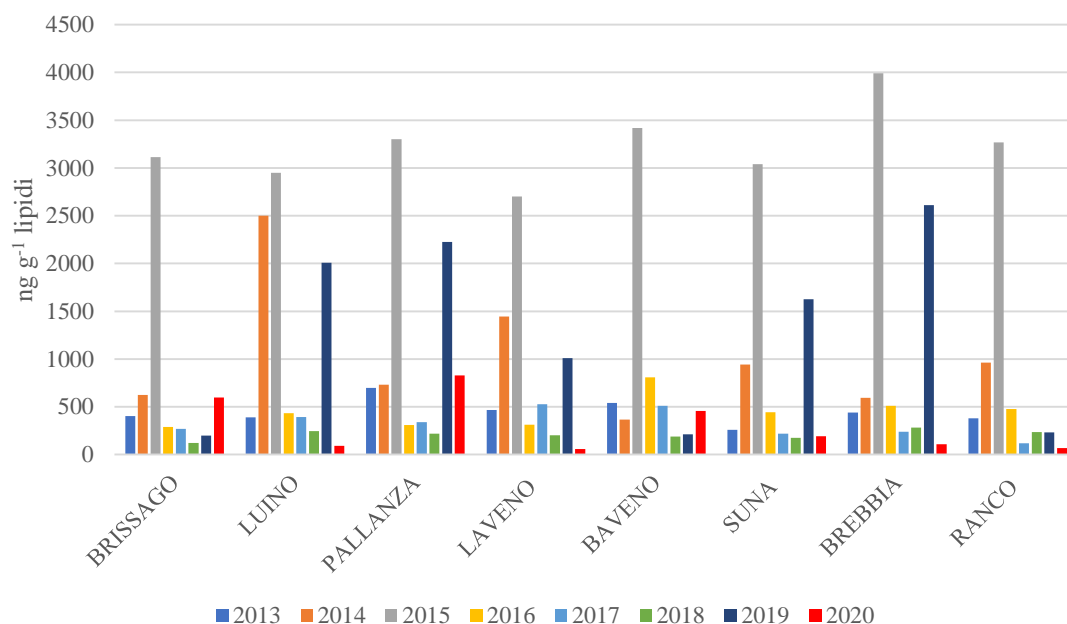


Figura 3.15 Confronto triennale degli IPA totali negli ultimi otto anni misurati nelle otto stazioni di campionamento.

Anche il *pattern* degli IPA è differente rispetto al 2019, in quanto si osserva come gli IPA con meno anelli aromatici condensati (2-3) siano sempre preponderanti con il 70% degli IPA totali (Fig. 3.16), a fronte però di una percentuale 2019 del 96% (CIPAIS, 2020), ma con un valore degli IPA a 4 anelli condensati decisamente superiore all'anno precedente, in quanto nel 2019 rappresentavano solo il 4% dei valori medi delle otto stazioni di prelievo, mentre nel 2020 hanno raggiunto una percentuale media del 28%. Infine, anche se poco rappresentati (2%) sono comparsi gli IPA a 5 anelli aromatici, come nel 2018 (CIPAIS, 2019), ma non rintracciati nel *pattern* di contaminazione 2019 (CIPAIS, 2020).

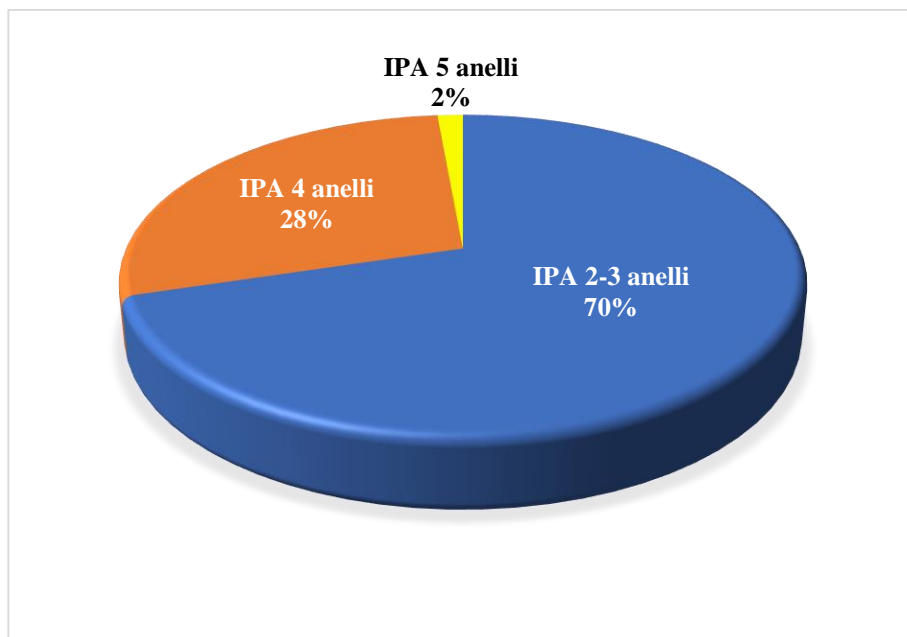


Figura 3.16 Percentuale media dei diversi IPA misurati nelle otto stazioni di campionamento nel 2020.

Per definire l'origine della contaminazione da IPA del Verbano è necessario approfondire i meccanismi di formazione di questi composti. Infatti, è possibile suddividere gli IPA in composti di origine naturale, ossia prodotti da trasformazioni post-deposizione da parte di precursori biogenici, composti di origine pirogenica (formati da combustioni incomplete di materiali organici che danno origine a IPA diversamente condensati) e composti di origine petrogenica, risultanti dallo scarico di petrolio e derivati, che contengono le più alte concentrazioni di IPA alchilati a minor peso molecolare (2 e 3 anelli aromatici). La presenza di composti alchilati a basso peso molecolare indica, dunque, una contaminazione correlata a petrolio e derivati, mentre una prevalenza di IPA ad alto peso molecolare è indicatrice di un'origine pirolitica (Latimer e Zheng, 2003). È bene ricordare che i composti caratterizzati da un elevato numero di anelli aromatici (4-6) sono i più pericolosi per la biocenosi e proprio per questo motivo sono stati classificati dall'US EPA (US *Environmental Protection Agency*) come quelli a maggior rischio cancerogenico (CIP AIS, 2012). Per ogni stazione è stato, quindi, calcolato il rapporto LMW/HMW, tra gli idrocarburi a basso peso molecolare (LMW; *Low Molecular Weight* - naftalene, 2-metilnaftalene, 1-metilnaftalene, acenaftilene, acenaftene, fluorene, fenantrene, antracene, fluorantene, pirene) e quelli ad alto peso molecolare (HMW; *High Molecular Weight* - benzo(α)antracene, crisene, benzo(β)fluorantene, benzo(k)fluorantene, benzo(α)pirene, indeno(1,2,3-cd)pirene, dibenzo(a,h)antracene, benzo(g,h,i)perilene). Valori inferiori all'unità, riconducibili quindi a un'elevata percentuale di IPA ad alto peso molecolare, stanno a indicare una fonte pirogenica dell'inquinamento, mentre valori >1 segnalano un'origine petrogenica (Colombo et al., 1989).

In tabella 3.3 vengono mostrati i rapporti LMW/HMW per le otto stazioni del Verbano. Gli unici siti in cui abbiamo misurato un valore del rapporto superiore all'unità sono stati quelli di Brissago e Pallanza, che hanno tra l'altro presentato le concentrazioni di IPA maggiori, indicando un'origine petrogenica della contaminazione, dovuta a sversamenti diretti d'idrocarburi a lago, che sembrano confermare la presenza di sorgenti puntiformi d'inquinamento. Tutte le altre stazioni hanno, invece, mostrato valori inferiori all'unità, che indicano un inquinamento da IPA legato soprattutto a combustioni incomplete d'idrocarburi.

Tabella 3.3 Rapporti LMW/HMW calcolati in ciascuna delle otto stazioni di campionamento.

	Brissago	Luino	Pallanza	Laveno	Baveno	Suna	Brescia	Ranco
LMW/HMW	12,2	0,2	5,9	0,1	0,4	0,8	0,3	0,5

Il D.L. n. 172/2015, per quanto riguarda la classe degli IPA, determina lo standard di qualità per il biota solamente per il benzo(α)pirene, classificato dalla IARC (International Agency for Research on Cancer) come sicuro cancerogeno (classe 1). Tale D.L. definisce che il benzo(α)pirene può essere considerato marcatore degli altri IPA, imponendo un SQA pari a 5 ng g⁻¹ p.f., livello mai superato nel 2020 in alcuna stazione di campionamento.

Contaminazione da PBDE

La contaminazione da PBDE osservata nel 2020 presenta una situazione piuttosto omogenea in tutti i siti di prelievo, con valori decisamente bassi, ad eccezione di un modesto picco osservato a Baveno, dove sono stati raggiunti i 112 ng g⁻¹ lipidi di PBDE totali (Fig. 3.17). I valori misurati nelle altre sette stazioni sono stati compresi tra i 15 ng g⁻¹ lipidi di Brissago e i 38 ng g⁻¹ lipidi di Brebbia. È opportuno, però, sottolineare che non è stato considerato il BDE-209 in quanto nel 2019 abbiamo rilevato alte concentrazioni di questo congenere nei campioni di “bianco”, la cui origine è tuttora sconosciuta. Dunque, per non sovrastimare i dati del campionamento, anche quest’anno è stato deciso di non utilizzare questo congenere.

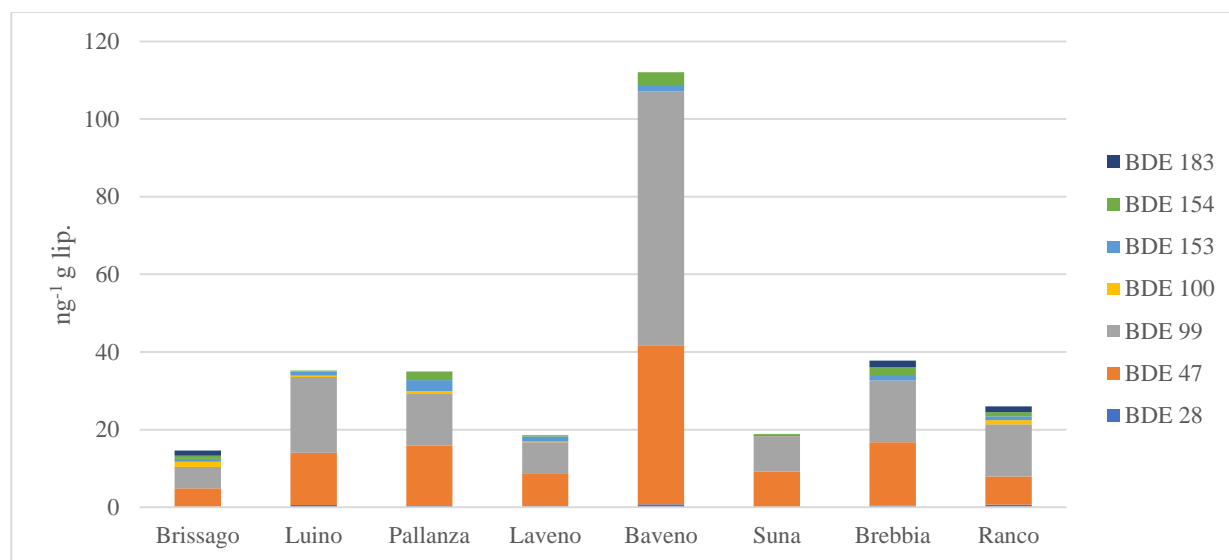


Figura 3.17 Concentrazione dei PBDE totali misurata nelle otto stazioni di campionamento nel mese di maggio 2020.

Come si può notare dalla figura 3.18, i due congeneri maggiormente rilevati sono stati il BDE-99, con una percentuale media del 47%, e il BDE-47 (40%), mentre gli altri cinque congeneri rilevati in almeno una stazione di campionamento hanno mostrato concentrazioni trascurabili, variabili tra l’1% del BDE-28 e il 4% dei BDE-153 e BDE-154. Questo dato è piuttosto differente da quello

ottenuto nel 2019, in quanto la percentuale media del BDE-47 era risultata di ben l'89%, mentre il BDE-99 non superava il 7% (CIPAIS, 2020), come più o meno ottenuto anche nel 2018.

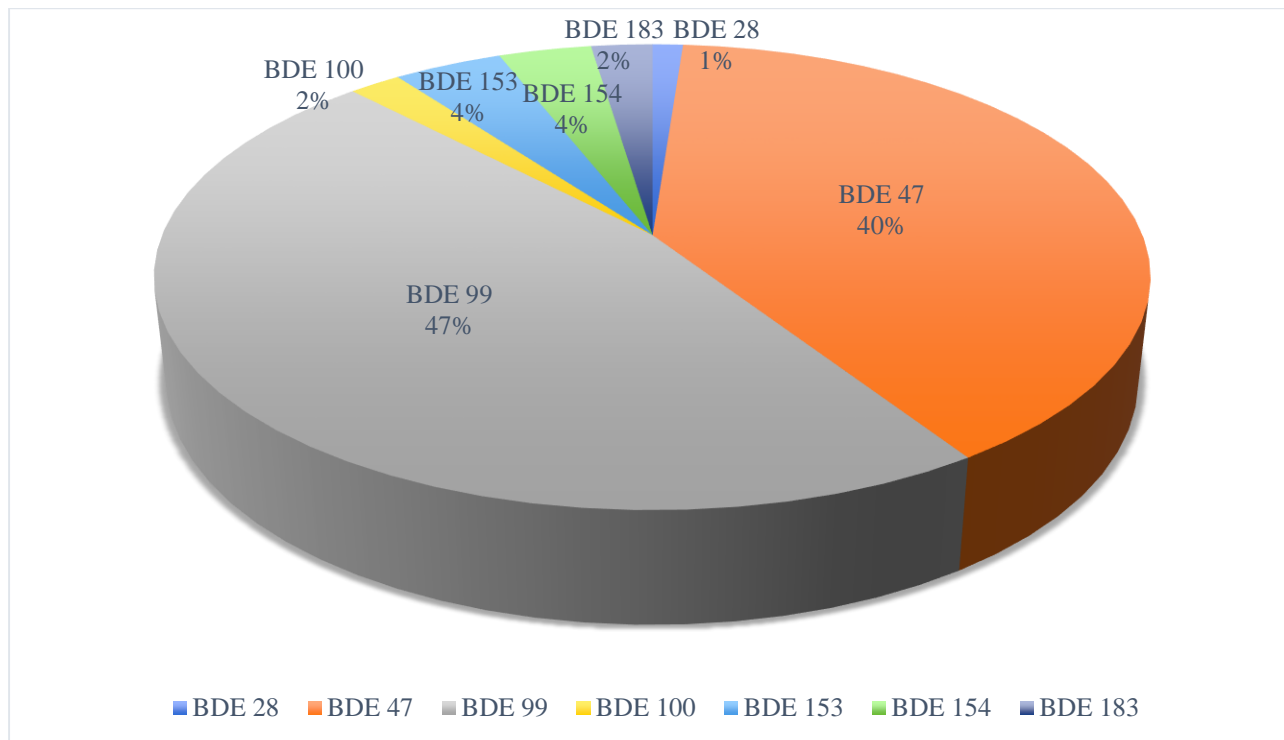


Figura 3.18 Percentuale media dei diversi congeneri di PBDE misurati nelle otto stazioni di campionamento (con l'esclusione del BDE 209).

In figura 3.19 vengono mostrati i confronti tra i livelli dei PBDE totali misurati nell'ultimo triennio. A fronte delle basse concentrazioni rilevate e dell'assenza del BDE-209, i valori 2020 risultano assolutamente sovrapponibili soprattutto a quelli 2018, ad eccezione del livello più alto rilevato a Baveno nel 2020 e non rilevato nel *data-set* 2018.

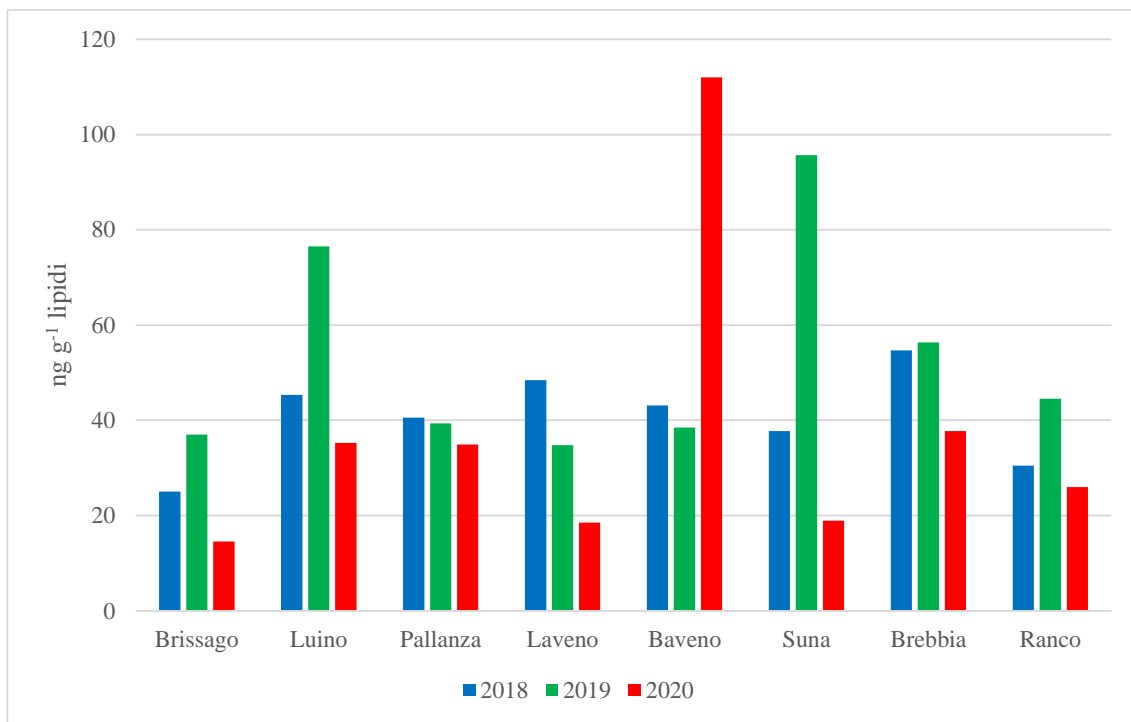


Figura 3.19 Confronto triennale dei PBDE totali.

Per i PBDE, la legge prevede che la somma dei BDE-28, 47, 99, 100, 153, 154 nel biota non superi il valore di $8,5 \text{ pg g}^{-1} \text{ p.f.}$, che è un ordine di grandezza inferiore rispetto agli SQA definiti per le altre classi di contaminanti. La Figura 3.20 mostra come le concentrazioni rilevate nella campagna del 2020 siano al di sopra di tale valore per tutti i siti campionati, come negli anni precedenti.

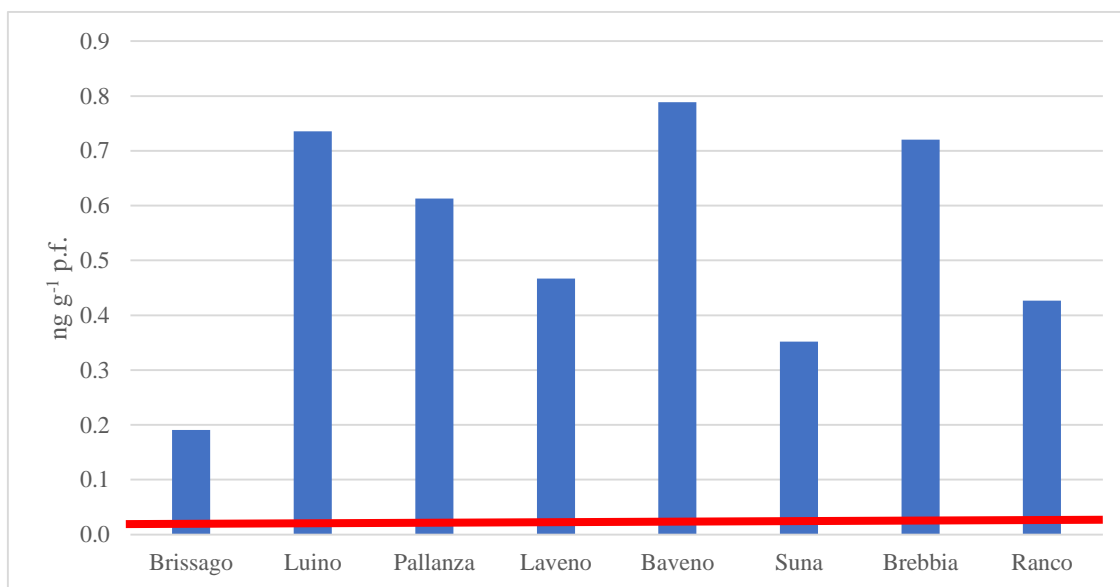


Figura 3.20 Concentrazione totale dei PBDE per le otto stazioni.
In rosso: standard di qualità ambientale per il biota (SQA_{biota}) pari a $8,5 \text{ pg g}^{-1} \text{ p.f.}$

Analisi del mercurio

Il mercurio totale è stato analizzato in pool di organismi campionati a maggio 2020 del genere *Unio* a Pallanza, Baveno e Suna.

Le analisi sono state condotte in triplo su aliquote da 30 mg di campioni liofilizzati, utilizzando un analizzatore automatico di mercurio con amalgama d'oro (DMA80, *Direct Mercury Analyzer*, FKV, Bergamo). L'accuratezza è stata verificata mediante analisi del materiale certificato BCR-CRM278 *Mussel tissue* dell'*Institute for Reference Materials and Measurements*, per il quale si è ottenuto un recupero dell' $89\pm 1\%$ ($n = 2$). Il coefficiente di variazione è risultato $\leq 5\%$.

I valori sono compresi tra 0,08 e 0,13 mg kg⁻¹ p.s. (Fig. 3.21). La concentrazione riscontrata a Suna è in linea con quella registrata per *Dreissena* negli anni precedenti, mentre quelle delle altre due stazioni sono circa il doppio rispetto a quelle rilevate nel 2019 (CIPAIS, 2020). Da notare che il dato di Pallanza (0,11 mg kg⁻¹ p.s.) è in linea con quello del 2018, determinato anch'esso su *Unio*. Non è da escludere, quindi, che le differenze di valori rispetto agli anni precedenti siano imputabili alla diversa specie considerata.

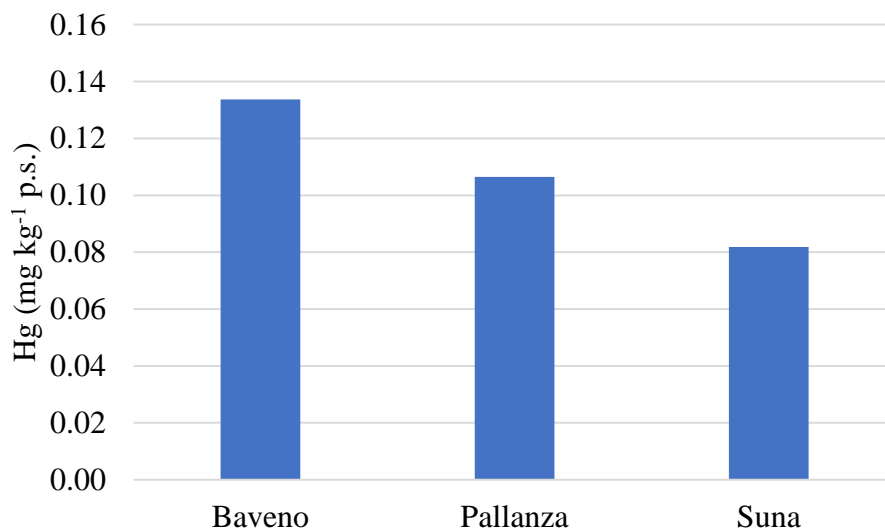


Fig. 3.21. Concentrazioni di mercurio totale riscontrate negli individui di *Unio* campionati nel maggio 2020 nelle tre stazioni del Bacino di Pallanza.

Per verificare la comparabilità dei due indicatori biologici, sono stati analizzati in parallelo esemplari di *Unio* e di *Dreissena* campionati nelle stesse stazioni nel 2020 (Fig. 3.22). Le concentrazioni in *Unio* risultano significativamente più elevate rispetto a quelle in *Dreissena*: questo potrebbe essere legato a una diversa capacità di accumulo da parte delle due specie, oltre che da un diverso contenuto di acqua. Le due specie, tuttavia, se si confrontano le diverse stazioni, non danno lo stesso segnale: la correlazione tra le due serie di dati è infatti risulta non significativa ($r = -0.37$, $p > 0.05$). Questi risultati indicano che, per quanto riguarda il mercurio totale, *Unio* non può essere considerata confrontabile con *Dreissena* e, quindi, che non può essere inserita nella stessa serie storica. Anche *Unio*, tuttavia, come *Dreissena* (CIPAIS, 2012), indica la maggiore contaminazione del Bacino di Pallanza e della parte meridionale del lago rispetto ai valori delle stazioni più settentrionali, dimostrando di essere un valido indicatore dei livelli di contaminazione di mercurio nel lago.

Per quanto riguarda Pallanza, il valore di $0,15 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.s.}$ registrato nel 2018 su *Unio* e considerato come un picco anomalo all'interno della serie storica di *Dreissena*, va quindi ricondotto alla maggior capacità di accumulo della prima specie.

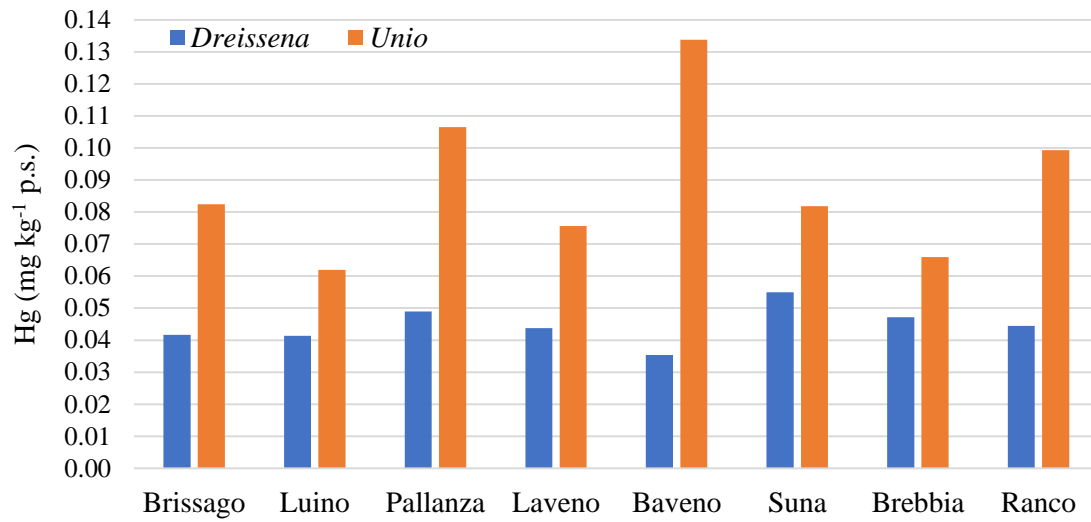


Fig. 3.22. Confronto tra le contrazioni di mercurio totale riscontrate negli individui di *Dreissena* e *Unio* campionati nel 2020 in otto stazioni del Lago Maggiore.

4. BIOMONITORAGGIO CON SPECIE ITTICHE

Andrea Binelli, Camilla Della Torre, Università degli Studi di Milano

Pietro Volta, CNR-IRSA, Verbania Pallanza (VB)

Laura Marziali, Lucia Valsecchi, Davide Silvestri, CNR-IRSA, Brugherio (MB)

Il prelievo di diversi individui delle due specie ittiche (trota fario e cavedano) è avvenuto nel mese di giugno 2020 nei seguenti tributari: Boesio, Margorabbia, San Giovanni e Toce. L'attività di campionamento ha coinvolto 3 operatori dell'IRSA-CNR di Pallanza e ha previsto l'utilizzo di un elettrostorditore spallabile (modello ELT60IIGI, *Scubla aquaculture*, 1300 W, 600 V) con corrente continua. Come anodo è stato utilizzato un anello metallico (diametro 35 cm) montato su un manico in vetroresina della lunghezza di 2 metri, mentre come catodo è stata impiegata una treccia in rame della lunghezza di 2 metri.

Per tutti e quattro i corpi idrici il campionamento è stato effettuato lungo il gradiente valle-monte per una lunghezza complessiva di 200 metri circa ogni transetto. La scelta del transetto ha tenuto conto della maggiore eterogeneità d'habitat possibile (raschi, pozze, rifugi, ecc.).

Una volta prelevati, per ogni singolo individuo sono stati registrati lunghezza totale (cm) e peso totale (g). Successivamente, presso il laboratorio IRSA-CNR di Pallanza è stato prelevato il tessuto muscolare dorsale e per ogni individuo sono state prelevate alcune scaglie necessarie a determinarne l'età, montando le scaglie su un vetrino e mediante successiva lettura tramite apposito visore (ingrandimento 33x).

Per quanto concerne le analisi chimiche, i filetti di ciascun individuo sono stati liofilizzati e uniti in pool come indicato in tabella 4.1, per un totale di 8 campioni analizzati. I composti prioritari analizzati per ciascun campione sono stati: il p,p'-DDT e i cinque rispettivi composti omologhi, 13 policlorobifenili (PCB) 12 *dioxin-like* PCB e 7 PBDE (polibromodifenileteri).

Il campione liofilizzato è stato estratto attraverso un estrattore soxhlet per ottenere la frazione lipidica contenente i contaminanti in esame. Dopo una digestione acida e un'opportuna purificazione su colonna cromatografica multistrato, si è proceduto all'analisi gas-cromatografica mediante spettrometria di massa (GC-MS/MS). L'analisi dei campioni è stata intervallata dall'aggiunta di campioni di bianco (uno ogni quattro campioni), processati nello stesso modo dei campioni di filetto. Sia nei campioni sia nei bianchi è stato iniettato, prima dell'estrazione lipidica, uno standard interno deuterato a concentrazione nota, il DDE D8 (p,p'-DDE D8); tutti i campioni hanno mostrato un recupero superiore all'80% di tale standard interno. I limiti di rilevabilità (LOD) e di quantificazione (LOQ) sono stati stimati in base al rapporto segnale/rumore (3:1 e 10:1, rispettivamente per ogni composto analizzato:

- 0,05 ng g⁻¹ p.s. e 0,35 ng g⁻¹ p.s per il p,p'-DDT e relativi composti omologhi;
- 0,15 ng g⁻¹ p.s. e 0,35 ng g⁻¹ p.s. per i congeneri di PCB e i PBDE;

Per quanto riguarda la percentuale lipidica, espressa sul peso secco, i valori rilevati sono compresi tra il 7,3% misurato nel cavedano prelevato nel Fiume Margorabbia e il 12,7% nella trota fario campionato nel fiume Toce (tabella 4.1). Data la variabilità del contenuto lipidico tra i diversi campioni, tutti i risultati sono stati normalizzati sulla frazione lipidica, così da consentire un confronto sia tra le diverse specie, sia tra le stazioni di campionamento

Tributario	Specie	Individui	Età	Peso lipidico (g)	frazione lipidica%
Boesio	Cavedano	6	5-6	0,19	11,9
	Trota fario	5	2-4	0,17	10,7
San Giovanni	Cavedano	6	4-6	0,15	9,5
	Trota fario	6	2-4	0,14	8,6
Margorabbia	Cavedano	2	4-7	0,12	7,3
	Trota fario	6	2-4	0,17	10,5
Toce	Cavedano	6	5-6	0,18	12,3
	Trota fario	6	3-4	0,20	12,7

Tabella 4.1 Numero di individui e caratteristiche dei pesci campionati.

Contaminazione da DDx

Cavedano

I livelli di DDx misurati negli individui di cavedano prelevati nei 4 tributari evidenziano un livello di DDT e omologhi più elevato nel Fiume Toce rispetto agli altri tributari con valori pari a 11261 ng g⁻¹ lipidi (Fig. 4.1). I livelli di DDx misurati nei pesci provenienti dal fiume Boesio e San Giovanni sono di oltre 10 volte inferiori e pari a 783 ng g⁻¹ lipidi e 833 ng g⁻¹ lipidi e 391 ng g⁻¹ lipidi, rispettivamente. Le concentrazioni misurate nei pesci dei fiumi Margorabbia sono le più basse e pari a 263 ng g⁻¹ lipidi.

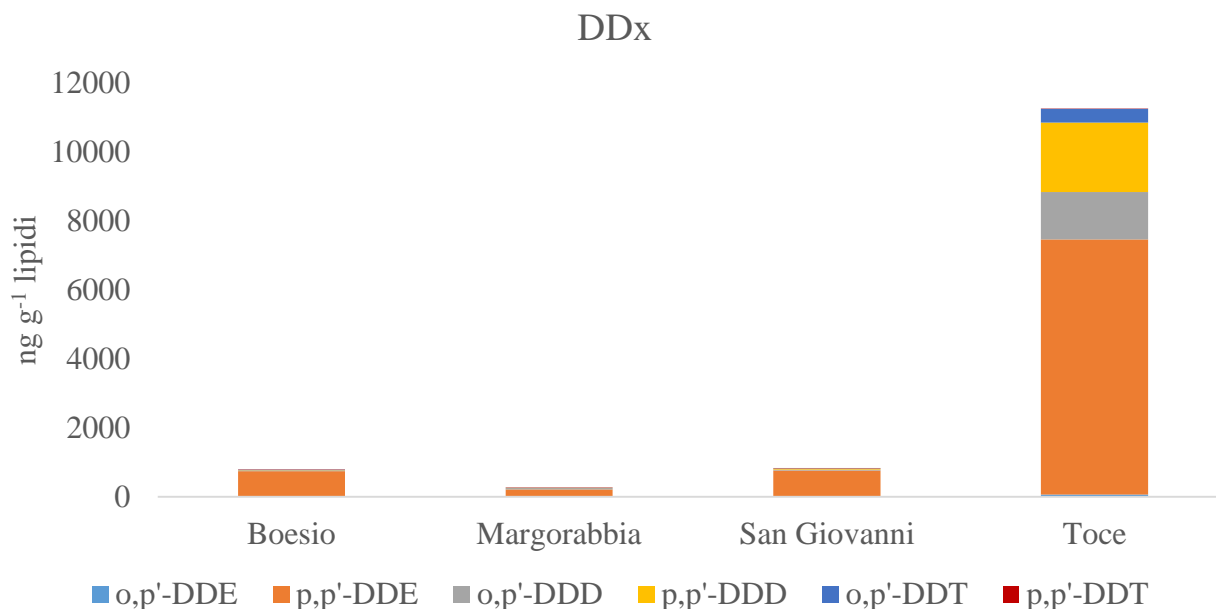


Fig. 4.1 Concentrazione dei DDx totali misurata negli individui di cavedano prelevati nei tributari nel mese di giugno 2020, con i rispettivi valori isomerici.

L'impronta della contaminazione, riportata in figura 4.2, si è dimostrata abbastanza omogenea nei diversi tributari. Nei campioni si osserva una prevalenza di p,p'-DDE, con un massimo del 95% del totale negli individui del Boesio e un minimo pari al 66% negli individui del Toce. Si osserva inoltre che tutti i campioni presentano una concentrazione non trascurabile di o,p'-DDD con percentuali variabili tra il 3% rilevata nel San Giovanni e il 14% misurata negli individui prelevati nel Margorabbia. Il p,p'-DDD è presente in concentrazioni non trascurabili solo nel Margorabbia (4%), fino a 18% nel Toce. Ciò suggerisce che in questo tributario, in particolare, si sia verificato un rilascio di contaminanti contenuti nei sedimenti anossici. Una percentuale non trascurabile di o,p'-DDT pari al 4% è stata rilevata nel Toce. I restanti omologhi, incluso il composto parentale p,p'-DDT hanno mostrato percentuali trascurabili.

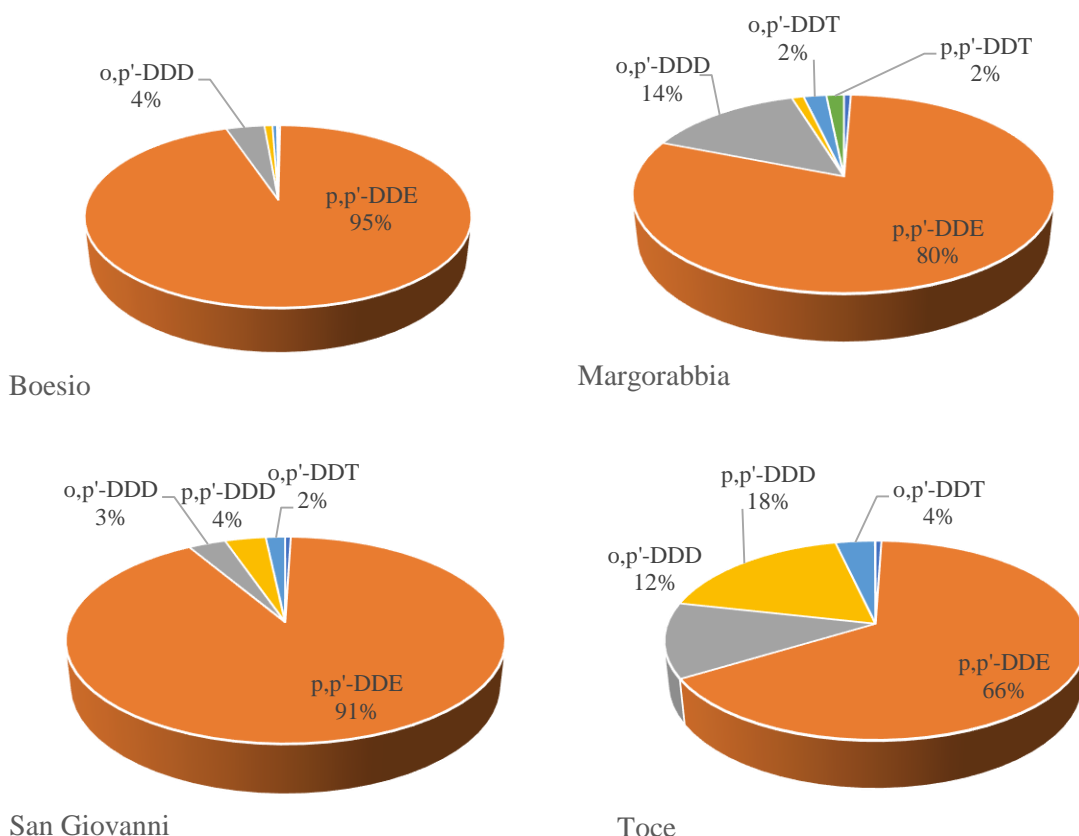


Fig 4.2. Percentuale media dei DDx misurati negli individui di cavedano prelevati nei 4 tributari

Il rapporto tra gli isomeri p,p'-DDT/p,p'-DDE osservato per tutti i pool analizzati mostra valori inferiori a 0,33 confermando un'origine pregressa della contaminazione; mentre il rapporto tra p,p'-DDE/p,p'-DDD mostra valori per tutti i pool superiori a 1 indicando una degradazione del p,p'-DDT in ambiente aerobio (Tab. 4.2).

	Boesio	Margorabbia	San Giovanni	Toce
p,p'-DDT/p,p'-DDE	0,002	0,020	0,006	0,0008
p,p'-DDE/p,p'-DDD	118	74	25	3,6

Tab. 4.2. Rapporti tra isomeri dei relativi pool analizzati

Trota fario

Contrariamente a quanto osservato per il cavedano, i livelli di DDx misurati negli individui di trota fario evidenziano un livello di DDT e omologhi simile tra i 4 tributari. Il Fiume Boesio è risultato quello maggiormente contaminato rispetto agli altri tributari con valori pari a 558 ng g^{-1} lipidi (Fig. 4.3). I livelli di DDx misurati nei pesci provenienti dal fiume Toce sono leggermente inferiori e pari a 454 ng g^{-1} lipidi. Le concentrazioni misurate nei pesci del fiume San Giovanni sono risultate pari a 310 ng g^{-1} lipidi. Il fiume Margorabbia ha presentato valori pari a 67 ng g^{-1} lipidi, oltre 5 volte inferiori rispetto a quelli degli altri tributari.

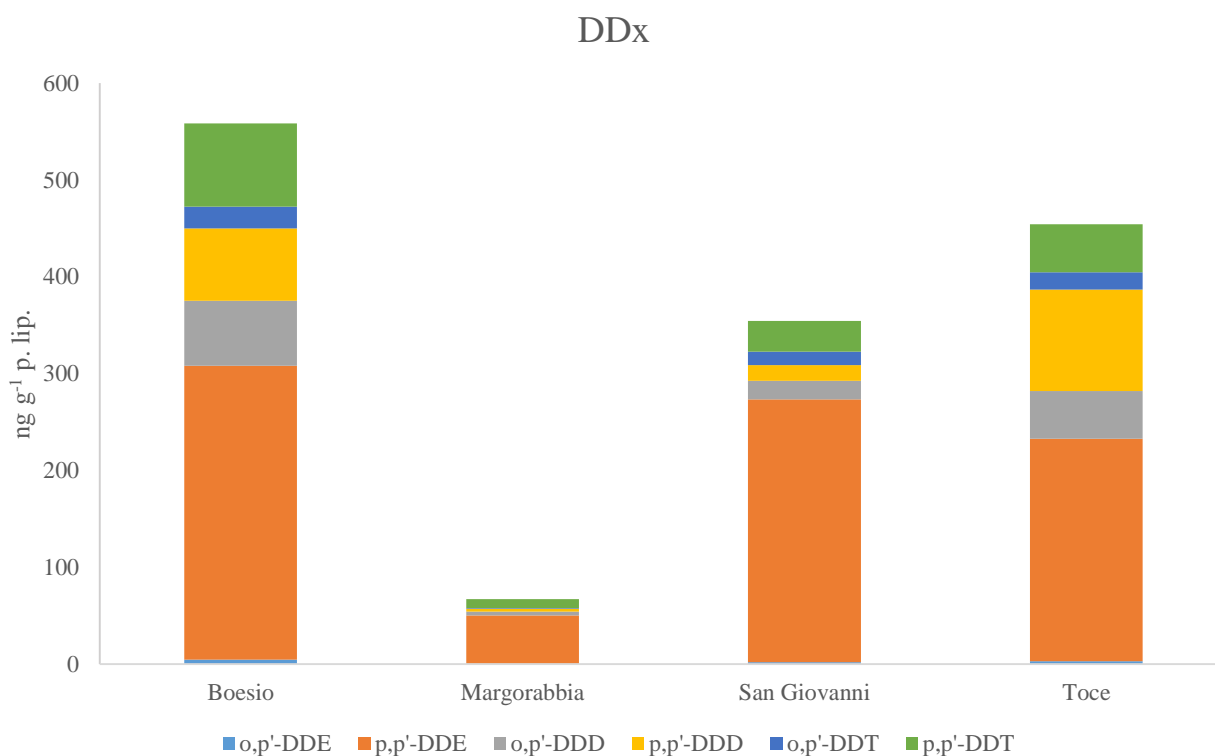


Fig. 4.3 Concentrazione dei DDx totali misurata negli individui di trota fario prelevati nei tributari nel mese di maggio 2020, con i rispettivi valori isomerici.

L'impronta della contaminazione, riportata in figura 4.4, si è dimostrata abbastanza omogenea nei diversi tributari. Nei campioni si osserva una prevalenza di p,p'-DDE, con un massimo del 84% del totale negli individui del San Giovanni e un minimo pari al 50% negli individui campionati nel Toce. Contrariamente a quanto osservato nei cavedano, in tutti i tributari, ad eccezione del San Giovanni, sono stati rilevati livelli di p,p'-DDT superiori a 11%. Si osserva inoltre, anche per questa specie, che tutti i campioni presentano una concentrazione non trascurabile di o,p'-DDD con percentuali variabili tra il 6% rilevata nel San Giovanni e Margorabbia e il 12% misurata negli individui prelevati nel Boesio. Il p,p'-DDD, invece, risulta presente in concentrazioni variabili tra il 4% negli individui prelevati nel Margorabbia e il 23% negli individui del Toce. Il risultato sembra confermare, quindi, un rilascio di contaminanti contenuti nei sedimenti anossici.

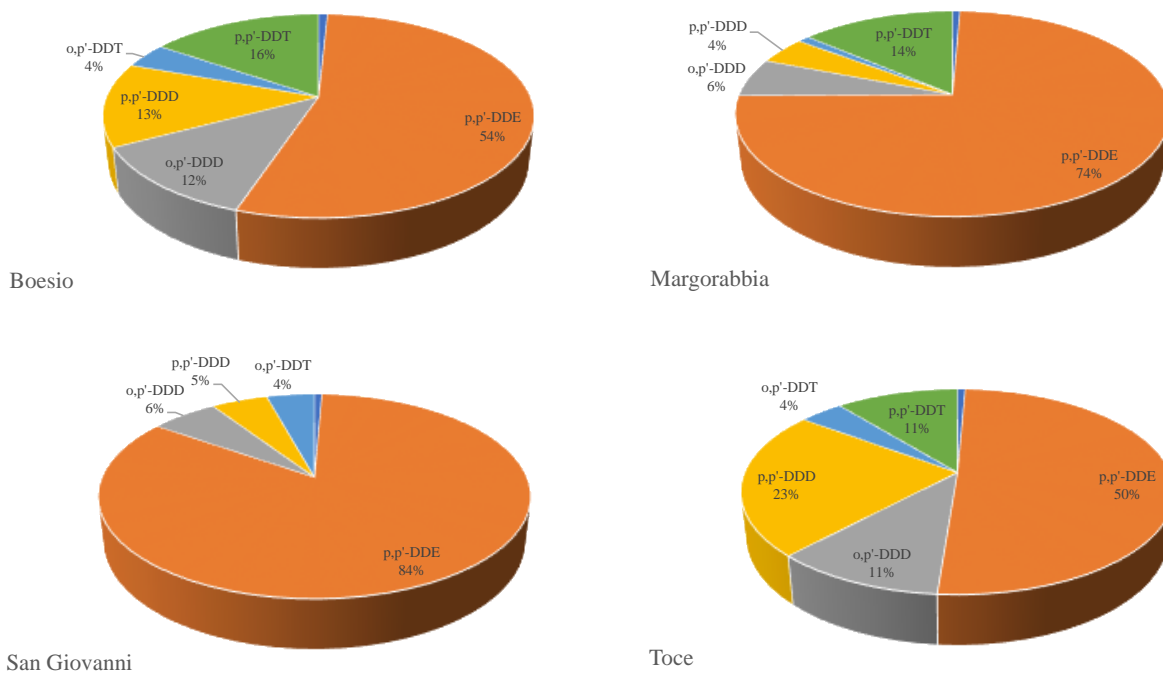


Fig 4.4 Percentuale media dei DDx misurati negli individui di trota prelevati nei 4 tributari

Il rapporto tra gli isomeri p,p'-DDT/p,p'-DDE osservato per tutti i pool analizzati mostra valori inferiori a 0,33 confermando un'origine pregressa della contaminazione; mentre il rapporto tra p,p'-DDE/p,p'-DDD mostra valori per tutti i pool superiori a 1 indicando una degradazione del p,p'-DDT in ambiente aerobio (Tab. 4.3).

	Boesio	Margorabbia	San Giovanni	Toce
p,p'-DDT/p,p'-DDE	0,28	0,18	0,12	0,22
p,p'-DDE/p,p'-DDD	4,0	17	16	2,2

Tab. 4.3. Rapporti tra isomeri dei relativi pool analizzati

Contaminazione da PCB

Cavedano

I risultati relativi agli individui di cavedano prelevati nei 4 tributari mostrano che il Toce è il tributario più contaminato anche per questa classe di xenobiotici, con concentrazione totale pari a 5832 ng g⁻¹ lipidi. Nei cavedani prelevati negli altri tributari sono stati misurati livelli di PCB totali simili e circa 2 volte inferiori, pari a 3329 ng g⁻¹ lipidi nel Boesio e 2940 ng g⁻¹ lipidi nel San Giovanni. Anche in questo caso il Margorabbia è risultato il tributario meno contaminato con valori pari a 1792 ng g⁻¹ lipidi (Figura 4.5).

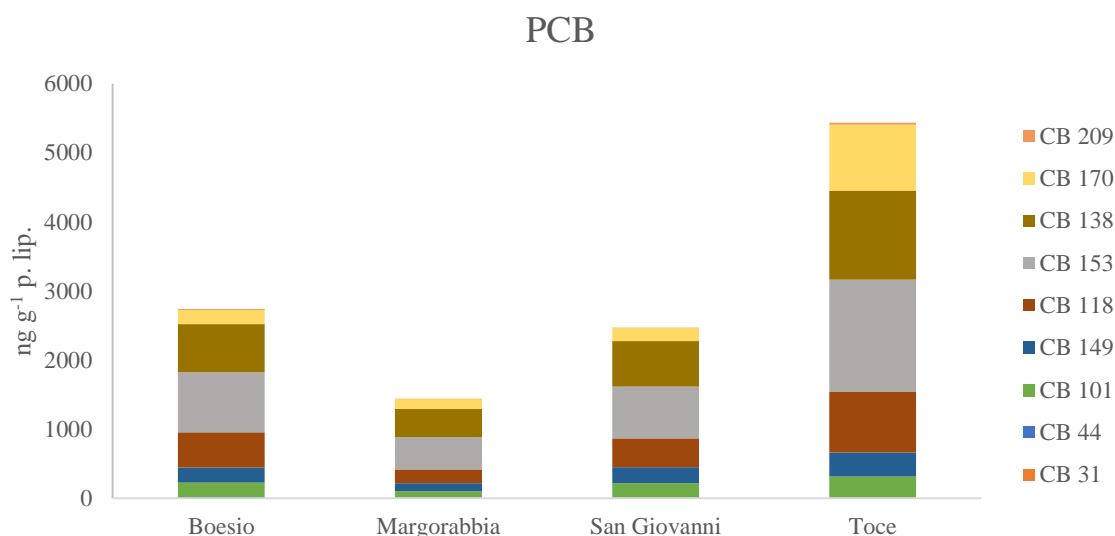


Fig. 4.5 Concentrazione dei PCB totali misurata negli individui di cavedano prelevati nei 4 tributari, con i relativi rapporti tra congeneri.

Il pattern di contaminazione è risultato molto omogeneo nei diversi tributari e i congeneri più rappresentati sono il CB-153, il CB-138, CB-118, 170 e CB-170. I composti esaclorurati risultano essere quelli più presenti, con percentuali medie pari al 54-56% in tutti i campioni analizzati. I composti eptaclorurati hanno presentato percentuali oscillanti da un minimo di 20% al 25% nel Margorabbia. Anche i composti pentaclorurati hanno presentato una concentrazione non trascurabile, con un minimo pari al 16% nel Margorabbia, fino al 22% nel Boesio. I restanti composti, tri-, tetra-, octa- e decaclorurati hanno presentato livelli trascurabili o non rilevabili, in tutti i campioni analizzati (Fig. 4.6).

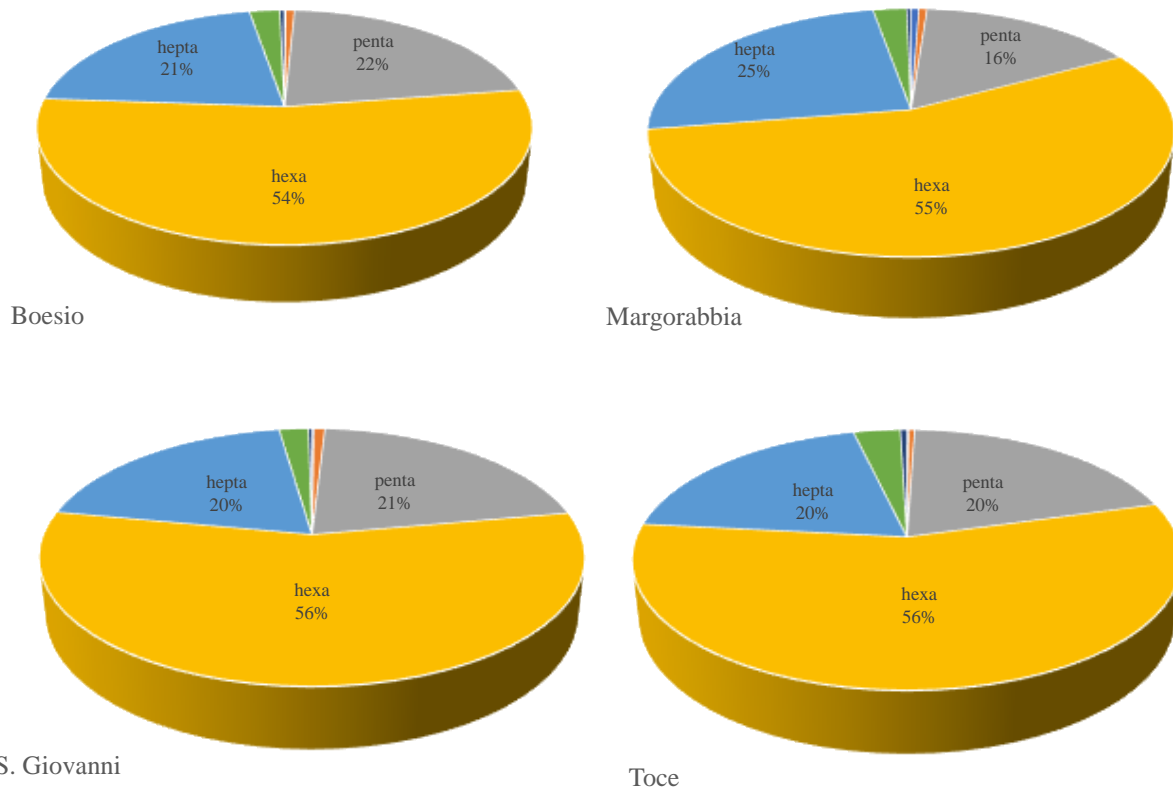


Fig. 4.6. Percentuale media dei diversi congeneri di PCB misurati negli individui di cavedano prelevati nei quattro tributari

Trota fario

I risultati relativi agli individui di trota fario prelevati nei 4 tributari non evidenziano una contaminazione rilevante a carico del PCB. Similmente a quanto osservato per i DDx, il tributario maggiormente contaminato è risultato il fiume Boesio, nel quale le concentrazioni totali di PCB hanno presentato valori pari a 1838 ng g^{-1} lipidi. Nei cavedani prelevati negli altri tributari sono stati misurati livelli di PCB totali leggermente inferiori e pari a 1212 ng g^{-1} lipidi nel San Giovanni e 1031 ng g^{-1} lipidi nel fiume Toce. Anche in questo caso il Margorabbia ha presentato i livelli di contaminazione più bassi da 2 a 4 volte rispetto agli altri tributari e pari a 417 ng g^{-1} lipidi (Figura 4.7).

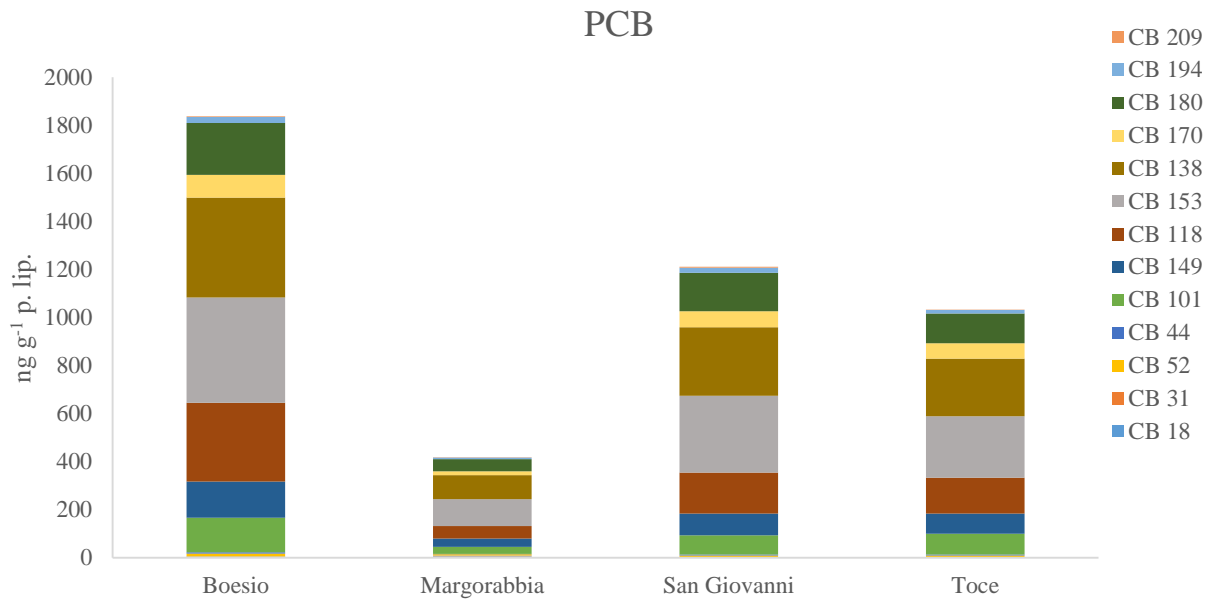


Fig. 4.7 Concentrazione dei PCB totali misurata negli individui di trota fario prelevati nei 4 tributari, con i relativi rapporti tra congeneri.

Il pattern di contaminazione è risultato omogeneo nei diversi tributari e i congeneri più rappresentati sono il CB-153, il CB-138, CB-118 e CB-180 e CB-101. I composti esaclorurati risultano essere quelli più presenti, con percentuali medie oscillanti dal 55 al 59%. I composti pentaclorurati hanno presentato percentuali oscillanti da un minimo di 20% nel Margorabbia al 26% nel Boesio. Anche i composti eptaclorurati hanno presentato una concentrazione omogenea in percentuale in tutti i tributari non trascurabile, oscillanti dal 16% nel Margorabbia al 19% nel San Giovanni. I restanti composti, tri-, tetra-, octa- e decaclorurati hanno presentato livelli trascurabili o non rilevabili, in tutti i campioni analizzati (Fig. 4.8).

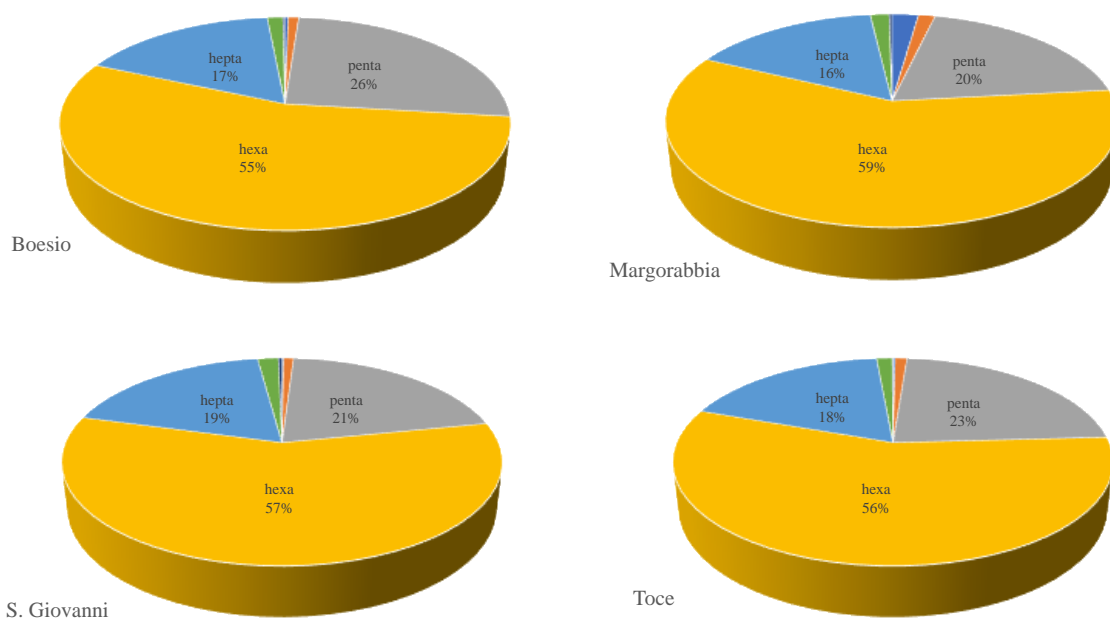


Fig. 4.8 Percentuale media dei diversi congeneri di PCB misurati negli individui di trota prelevati nei quattro tributari

Contaminazione da PCB *dioxin-like*

Cavedano

I risultati relativi agli individui di cavedano prelevati nei 4 tributari confermano il trend osservato per i PCB *non-dl*, evidenziando i livelli maggiori di contaminazione nel fiume Toce rispetto agli altri tributari. In questo tributario le concentrazioni totali di PCB-dl hanno presentato valori pari a 1654 ng g⁻¹ lipidi. Nei cavedani prelevati negli altri tributari sono stati misurati livelli di PCB-dl pari a 957 ng g⁻¹ lipidi nel Boesio, circa 2 volte inferiori nel San Giovanni e pari 766 ng g⁻¹ lipidi, mentre i valori misurati negli individui campionati nel Margorabbia sono risultati oltre 4 volte più bassi e pari a 380 ng g⁻¹ lipidi nel (Figura 4.9).

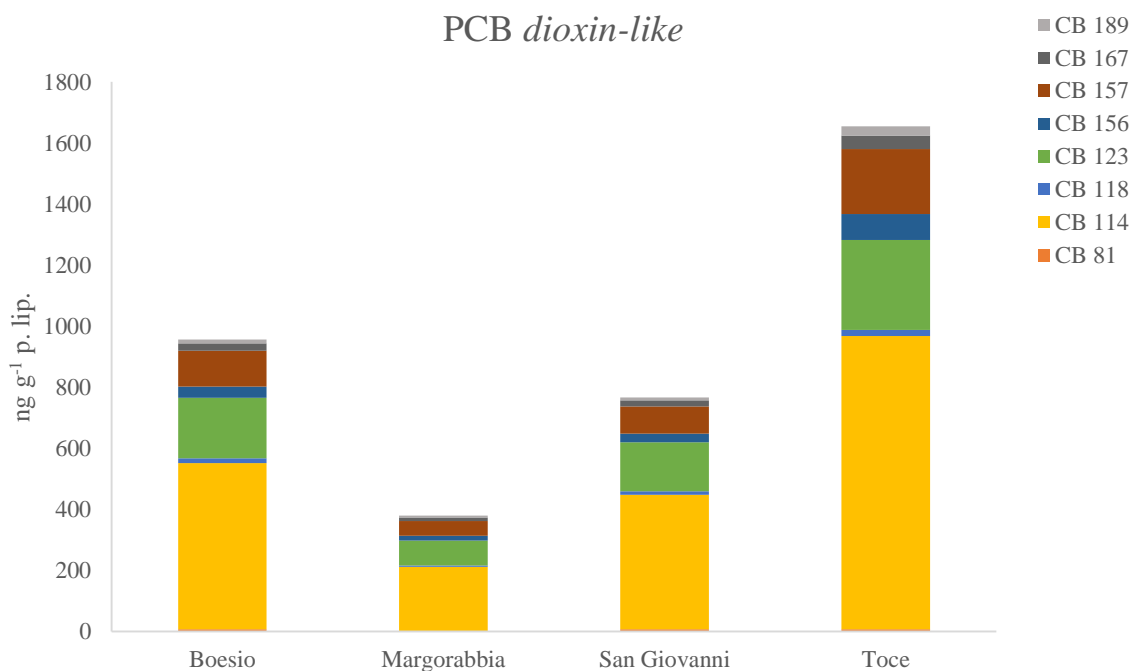


Fig. 4.9 Concentrazione dei PCB-dl misurata negli individui di cavedano prelevati nei 4 tributari, con i relativi rapporti tra congeneri.

Il pattern di contaminazione è risultato estremamente omogeneo nei diversi tributari (Fig. 4.10). Entrando nel dettaglio, il *d.l.* PCB più rappresentato è il CB-114, con una percentuale simile nei 4 fiumi tra il 56% e il 58%. Il secondo *d.l.* PCB maggiormente rappresentato è il CB-123 che si attesta su percentuali variabili tra il 18% nel Toce e il 21% negli altri tributari. Il CB-157 ha presentato percentuali variabili tra il 12% e il 13%. Infine, sono state rilevate percentuali non trascurabili di CB-156, pari al 3-4% del totale. I restanti composti hanno presentato livelli trascurabili o non rilevabili, in tutti i campioni analizzati.

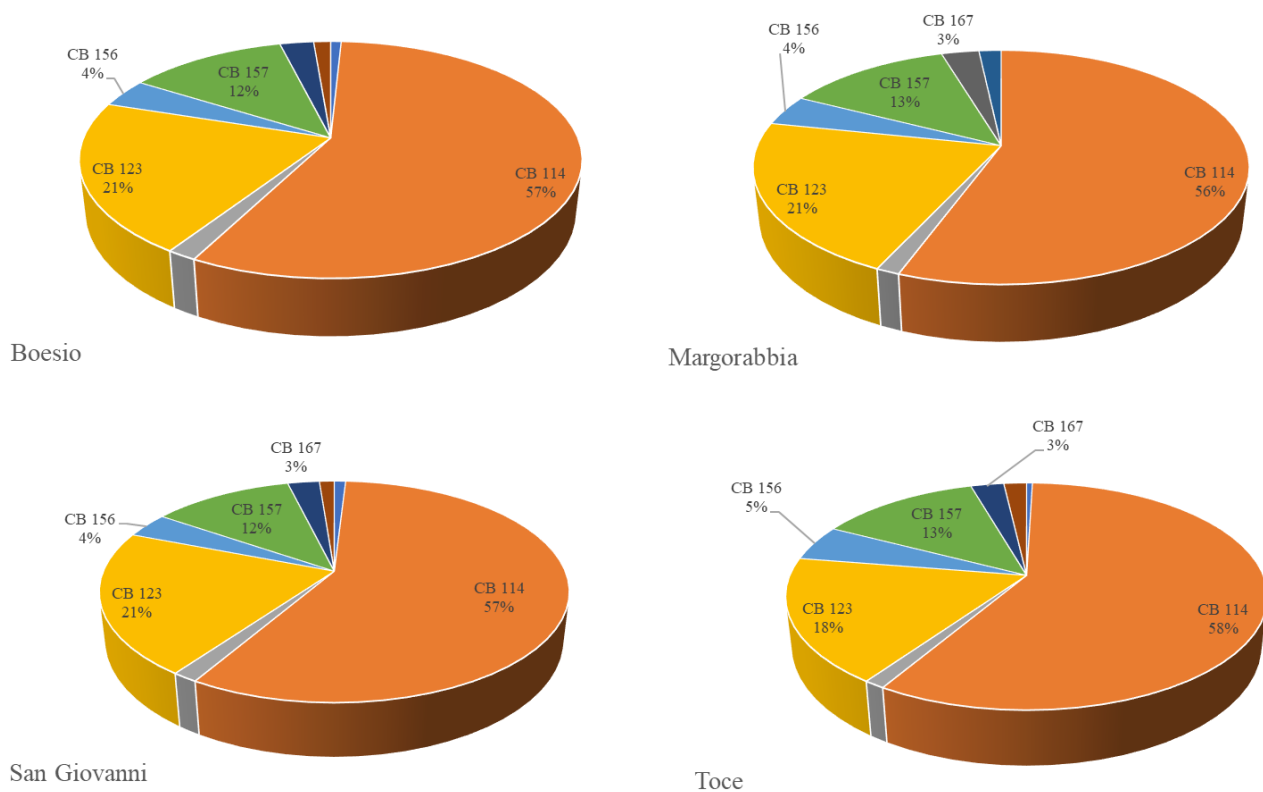


Fig. 4.10 Percentuale media dei diversi congeneri di PCB-*dl* misurati negli individui di cavedano prelevati nei quattro tributari

Il rapporto tra PCB *dl* PCB *non-dl* è risultato pari al 21% nel Margorabbia 26% nel San Giovanni, e pari al 28% nel Toce e nel Boesio.

Trota fario

Similmente a quanto osservato per gli individui di cavedano, i risultati relativi agli individui di trota fario prelevati nei 4 tributari confermano il trend osservato per i PCB *non-dl*. Nel Boesio le concentrazioni totali di PCB-*dl* hanno presentato i valori più elevati pari a 466 ng g⁻¹ lipidi. Nei cavedani prelevati negli altri tributari sono stati misurati livelli di PCB-*dl* totali simili e pari a 247 ng g⁻¹ lipidi nel Toce e 251 ng g⁻¹ lipidi nel San Giovanni. I livelli misurati negli individui campionati nel Margorabbia da 3 a 6 volte inferiori e pari a 87 ng g⁻¹ lipidi (Figura 4.11).

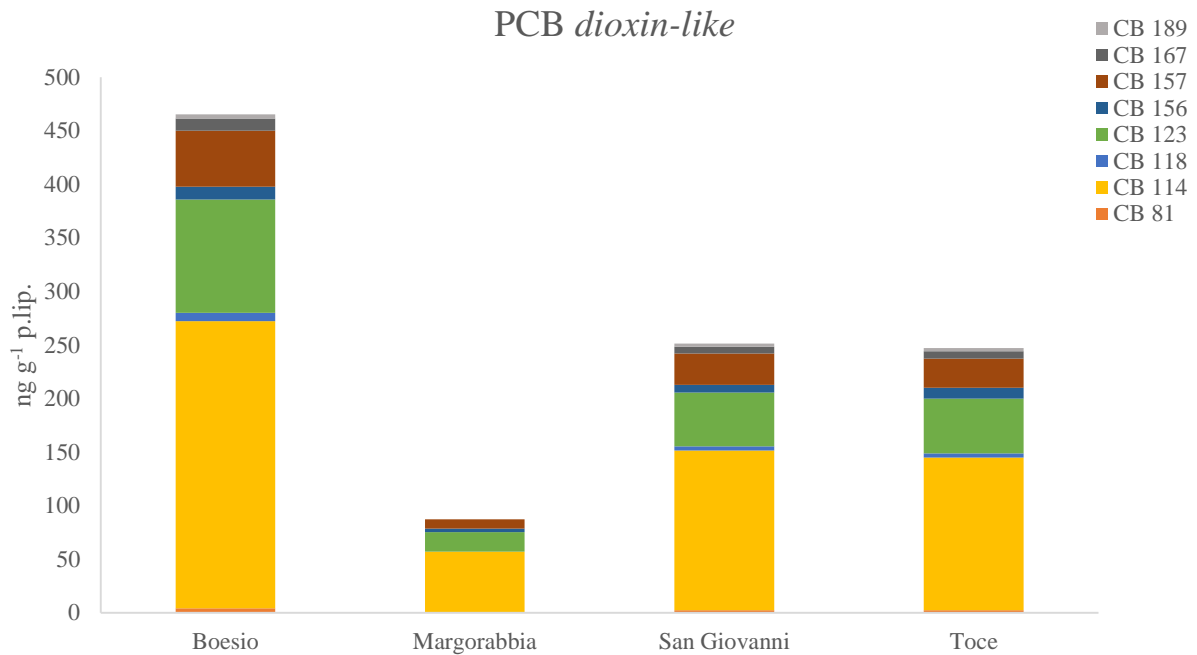


Fig. 4.11. Concentrazione dei PCB-dl misurata negli individui di trota fario prelevati nei 4 tributari, con i relativi rapporti tra congeneri.

Il pattern di contaminazione è risultato molto omogeneo nei diversi tributari (Fig. 4.12). Entrando nel dettaglio, il *d.l.* PCB più rappresentato è il CB-114, con una percentuale variabile tra il 58% nel Boesio e Toce, il 65% nel Margorabbia. Il secondo *d.l.* PCB maggiormente rappresentato è il CB-123 che si attesta su percentuali variabili tra il 20-23% nei 4 tributari. Il CB 157 ha presentato percentuali oscillanti tra il 10-12%. Sono state rilevate percentuali non trascurabili di CB-156 (3-4%), nel Margorabbia, Toce e San Giovanni. I restanti composti hanno presentato livelli trascurabili o non rilevabili, in tutti i campioni analizzati.

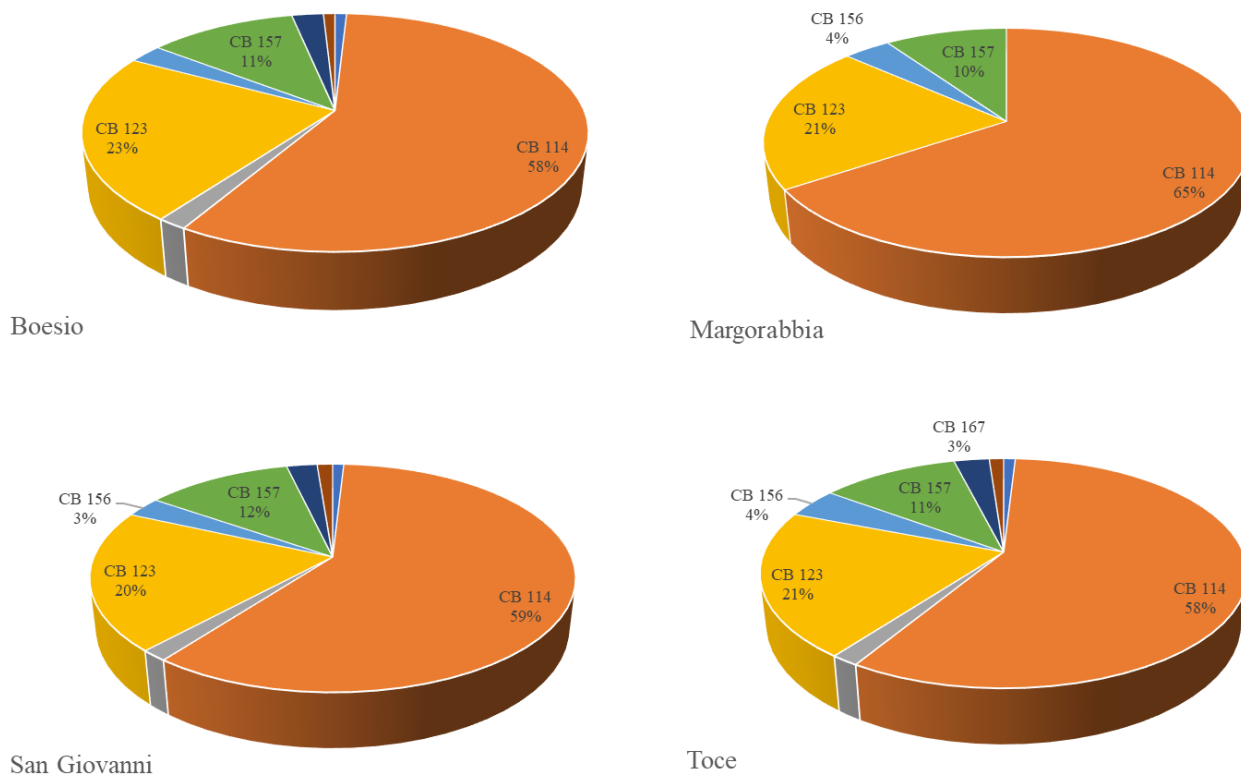


Fig. 4.12. Percentuale media dei diversi congeneri di PCB-*dl* misurati negli individui di trota fario prelevati nei quattro tributari

Il rapporto tra PCB *dl* PCB *non-dl* è risultato pari al 21% nel Margorabbia e San Giovanni, pari al 24% nel Toce e al 25% nel Boesio.

Contaminazione da PBDE

Cavedano

I risultati relativi agli individui di cavedano prelevati nei quattro tributari mostrano anche per questa classe di contaminanti come sia il fiume Toce il più interessato da questo tipo di contaminazione, con concentrazioni pari a 425 ng g⁻¹ lipidi. Gli altri tre tributari hanno mostrato livelli di oltre due volte inferiori, pari a 144 ng g⁻¹ lipidi nel Margorabbia, 183 ng g⁻¹ lipidi nel Boesio e 203 ng g⁻¹ lipidi nel San Giovanni (Fig. 4.13).

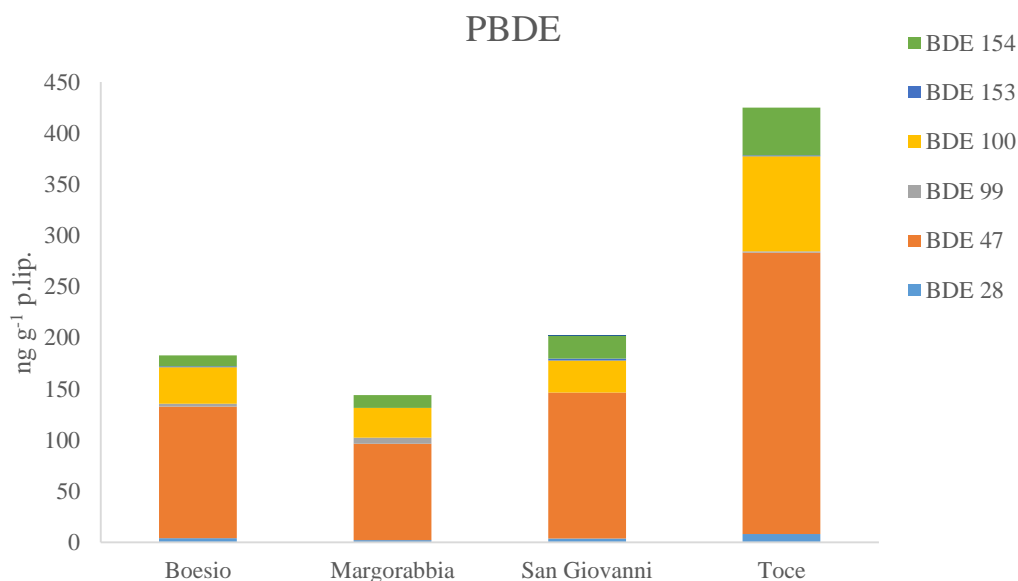


Fig.4.13 Concentrazione dei PBDE totali misurata negli individui di cavedano prelevati nei quattro tributari con relativi congeneri

Il pattern di contaminazione è risultato molto omogeneo nei diversi tributari (Fig. 4.14). È opportuno sottolineare che non è stato possibile analizzare il BDE 209, in quanto occorrono metodologie analitiche e tecniche di cui non dispone il gruppo di ricerca. Il congenero più rappresentativo tra quelli misurati è il BDE 47, con una percentuale variabile da circa il 65% nei cavedani del Toce al 70% nei cavedani del Boesio e San Giovanni. A questo congenero segue il BDE 100, con percentuali che oscillano dal 16% nel San Giovanni al 22% nel Toce. Il congenero 154 è stato rilevato con percentuali oscillanti tra il 6% nel Boesio e 11% nel Toce e San Giovanni. I congeneri BDE 28, 99, 153 e 183 sono risultati in percentuali trascurabili o non rilevabili in tutti i tributari.

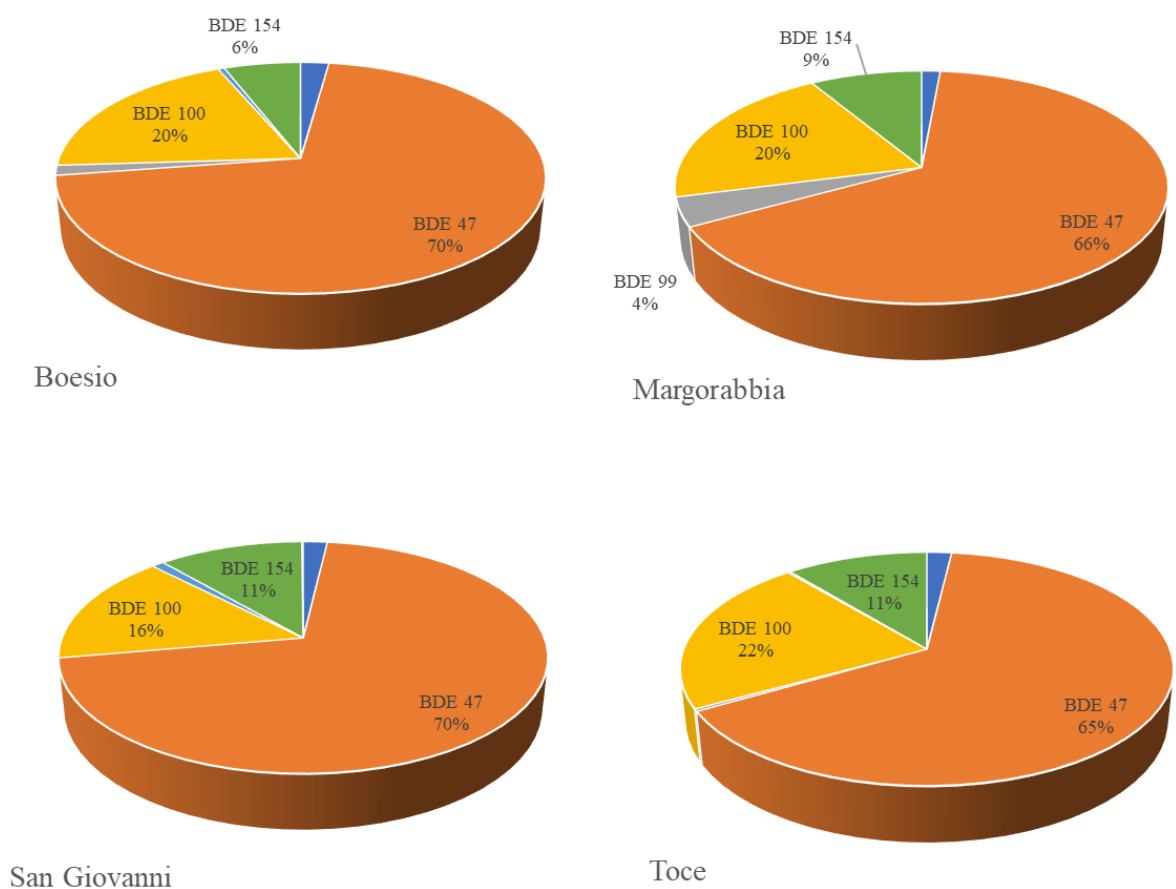


Fig 4.14 Percentuale media dei diversi congeneri di PBDE misurati negli individui di cavedano campionati nei 4 tributari

Trota fario

I risultati relativi agli individui di trota fario prelevati nei quattro tributari mostrano una contaminazione maggiore per il Boesio con concentrazioni pari a 196 ng g⁻¹ lipidi. I livelli di PBDE rilevati negli altri tributari sono risultati molto simili e circa 2 volte inferiori, pari a 90 ng g⁻¹ lipidi nel Margorabbia, 91 ng g⁻¹ lipidi nel Toce e 107 ng g⁻¹ lipidi nel San Giovanni (Fig. 4.15).

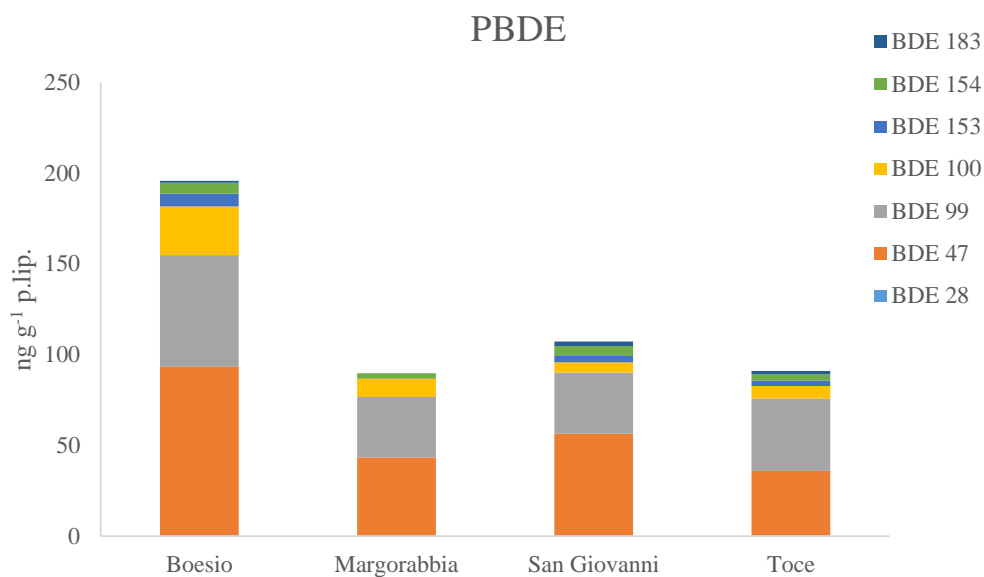


Fig. 4.15 Concentrazione dei PBDE totali misurata negli individui di trota fario prelevati nei quattro tributari con relativi congeneri

Il pattern di contaminazione è risultato abbastanza omogeneo nei diversi tributari (Fig. 4.16). Il congener più rappresentativo tra quelli misurati è il BDE 47, con una percentuale variabile da circa il 39% negli individui del Toce al 52% misurato in quelli del San Giovanni. A questo congener segue il BDE 99, rilevato nei tributari con percentuali che oscillano dal 31% nel Boesio al 44% nel Toce. Il BDE 100 è stato rilevato con percentuali tra il 5% nel San Giovanni e il 14% nel Boesio. Il congener 154 è stato rilevato in tutti i tributari con percentuali variabili dal 3 al 5%. Il congener 153 è stato rilevato con percentuali variabili dal 3 al 4% in tutti i tributari escluso il Margorabbia. I congeneri BDE 28, e 183 sono stati determinati in percentuali trascurabili in tutti i tributari.

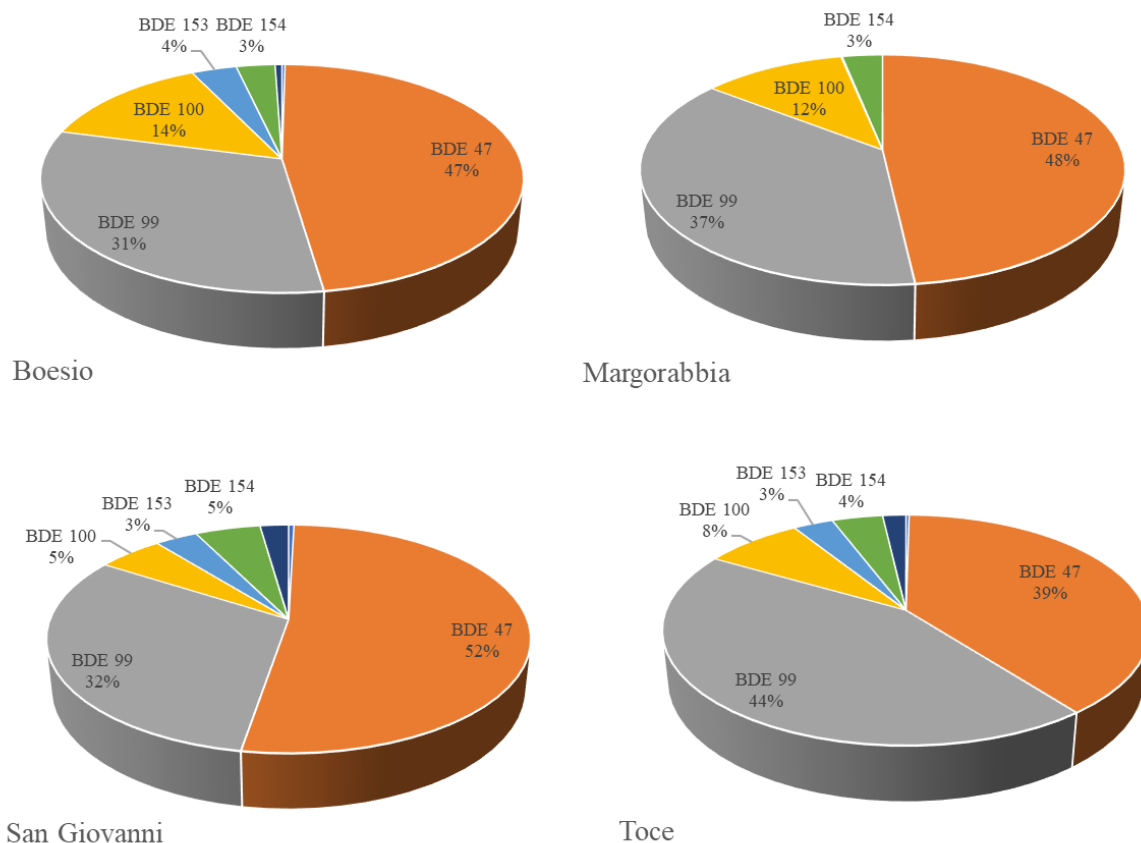


Fig. 4.16 Percentuale media dei diversi congeneri di PBDE misurati negli individui di trota fario campionati nei 4 tributari

Utilizzando i dati normalizzati sul peso fresco, è stato possibile anche confrontare i livelli dei contaminanti prioritari analizzati con gli Standard di Qualità Ambientale per il biota (SQA_{biota}) imposti dalla normativa italiana per il monitoraggio degli ecosistemi acquatici (Decreto Legislativo n. 172/2015). Tali standard sono definiti come riportato di seguito:

SQA_{biota} per i DDX totali: $100 \text{ ng g}^{-1} \text{ p.f.}$

SQA_{biota} per PCB: riprendendo il Regolamento UE 1259/2011, la normativa prevede che la somma delle concentrazioni dei PCB-28, 52, 101, 138, 153, 180 ritenuti i cosiddetti PCB indicatori, non superi i $125 \text{ ng g}^{-1} \text{ p.f.}$

SQA_{biota} per dioxin like-PCB: lo standard è basato sul TEQ (*Toxicity Equivalent Quotient*) e ha valore di $6,5 \text{ pg TEQ g}^{-1}$.

SQA_{biota} per PBDE: la somma dei BDE-28, 47, 99, 100, 153, 154 nel biota non deve superare il valore di $8,5 \text{ pg g}^{-1} \text{ p.f.}$

Le figure sottostanti (da 4.17 a 4.24) indicano valori sopra la soglia SQA per i DDX nei cavedani prelevati nel Toce, mentre tutti i campioni di trota risultano abbondantemente sotto lo standard. Per i PCB, i livelli misurati in entrambe le specie sono abbondantemente al di sotto del relativo SQA. Per

quanto concerne i PBDE, lo standard risulta superato in entrambe le specie.

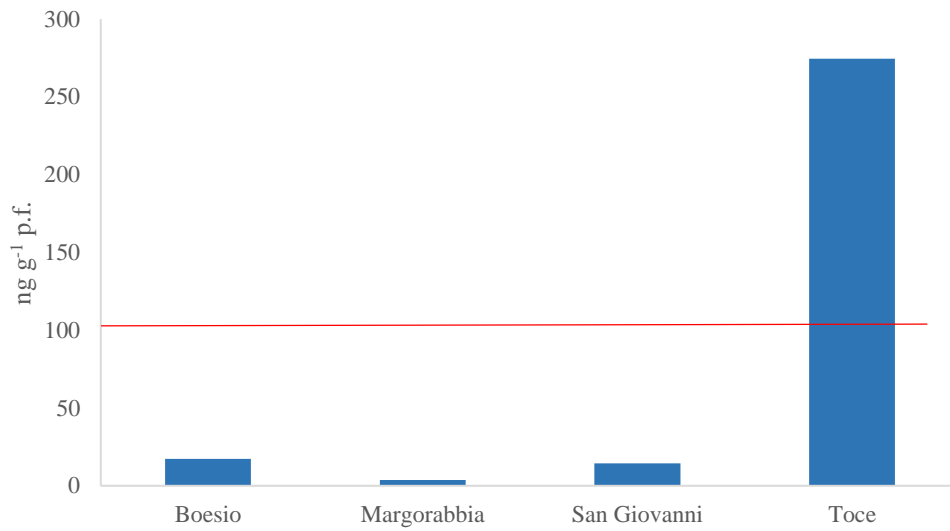


Fig. 4.17 Concentrazione totale dei DDx espresso come peso fresco negli individui di cavedano campionati nei tributari. In rosso: standard di qualità ambientale per il biota (SQA_{biota})

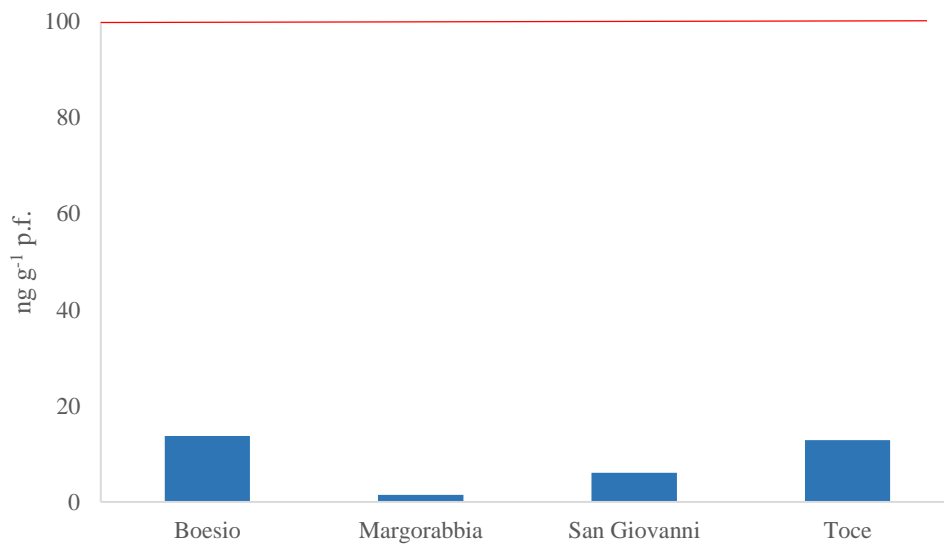


Fig. 4.18 Concentrazione totale dei DDx espresso come peso fresco negli individui di trota fario campionati nei tributari. In rosso: standard di qualità ambientale per il biota (SQA_{biota})

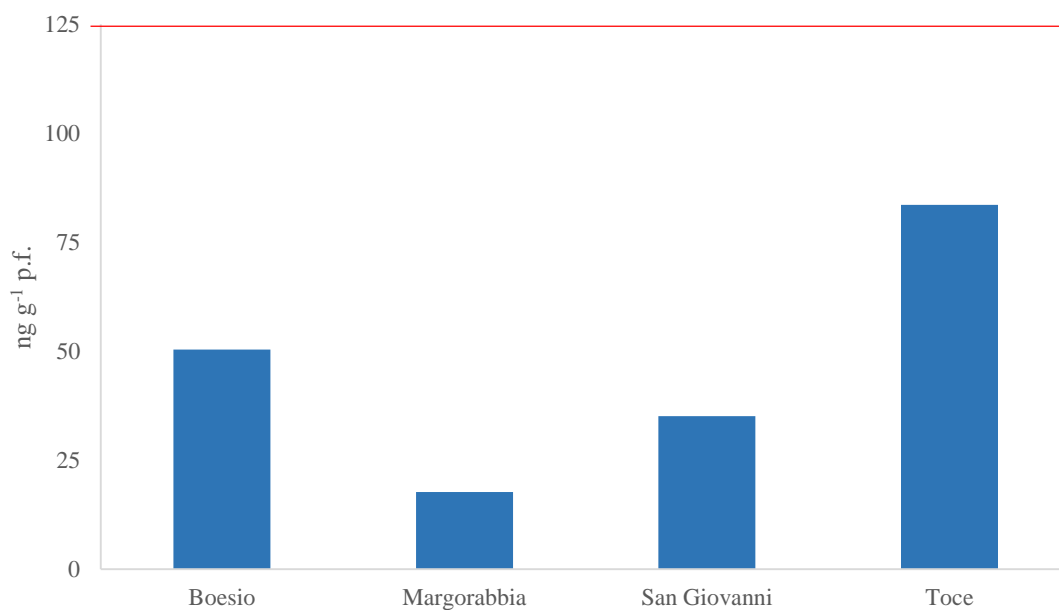


Fig. 4.19 Concentrazione totale dei PCB indicatori (CB 28, 52, 101, 138, 153, 180) espresso come peso fresco negli individui di cavedano campionati nei tributari.
In rosso: standard di qualità ambientale per il biota (SQA_{biota})

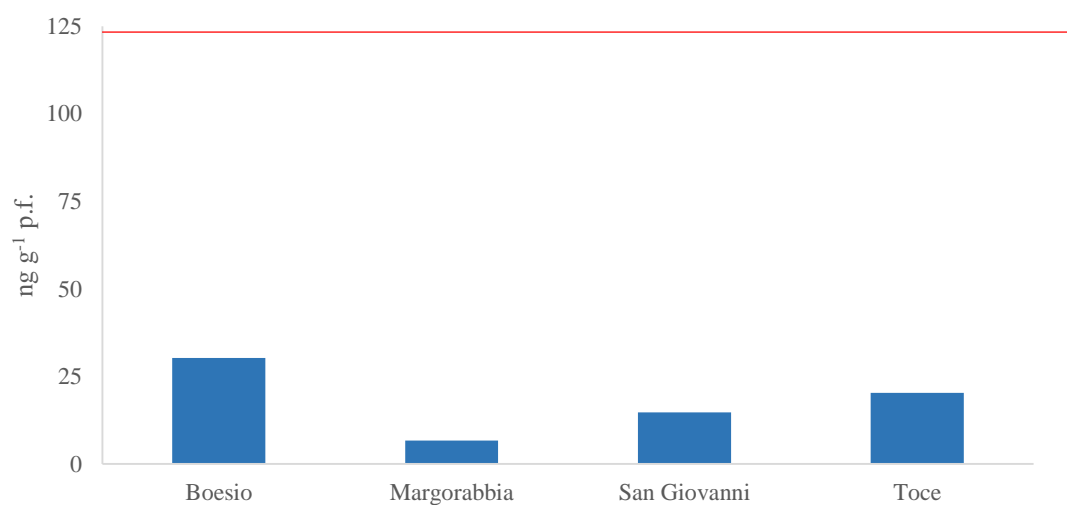


Fig. 4.20. Concentrazione totale dei PCB indicatori (CB 28, 52, 101, 138, 153, 180) espresso come peso fresco negli individui di trota fario campionati nei tributari.
In rosso: standard di qualità ambientale per il biota (SQA_{biota})

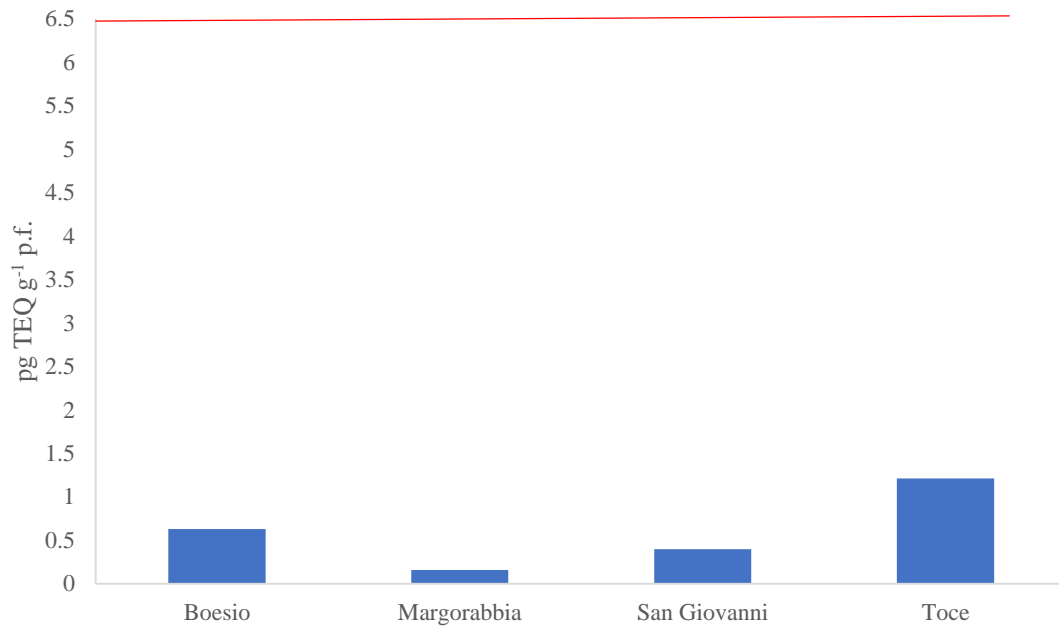


Fig. 4.21. Concentrazione totale dei *dioxin like*-PCB espresso come TEQ peso fresco negli individui di cavedano campionati nei tributari. In rosso: standard di qualità ambientale per il biota (SQA_{biota})

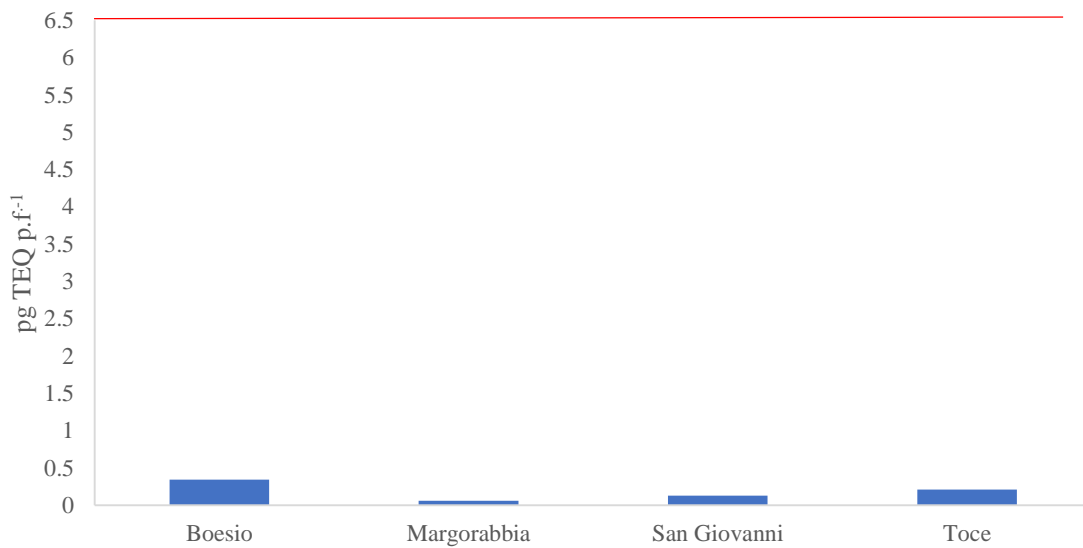


Fig. 4.22. Concentrazione totale dei *dioxin like*-PCB espresso come TEQ peso fresco negli individui di trota fario campionati nei tributari. In rosso: standard di qualità ambientale per il biota (SQA_{biota})

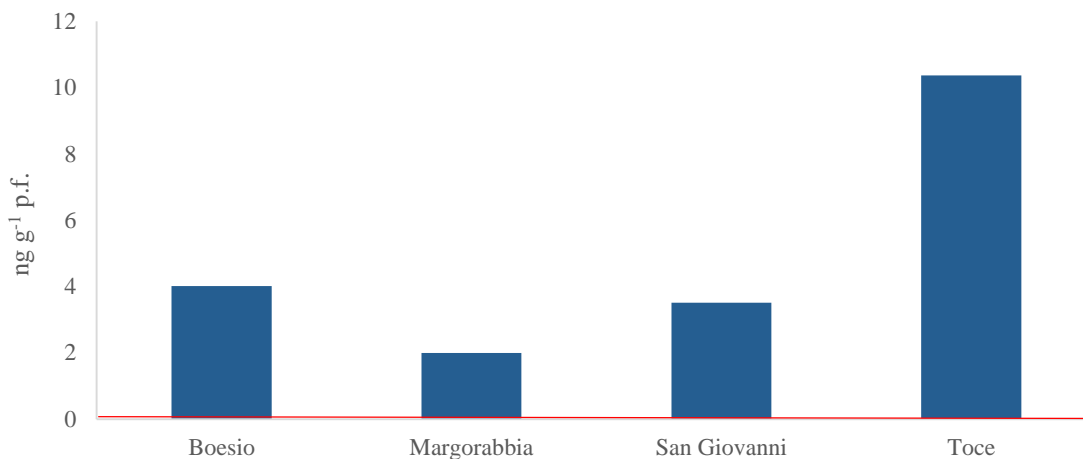


Fig. 4.23. Concentrazione totale dei PBDE espresso come peso fresco negli individui di cavedano campionati nei tributari. In rosso: standard di qualità ambientale per il biota (SQA_{biota})

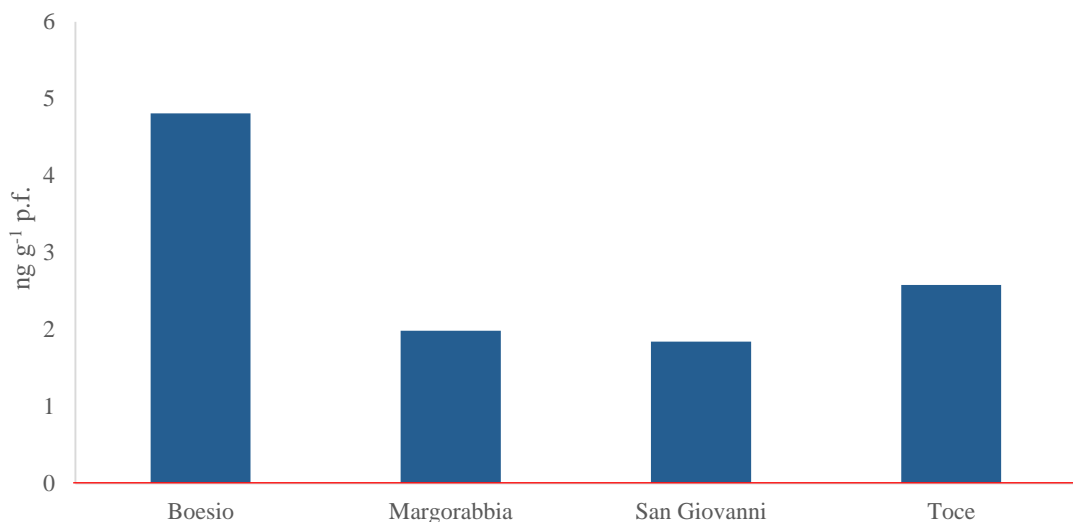


Fig. 4.24. Concentrazione totale dei PBDE espresso come peso fresco negli individui di trota fario campionati nei tributari. In rosso: standard di qualità ambientale per il biota (SQA_{biota})

Andamento temporale della contaminazione

I livelli di POPs misurati nel 2020 sono stati comparati con quelli rilevati nelle campagne di monitoraggio relative agli anni 2017-2019 nei fiumi Boesio e Toce, poiché per questi due tributari avevamo a disposizione i dati completi per le due specie considerate. Per il San Giovanni e Margorabbia la serie storica è limitata agli anni 2018-2020 e 2019-2020, rispettivamente.

Per quanto concerne il fiume Boesio, il trend temporale dei DDx nel cavedano è risultato stabile, ad eccezione dell'anno 2018, per cui si è osservata una riduzione transitoria della contaminazione. Nella trota, invece, è stata osservata una riduzione marcata della contaminazione a partire dal 2018 (Fig. 4.25).

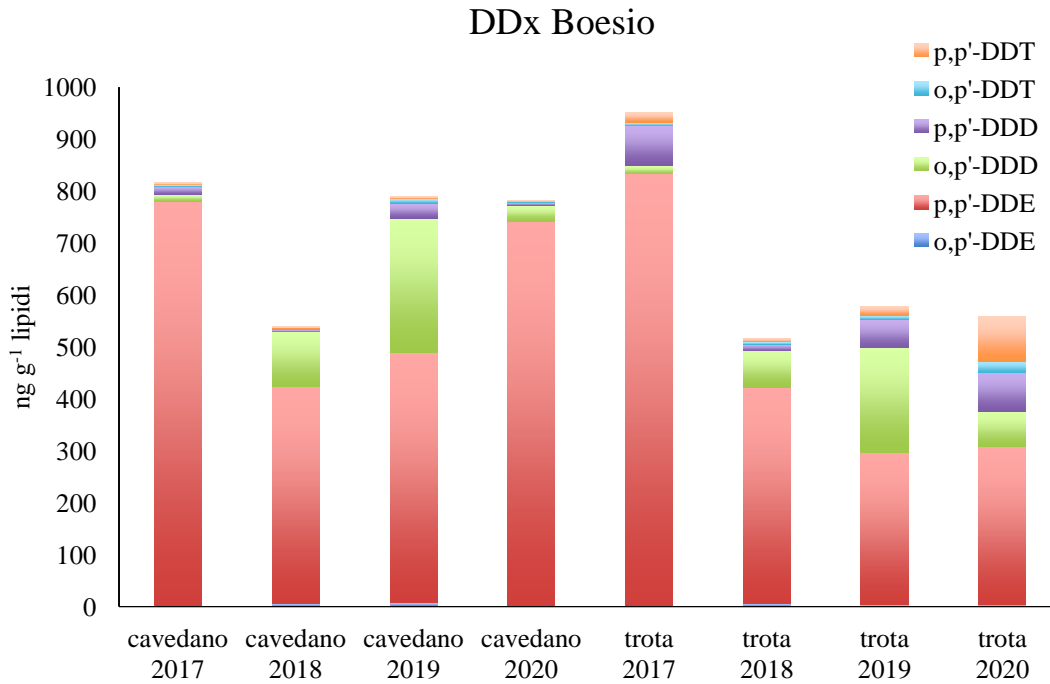


Fig. 4.25. Trend temporale dei DDx negli individui di cavedano e trota fario campionati nel Boesio.

Per quanto concerne l'andamento temporale dei PCB (Fig. 4.26), il profilo di contaminazione risulta omogeneo tra le due specie e nei quattro anni di monitoraggio suggerendo che non ci sia stato un input puntiforme di questi contaminanti nel triennio considerato, ma che negli organismi siano rilevate tracce di contaminazione diffusa e persistente nel tributario.

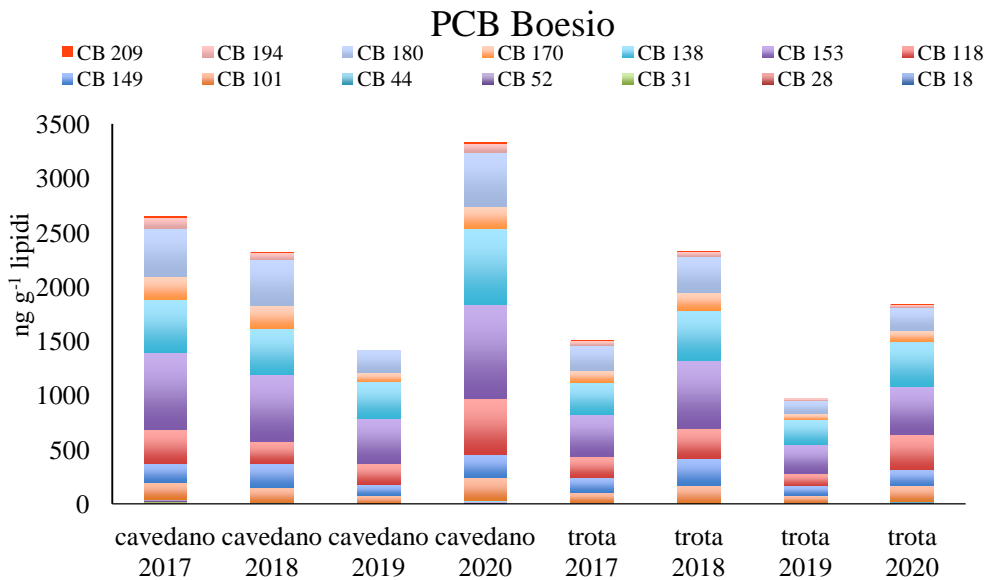


Fig. 4.26. Trend temporale dei PCB negli individui di cavedano e trota fario campionati nel Boesio.

Il profilo di contaminazione a carico del PCB-*dl* è risultato estremamente costante nel tempo in entrambe le specie, ad eccezione dei valori misurati nel cavedano nell'anno 2020, per cui si è osservato un incremento del doppio dei livelli di PCB-*dl* (Fig. 4.27). Questo dato è in linea con i valori dei PCB *non dl* misurati nel cavedano, che sono risultati più elevati nel 2020 rispetto agli anni

precedenti, sebbene in misura meno marcata. Sarà essenziale, quindi, valutare negli anni successivi se si è verificato un incremento della contaminazione da PCB nel tributario a partire dal 2020, o se si tratti di un'oscillazione limitata nel tempo.

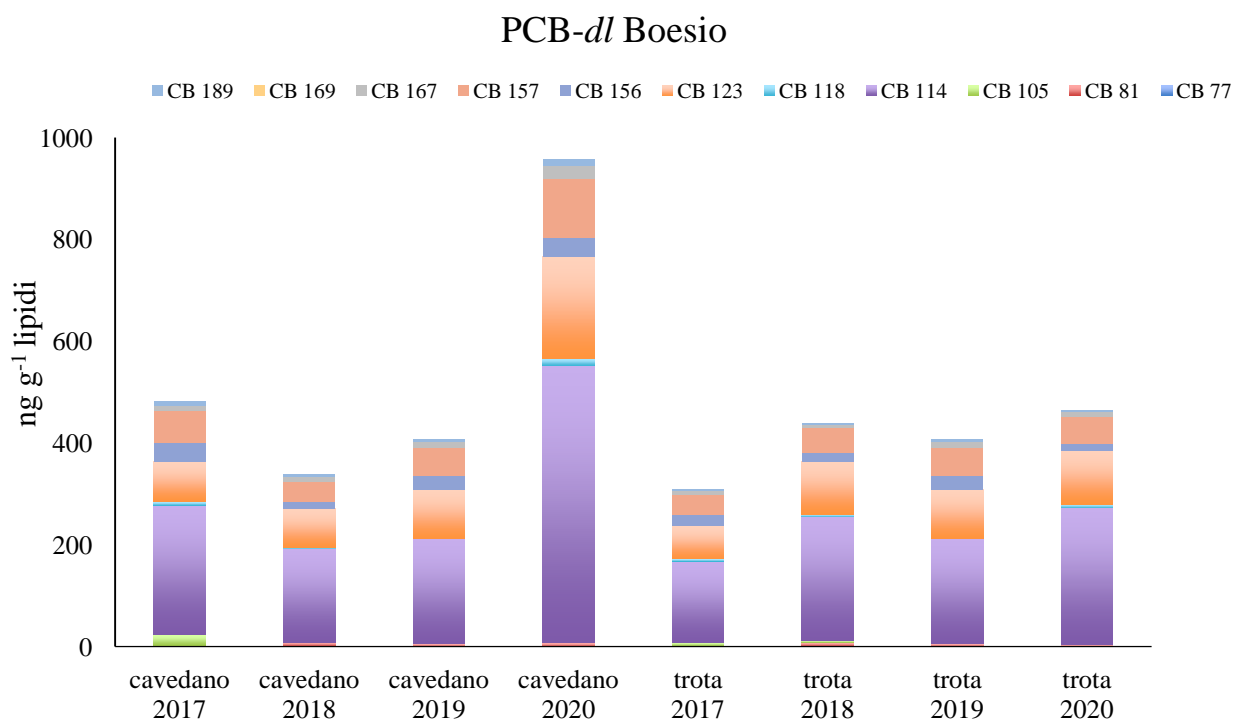


Fig. 4.27. Trend temporale dei PCB-*dl* negli individui di cavedano e trota fario campionati nel Boesio.

Infine, per quanto concerne l'andamento temporale dei PBDE nel fiume Boesio si può osservare una decisa riduzione dei livelli di questi contaminanti nel tempo rispetto al 2017 (Fig. 4.28). Tuttavia l'innalzamento dei livelli di PBDE rilevato nel 2019-2020 rispetto al 2018 in entrambe le specie suggerisce che possa essersi verificata una re-immissione di questi contaminanti nel fiume, probabilmente in seguito a eventi alluvionali, che si sono registrati nell'area nel 2019. Ciò sottolinea ulteriormente la validità e l'importanza del monitoraggio nel corso degli anni a venire.

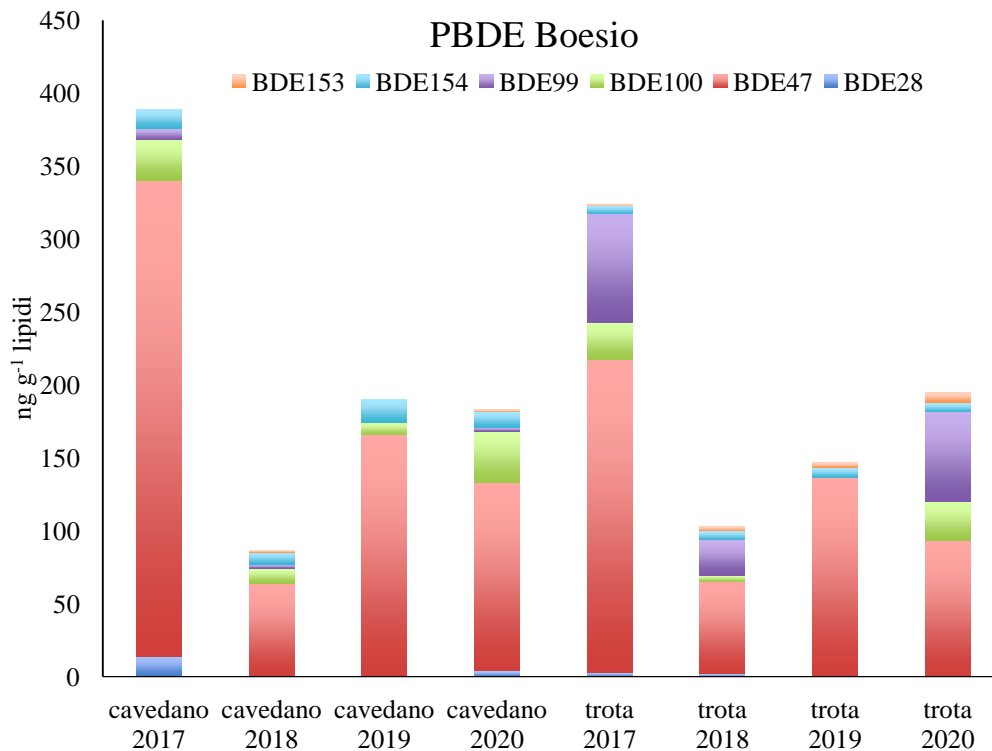


Fig. 4.28. Trend temporale dei PBDE negli individui di cavedano e trota fario campionati nel Boesio.

L'andamento temporale della contaminazione degli individui prelevati nel fiume Toce mostra che la criticità rilevata a carico dei DDX nell'anno 2017 si sia ridimensionata in modo rilevante negli anni successivi (Fig 4.29). I livelli di DDX misurati in entrambe le specie sono calati nel 2019 di quasi 30 volte rispetto al 2017. Anche il profilo di contaminazione mostra che nei campioni più recenti non è stato più rilevato l'o,p'-DDT, che invece era stato riscontrato in percentuale pari a circa il 30% rispetto al totale dei DDX, in entrambe le specie, nel 2017. Tuttavia, nel 2020 i livelli di DDX nel cavedano sono aumentati di 10 volte rispetto al biennio precedente, evidenziando come questa contaminazione non sia pienamente risolta. Inoltre, nel cavedano è stata rilevata una percentuale di p,p'-DDD pari al 18%, che suggerisce l'immissione di materiale sedimentario nel fiume. Anche per questo tributario, quindi, saranno essenziali i dati del monitoraggio dei prossimi anni, per valutare se la criticità verrà mantenuta nel tempo.

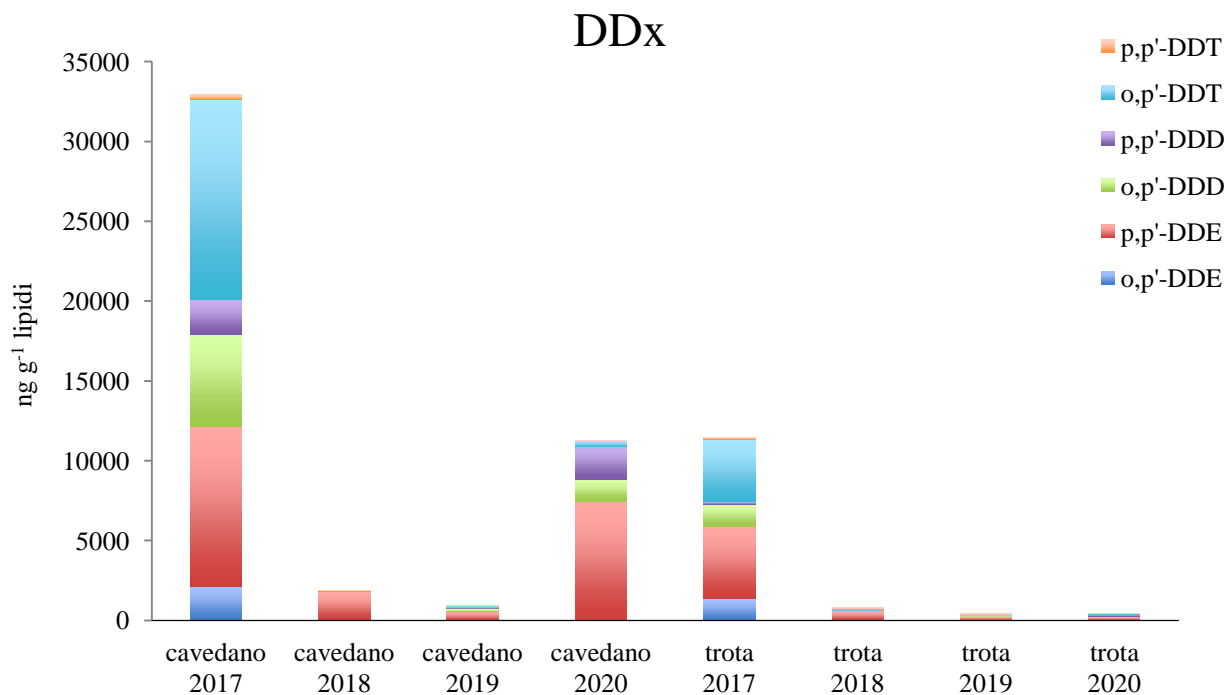


Fig. 4.29 Trend temporale dei DDx negli individui di cavedano e trota fario campionati nel Toce.

Per quanto riguarda l'accumulo di PCB nel Toce (Fig. 4.30) i livelli sono risultati abbastanza variabili nell'arco dei 4 anni per il cavedano, mentre la trota ha mostrato un profilo omogeneo di contaminazione nel tempo. Così come osservato per il Boesio i dati sembrano suggerire che per questa classe di contaminanti ci sia una condizione di contaminazione diffusa.

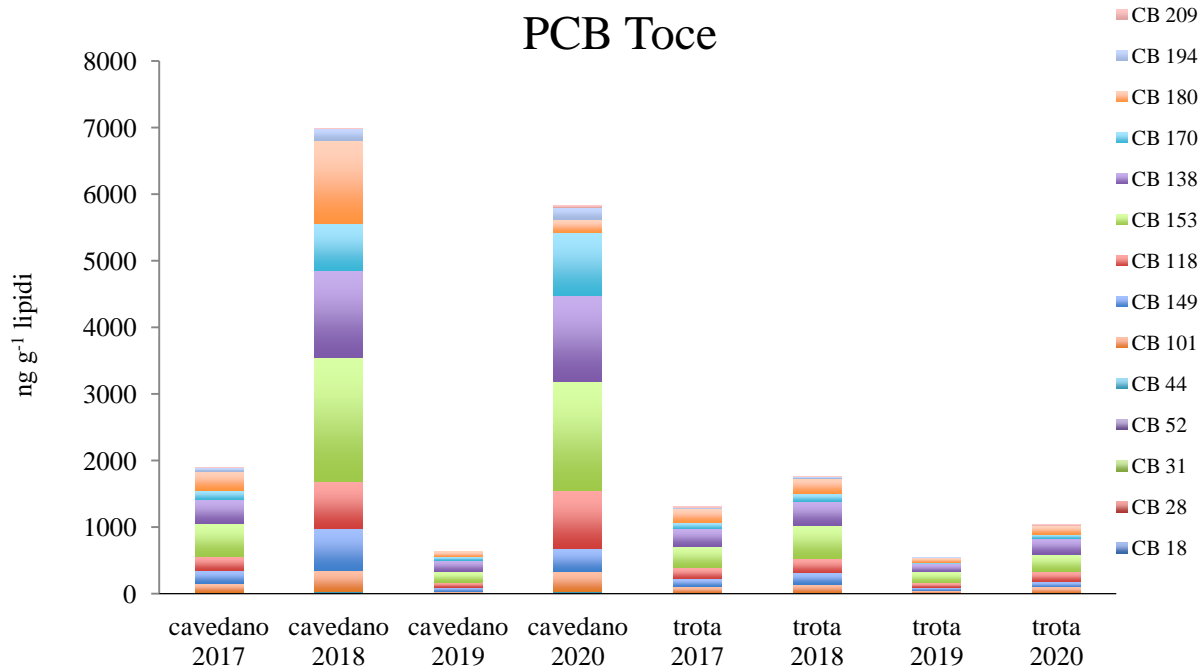


Fig. 4.30. Trend temporale dei PCB negli individui di cavedano e trota fario campionati nel Toce.

Il pattern di contaminazione dei PCB-*dl* (Fig. 4.31) è in linea a quello dei PCB, con livelli molto omogenei nei quattro anni per la trota, e invece valori di contaminazione variabili nel cavedano, in cui si sono registrati nell'ultimo anno i livelli più elevati per questa classe di contaminanti.

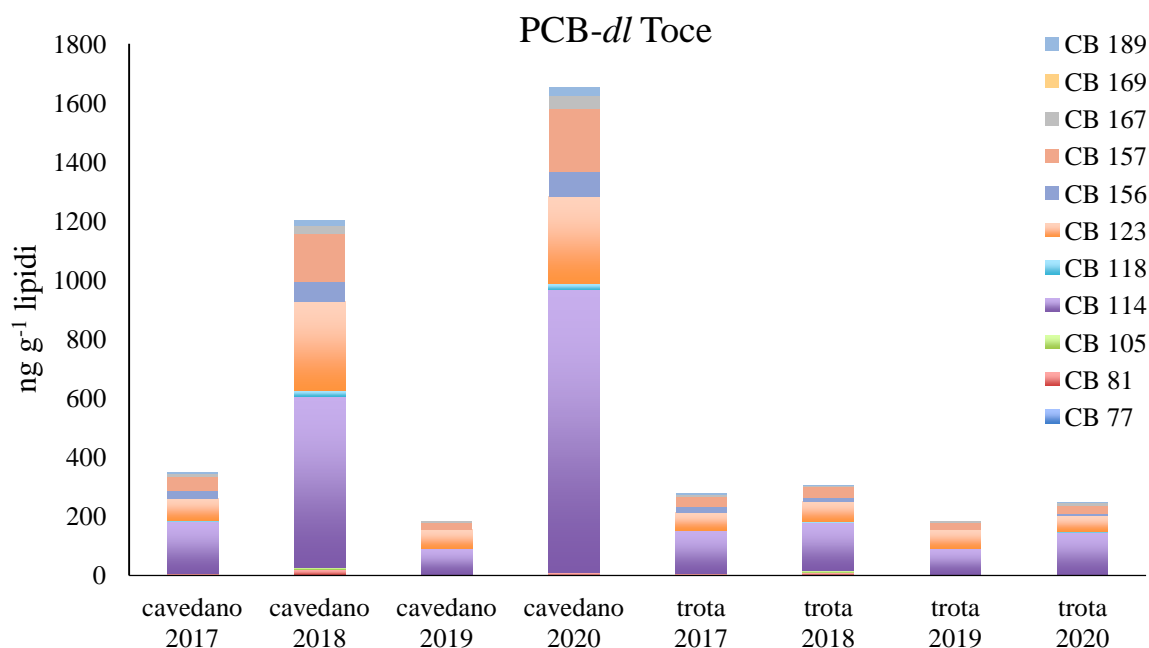


Fig. 4.31. Trend temporale dei PCB-*dl* negli individui di cavedano e trota fario campionati nel Toce.

I livelli di PBDE misurati nei quattro anni nel fiume Toce mostrano un calo evidente di questa classe di contaminanti nella trota fario, sebbene si osservi un aumento dei livelli di questi POPs nel 2020, rispetto all'anno precedente (Fig. 4.32). Al contrario, nel cavedano si è assistito ad una risalita dei livelli di contaminazione nel 2020, con livelli più di 2 volte superiori rispetto agli anni precedenti. Come già osservato per il Boesio, l'innalzamento dei livelli di PBDE rilevato nel 2020 in entrambe le specie suggerisce che possa essersi verificata una re-immissione di questi contaminanti nel fiume, che potrà essere confermata attraverso il monitoraggio di questi contaminanti negli anni a venire.

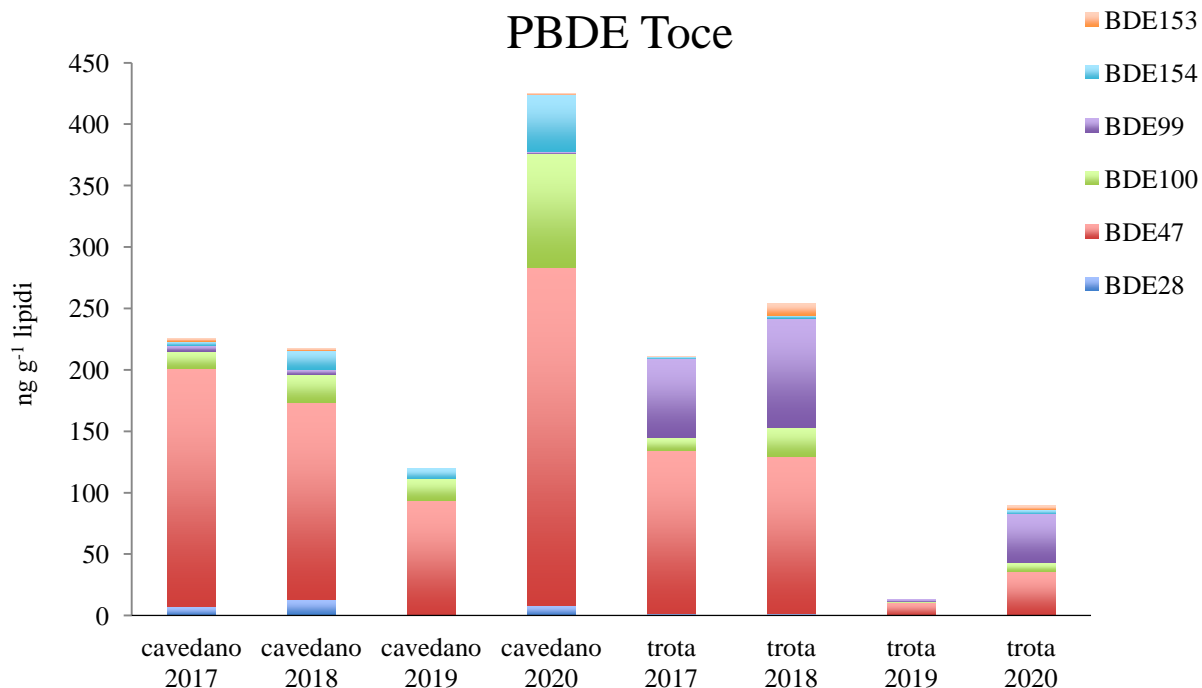


Fig. 4.32. Trend temporale dei PBDE negli individui di cavedano e trota fario campionati nel Toce.

Per quanto concerne il Margorabbia, i dati a disposizione per la trota fario si riferiscono a 3 anni, mentre per i cavedani solo al biennio 2019-2020. I dati relativi ai DDx mostrano un trend in riduzione in entrambe le specie, più marcato nella trota fario (Fig 4.33).

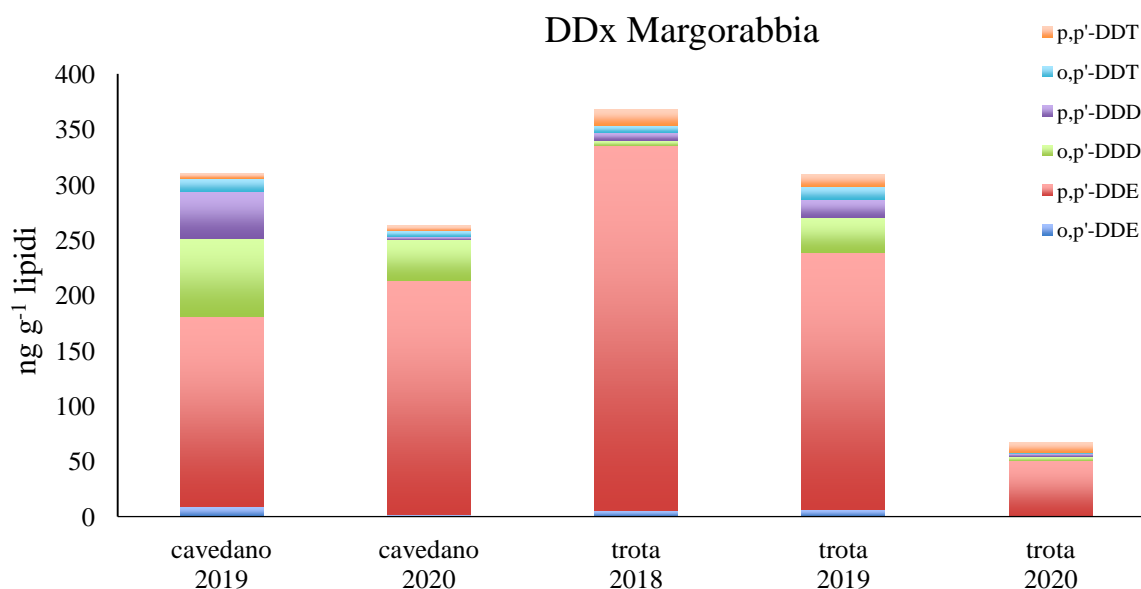


Fig. 4.33. Trend temporale dei DDx negli individui di cavedano e trota fario campionati nel Margorabbia.

Per quanto riguarda i PCB, i trend delle due specie sono contrapposti, con un chiaro decremento osservato per la trota e al contrario un aumento di oltre 5 volte dei livelli di questi contaminanti tra il 2019 e il 2020 nel cavedano (Fig. 4.34). Un andamento sovrapponibile è stato osservato sia per i PCB-*dl* (Fig. 4.35) che per i PBDE, sebbene questi ultimi mostrino differenze meno marcate nei livelli di contaminazione tra i diversi anni in entrambe le specie (Fig. 4.36).

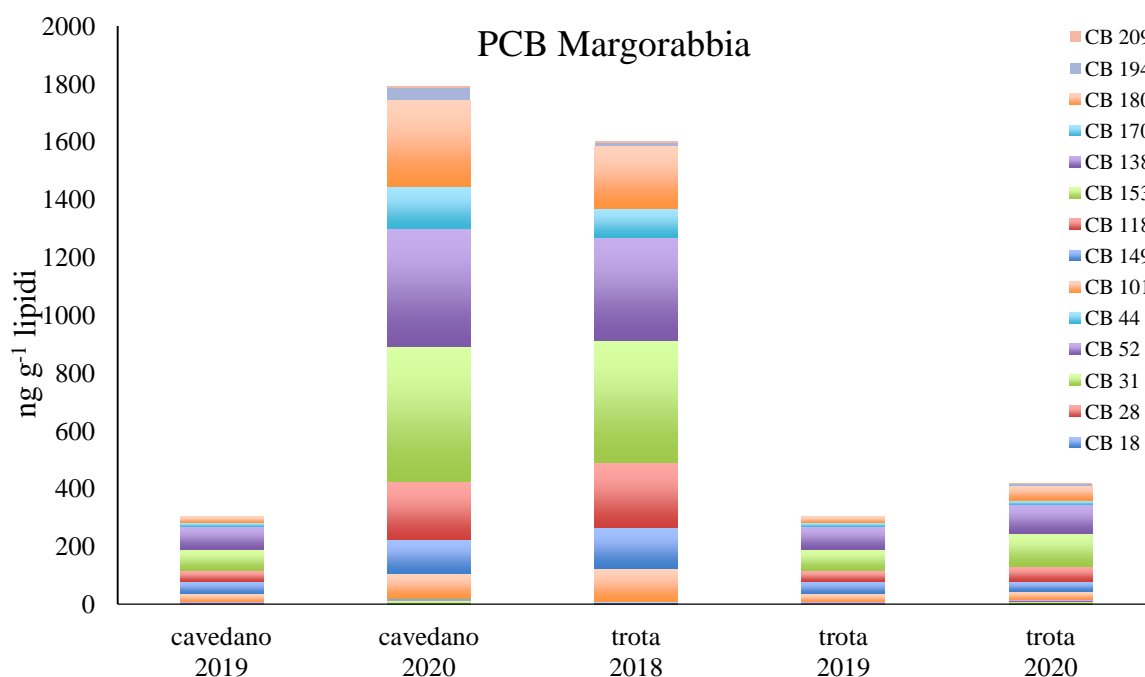


Fig. 4.34. Trend temporale dei PCB negli individui di cavedano e trota fario campionati nel Margorabbia.

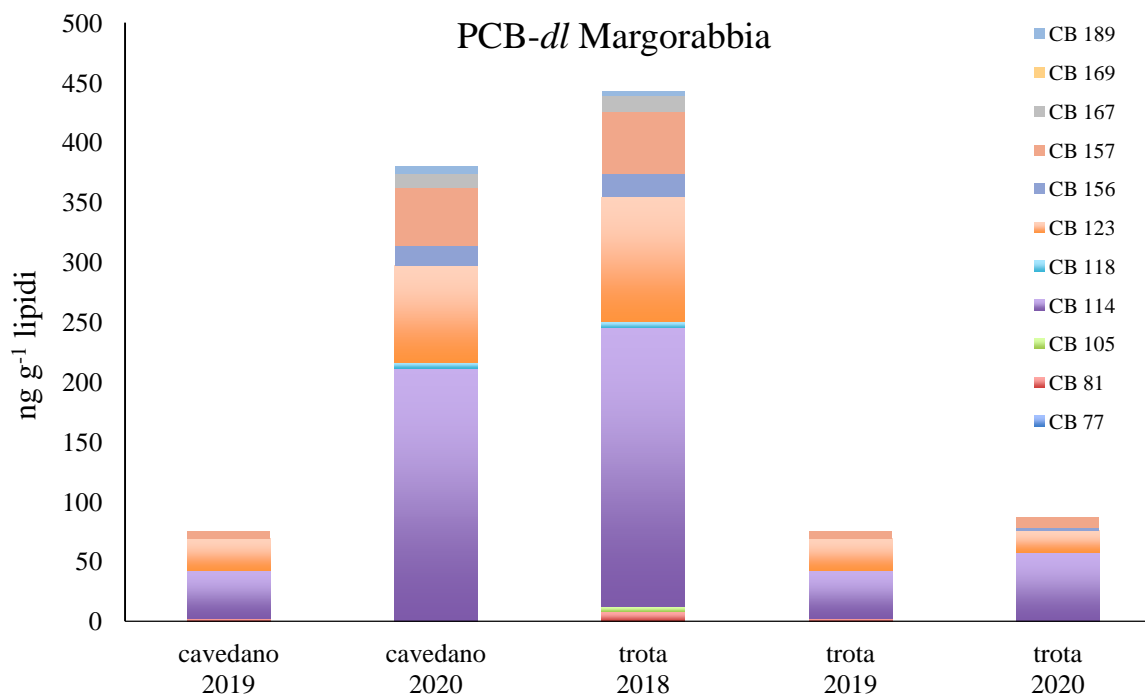


Fig. 4.35. Trend temporale dei PCB-dl negli individui di cavedano e trota fario campionati nel Margorabbia.

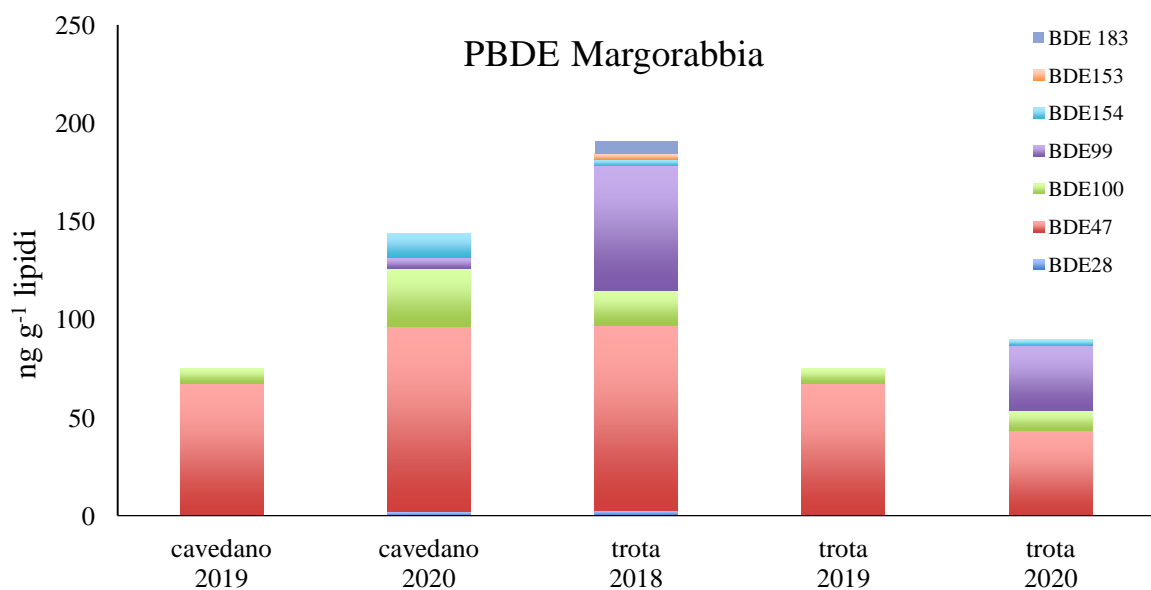


Fig. 4.36. Trend temporale dei PBDE negli individui di cavedano e trota fario campionati nel Margorabbia.

Infine, i dati relativi al San Giovanni riguardano solo il biennio 2019-2020 (Fig. 4.37, 4.38, 4.39 e 4.40). In generale per questo tributario si è osservato un incremento di tutte e quattro le classi di contaminanti presi in esame, più evidente nel cavedano rispetto alla trota. Nello specifico, nel cavedano si è osservato un aumento di circa 3 volte per i DDX i PBDE e di oltre 5 volte per i PCB e PCB-*dl*. Ciò suggerisce la possibilità che sia avvenuta una immissione recente di contaminanti, che dovrà comunque essere confermata nei prossimi anni.

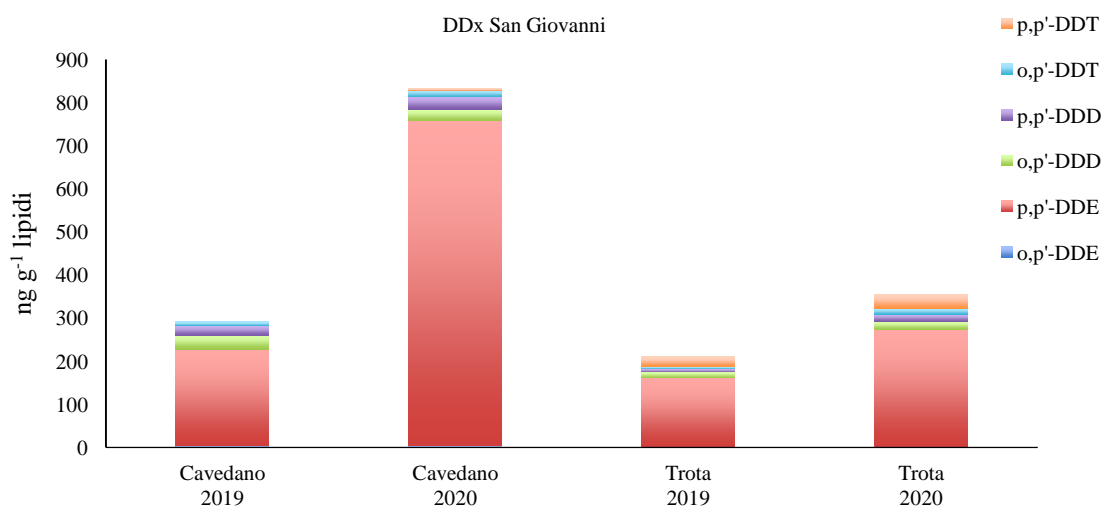


Fig. 4.37. Trend temporale dei DDx negli individui di cavedano e trota fario campionati nel San Giovanni

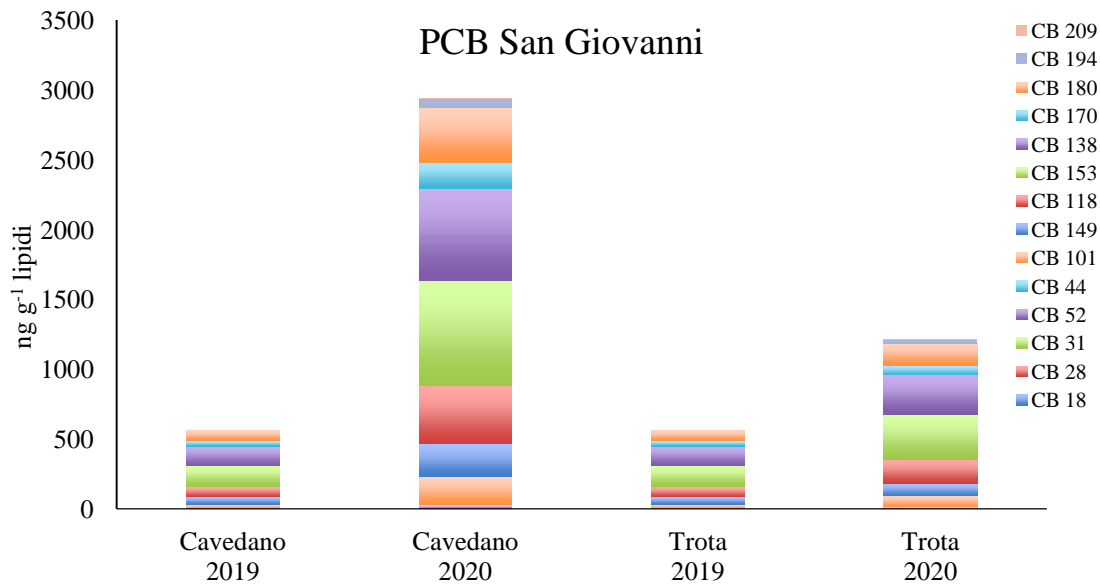


Fig. 4.38. Trend temporale dei PCB negli individui di cavedano e trota fario campionati nel San Giovanni

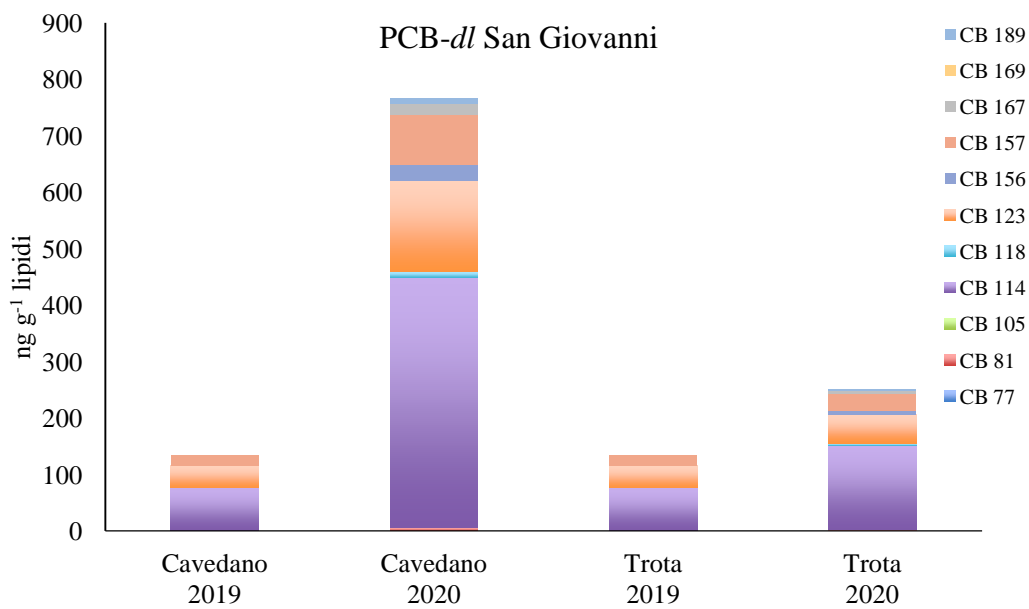


Fig. 4.39. Trend temporale dei PCB-dl negli individui di cavedano e trota fario campionati nel San Giovanni

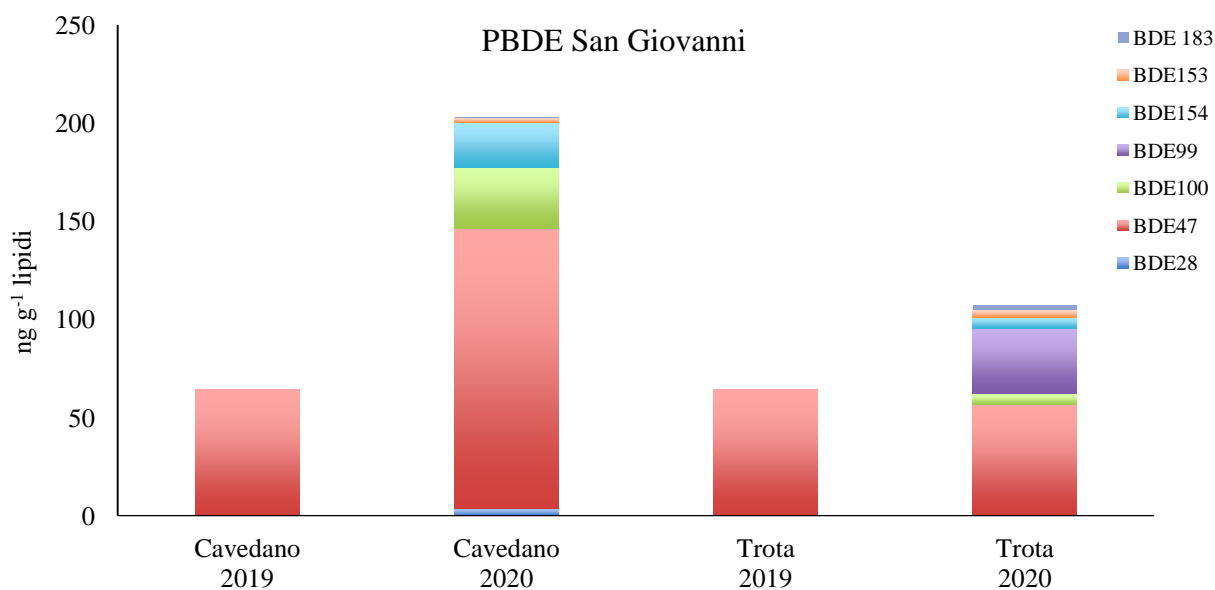


Fig. 4.40. Trend temporale dei PBDE negli individui di cavedano e trota fario campionati nel San Giovanni

Considerazioni finali

In generale, i risultati ottenuti in questa campagna di campionamento della fauna ittica residente nei tributari del Verbano hanno evidenziato una criticità per i DDX nel F. Toce, in particolare relativa ai cavedani, in cui i livelli di contaminazione superano di oltre 2 volte i limiti imposti dalla normativa italiana per la valutazione dello stato di qualità dei corpi idrici. Anche per i PBDE sono stati misurati valori superiori allo SQA_{biota} .

I dati suggeriscono che i tributari monitorati, in particolare il fiume Toce e il Boesio possano contribuire significativamente alla contaminazione del bacino lacustre a causa della presenza lungo l'asta fluviale di sorgenti per i contaminanti prioritari analizzati principalmente di natura industriale. I fiumi Margorabbia e San Giovanni, come atteso, sembrano, invece, caratterizzati da un basso livello di contaminazione, che però risulta in crescita nel San Giovanni, evidenziando quindi la necessità di ulteriori studi, che possano definire più chiaramente il trend temporale di contaminazione per questi corpi idrici.

Confrontando i livelli di contaminazione misurati nell'anno 2020 rispetto a quelli degli anni precedenti, si registra un generale aumento della contaminazione. In particolare, è risultato rilevante per i DDX nei cavedani del Toce. Un trend simile a quanto osservato per i DDX è stato osservato anche per i PBDE, suggerendo un possibile input avvenuto nel corso dell'ultimo anno nei tributari.

I risultati ottenuti sottolineano, quindi, la necessità di proseguire con il monitoraggio di entrambe le specie negli anni successivi.

Il quadro generale di contaminazione rilevato conferma, infine, la validità della scelta di campionare come specie indicatrici il cavedano e la trota fario, poiché entrambe rappresentano in modo adeguato lo stato di contaminazione dei fiumi.

Misura delle concentrazioni di mercurio totale

Sono state analizzate le concentrazioni di mercurio totale in pool di trota fario e cavedano prelevati in quattro tributari del Lago Maggiore nel 2020: Boesio, Margorabbia, Toce e San Giovanni. L'analisi è stata condotta in triplo mediante un analizzatore diretto di mercurio DMA80 (*Direct Mercury Analyzer*, FKV, Bergamo). L'accuratezza delle misure è stata verificata mediante analisi del materiale certificato T22 Tuna fish, del *Joint Research Centre, Commission of European Community*, Ispra, per il quale si è ottenuto un recupero medio del $94\pm 1\%$ ($n = 5$) rispetto al valore certificato. Il coefficiente di variazione percentuale è risultato inferiore al 5%.

I valori più elevati per entrambe le specie sono stati riscontrati nel San Giovanni e i più bassi nel Margorabbia. Le concentrazioni nei cavedani ($0,07-0,16 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.f.}$) sono sempre più elevate rispetto a quelle delle trote ($0,03-0,07 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.f.}$) (Fig. 4.41). Tali differenze potrebbero essere dovute all'età degli organismi analizzati: infatti, l'età dei cavedani è compresa tra 5 e 7 anni, mentre per le trote è di 3-6 anni. Dai dati finora disponibili, si conferma comunque che i cavedani hanno una maggiore capacità di accumulo rispetto alle trote, come dimostrato dai valori relativi a trote e cavedani coevi campionati nel Boesio nel 2017 (CIPAIS, 2018): esemplari di 1-2 anni di trota mostravano valori di $0,02 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.f.}$, mentre i cavedani di $0,04 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.f.}$; esemplari di 3-4 anni di trota mostravano concentrazioni di $0,06 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.f.}$, mentre i cavedani di $0,19 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.f.}$.

Anche per quest'anno si osserva l'esteso superamento dei valori dello Standard di Qualità per il biota (2013/39/UE e D. Lgs. 172/2015), pari a $0,02 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.f.}$, anche per pesci prelevati da tributari del lago esenti da sorgenti attive di contaminazione da mercurio, come il Margorabbia.

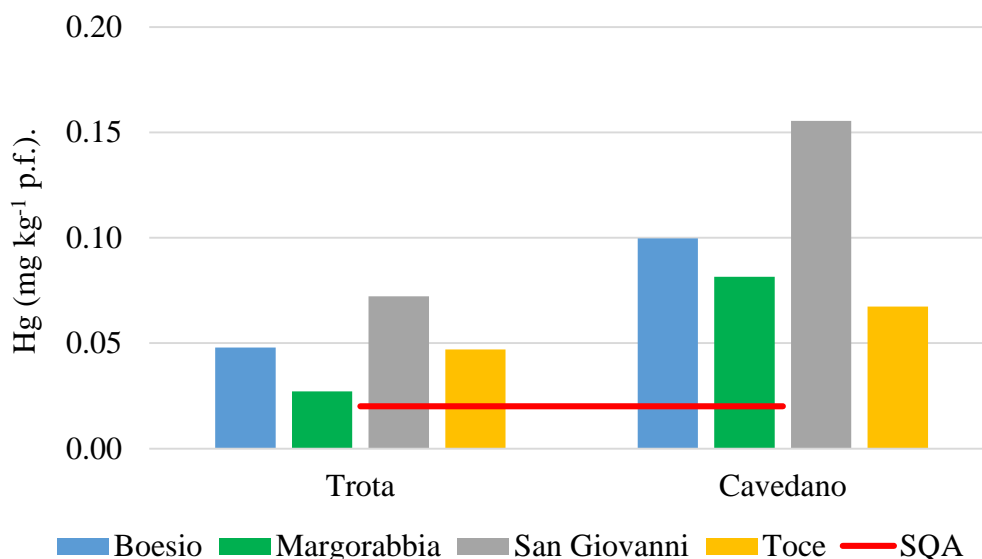


Fig. 4.41. Concentrazioni di mercurio in due specie ittiche dei tributari del Lago Maggiore campionate nel 2020. I risultati sono espressi su peso fresco. La linea rossa rappresenta lo Standard di Qualità Ambientale (SQA) per il biota secondo la normativa europea 2013/39/UE e italiana (D. Lgs. 172/2015), pari a $0,02 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.f.}$

5. INDAGINI LUNGO L'ASTA DEL FIUME TOCE: SEDIMENTI, BIOACCUMULO

Laura Marziali, Alfredo Schiavon, Lucia Valsecchi, Niccolò Pirola, Claudio Roscioli, Davide Silvestri, Erica Valenti, Licia Guzzella, CNR-IRSA, Brugherio (MB)

Campionamento di sedimenti

È stata effettuata un'indagine approfondita per il Fiume Toce per verificare il suo ruolo come sorgente di contaminazione nel veicolare al Lago Maggiore contaminanti quali il DDT e i suoi metaboliti e il mercurio (Hg).

In particolare, sono stati campionati i sedimenti fluviali. Sono state individuate quattro stazioni equidistanti tra di loro lungo il tratto terminale del Fiume Toce compreso tra Domodossola e la foce del fiume (Fig. 5.1). Le stazioni di Domo e Prata sono situate a monte del sito industriale di Pieve Vergonte, sorgente della contaminazione, mentre le altre due (Bosco Tenso e Ornavasso) sono a valle. La stazione di Domo è considerata come controllo negativo, in quanto le precedenti indagini CIP AIS (CIP AIS, 2015, 2019) hanno evidenziato che è esente dalla contaminazione da mercurio e DDx. Nella stazione di Prata, invece, i livelli di mercurio risultano significativamente superiori al valore di fondo, pertanto è interessata da un certo livello di arricchimento. Negli anni precedenti le indagini erano condotte anche nella stazione di Premosello (situata circa 9 km a valle dalla sorgente di inquinamento), ma, al momento del campionamento, è risultata inaccessibile a causa dei lavori per la realizzazione di una rampa di risalita per la fauna ittica. Nella tabella seguente (Tab. 1) sono riportate le coordinate geografiche e la distanza delle stazioni di campionamento dal sito industriale di Pieve Vergonte.

I campionamenti sono stati effettuati a luglio e ottobre 2020. Il sedimento è stato campionato mediante cucchiai dotati di asta estensibile nelle zone deposizionali del fiume. In ogni stazione, sono state miscelate diverse aliquote, per ottenere un campione mediato rappresentativo.

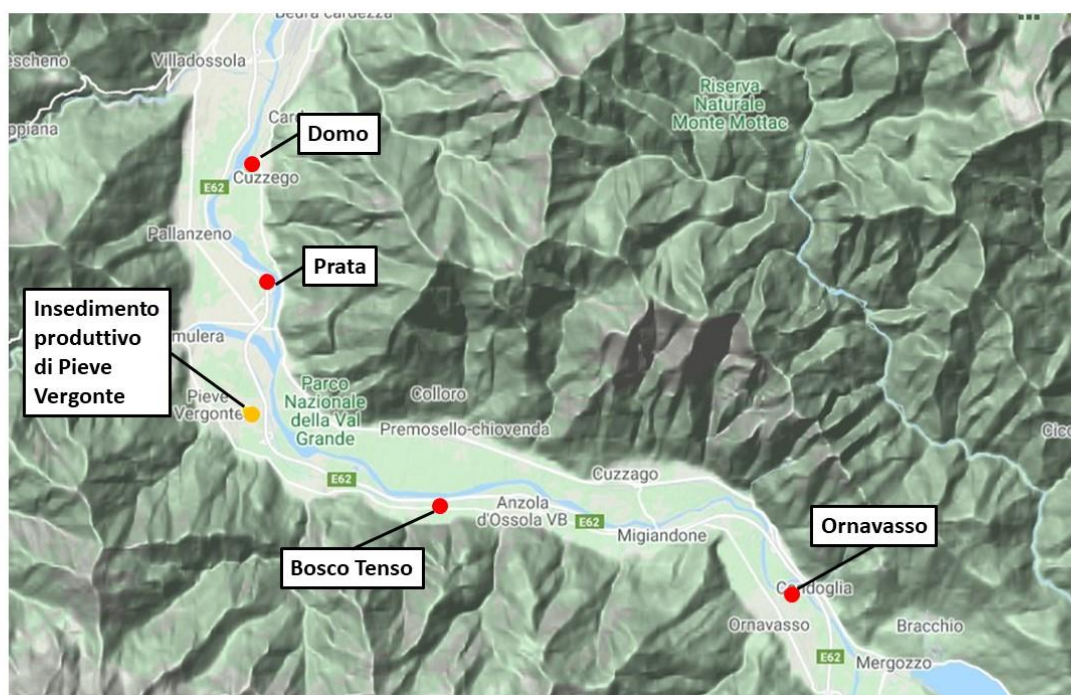


Fig. 5.1. Localizzazione delle stazioni di campionamento e dell'insediamento produttivo di Pieve Vergonte lungo il Fiume Toce.

Tab. 5.1. Stazioni di campionamento: coordinate geografiche e distanza dal sito industriale di Pieve Vergonte (il segno meno indica le stazioni a monte del sito).

Descrizione stazione	Coordinate geografiche		Distanza dalla fonte di inquinamento (km)
	sistema cartografico UTM32 Nord, Datum WGS84		
Domo	5100276,03	444075,93	-8,9
Prata	5098012,01	444370,99	-3,4
Bosco Tenso	5093412,06	447825,34	3,7
Ornavasso	5091494,92	454982,83	13,1

Misura delle concentrazioni di DDx nei sedimenti

Il trattamento del sedimento per l'analisi dei DDx è stato lo stesso di quello riportato nel paragrafo Sedimenti dei tributari.

I risultati delle analisi del sedimento fine (< 63 μm) del Fiume Toce per i DDx sono riportate in Figura 5.2; sono rappresentate le concentrazioni totali e i contributi dei singoli composti del DDx ottenuti per i campioni di Luglio ed Ottobre 2020 nelle stazioni considerate. Le colonne indicano i valori totali espressi in ng g^{-1} p.s., con l'indicazione dei composti presenti; la linea in rosso rappresenta le concentrazioni totali normalizzate sul contenuto di carbonio organico del sedimento (ng g^{-1} C.O.).

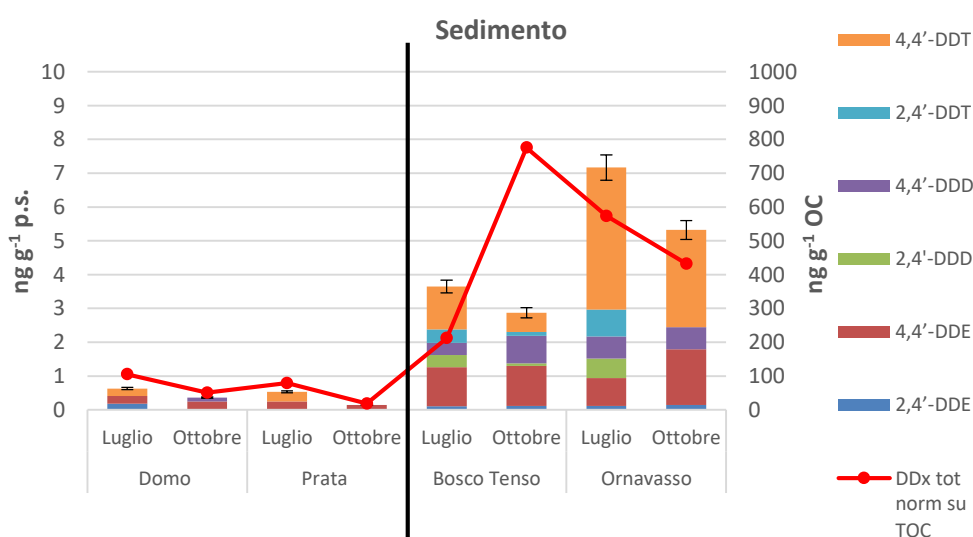


Fig. 5.2 - Concentrazioni di DDx nei sedimenti delle stazioni del Fiume Toce campionate a Luglio ed Ottobre 2020 (esprese in ng g^{-1} p.s. e in ng g^{-1} OC). La linea nera separa le stazioni a monte da quelle a valle del sito produttivo

Il profilo dei DDx nei siti a valle di Bosco Tenso e Ornavasso presenta una maggiore contaminazione rispetto ai punti a monte, con una prevalenza di o,p'-DDT, p,p'-DDT e p,p'-DDE; tale fingerprint è differente da quello misurato nel 2019 in cui i composti prevalente nei siti a valle del sito industriale

erano il o,p'-DDD e p,p'-DDD. Le concentrazioni totali di DDX sono invece molto simili a quelle dell'anno precedente. Nel 2020 il campionamento più contaminato è risultato quello di luglio rispetto ad ottobre.

Misura delle concentrazioni di mercurio (Hg) nei sedimenti

L'indagine ha riguardato gli stessi campioni utilizzati per l'analisi dei contaminanti organici. I campioni sono stati liofilizzati e omogenizzati manualmente o tramite micromulino a biglie. Le analisi del mercurio totale sono state condotte su aliquote di circa 0,1 g di campione utilizzando l'analizzatore diretto di mercurio DMA80 (*Direct Mercury Analyzer*, FKV, Bergamo). L'accuratezza è stata verificata mediante analisi del materiale certificato BCR-320R *Channel sediment* dell'*Institute for Reference Materials and Measurements, Joint Research Centre, European Commission*, ottenendo un recupero medio del 105%. I campioni sono stati analizzati in triplo, ottenendo coefficienti di variazione $\leq 5\%$.

A luglio le concentrazioni sono risultate essere più elevate (comprese tra 0,024 e 0,121 mg kg⁻¹) rispetto a quelle di ottobre (0,011- 0,036 mg kg⁻¹) (Fig. 5.3). Questo dato è in linea con la serie storica, che mostra valori generalmente più elevati nel periodo primaverile rispetto a quello autunnale. Le concentrazioni di ottobre risultano in linea con il valore di fondo di $0,044 \pm 0,026$ mg kg⁻¹ p.s. (Vignati e Guilizzoni, 2011).

Si conferma il gradiente monte-valle di concentrazione, con i valori a valle di Pieve Vergonte generalmente più elevati rispetto a quelli di monte. Le concentrazioni sono paragonabili a quelle riscontrate nel 2019, ad eccezione del picco riscontrato nel campione di luglio di Domo (0,084 mg kg⁻¹): questo dato è paragonabile al valore riscontrato in aprile 2016 (0,092 mg kg⁻¹) e potrebbe essere messo in relazione con alcuni lavori in alveo condotti nel corso del 2020 a monte del punto di campionamento.

Non si osserva il superamento dei valori di cb-TEC secondo MacDonald et al. (2000) di 0,18 mg kg⁻¹ p.s., ossia la soglia al di sotto della quale non sono attesi effetti avversi sugli organismi acquatici (Fig. 5.3)

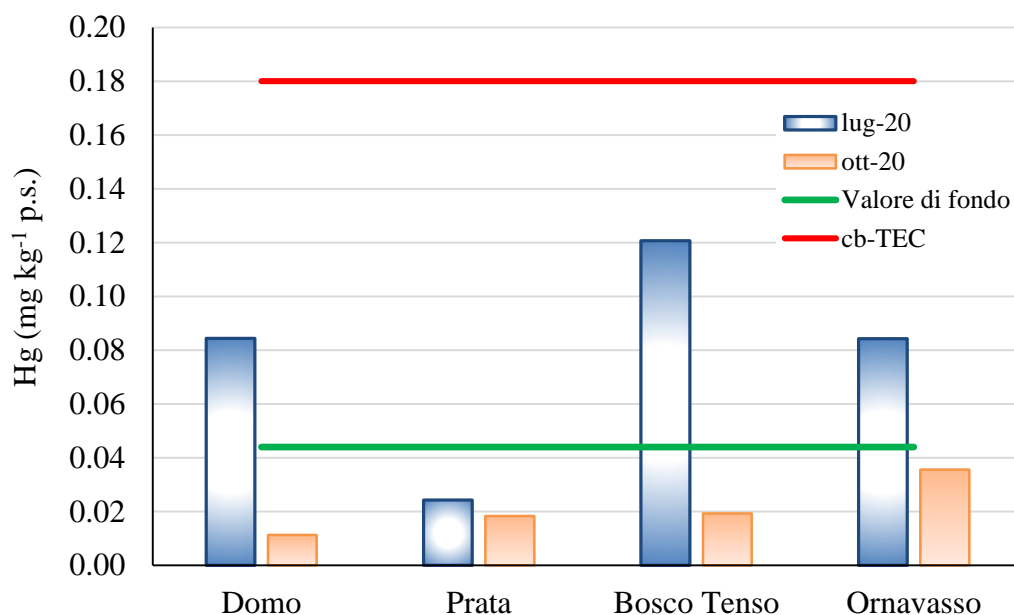


Fig. 5.3 - Concentrazioni di mercurio totale nei sedimenti delle varie stazioni del Fiume Toce campionati a luglio e ottobre 2020. Le stazioni sono ordinate da monte verso valle.

La linea rossa rappresenta il valore di cb-TEC (MacDonald et al., 2000), pari a $0,18 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.s.}$; la linea verde rappresenta il valore di fondo stimato da Vignati e Guilizzoni (2011), pari a $0,044 \pm 0,026 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.s.}$

Campionamento del macrobenthos indigeno del Fiume Toce

Per valutare il possibile trasferimento dei contaminanti dal comparto abiotico (sedimenti) a quello biotico è stata effettuata l'analisi del bioaccumulo negli organismi acquatici.

Il campionamento degli organismi bentonici è stato effettuato in luglio e ottobre 2020 in 3 stazioni del Toce (Domo, Bosco Tenso e Ornavasso). Non è stato possibile campionare gli organismi nelle stazioni di Premosello, interessata da lavori in alveo, e di Prata, caratterizzata in entrambe le stagioni da livelli di portata troppo elevati per poter effettuare il campionamento.

Per la raccolta è stato impiegato un metodo di tipo qualitativo finalizzato ad ottenere biomassa sufficiente per l'analisi chimica degli organismi. I prelievi sono stati effettuati mediante retini immanicati nelle stesse aree deposizionali in cui è stato effettuato il prelievo dei sedimenti. Gli organismi raccolti sono stati smistati nei principali taxa (mediante indagine visiva) direttamente in campo e lasciati spurgare per 6 ore in acqua di fiume, prima del congelamento a -20°C in freezer da campo. I taxa considerati sono stati: Crostacei Gammaridae, Efemerotteri Baetidae e Heptageniidae, Ditteri (Tipulidae, Tabanidae e Limoniidae), già descritti in CIP AIS (2015). I campioni sono stati successivamente liofilizzati e omogeneizzati mediante micromulino a biglie. Nella stazione di Domo a Luglio non è stato possibile reperire una biomassa di Gammaridi sufficiente per l'analisi chimica.

Analisi di DDx in organismi bentonici nativi

Dopo la liofilizzazione e l'omogeneizzazione, il trattamento dei campioni è stato identico a quanto riportato nel capitolo "Indagini sul comparto ittico" per quanto riguarda la determinazione dei DDx e del contenuto lipidico.

La validazione del metodo analitico e il controllo di qualità sono stati effettuati analizzando bianchi e aliquote di materiale certificato, NIST-2974a "Freeze-Dried Mussel Tissue" (specie *Mytilus*

edulis), fornito dal National Institute of Standards and Technology (USA). I composti indagati sono stati: p,p'-DDE, p,p'-DDD e p,p'-DDT. Le concentrazioni medie ottenute per i DDx dalle repliche confrontate con il valore di riferimento sono mostrate in Figura 5.4. I valori ottenuti rientravano in un intervallo di concentrazioni pari a $\pm 30\%$ rispetto ai valori certificati, tranne per quelle del p,p'-DDT, probabilmente a causa dell'elevata volatilità di questo composto che viene parzialmente perso durante le fasi di purificazione del campione stesso.

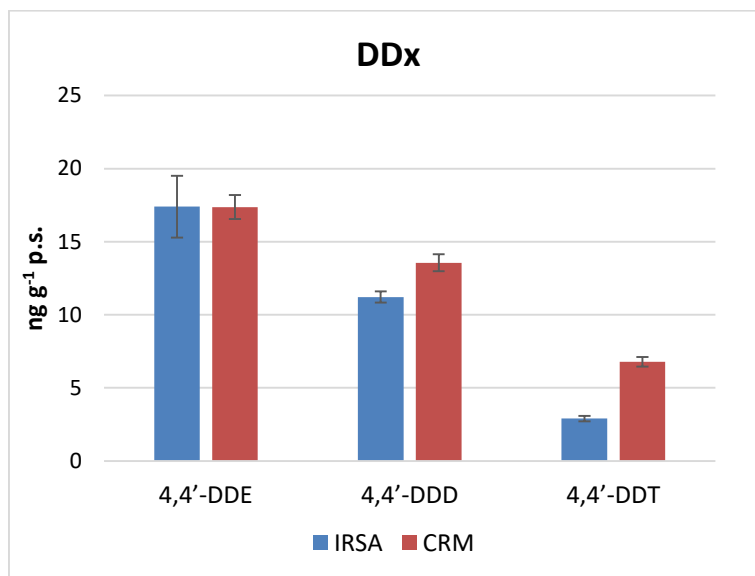


Fig. 5.4 – Risultati del materiale di riferimento NIST-2974a "Freeze-Dried Mussel Tissue" (specie *Mytilus edulis*)

La Figura 5.5 mostra le concentrazioni totali di DDx e i contributi dei singoli composti per il macrobenthos per le stazioni del Toce, in entrambi i campionamenti e ordinate secondo un gradiente monte-valle. Le concentrazioni degli inquinanti analizzati aumentano significativamente da monte a valle, le differenze tra siti sono quindi significative. I taxa che bioaccumulano maggiormente, come già avvenuto in passato dal 2016 al 2019, sono i Gammaridi e i Ditteri. Per i Gammaridi non è stato possibile determinare le concentrazioni a Domo per la ridotta dimensione del campione.

I Ditteri raggiungono concentrazioni di DDx totale di $140 \text{ ng g}^{-1} \text{ p.s.}$ ad Ornavasso a luglio 2020, mentre i Gammaridi raggiungono valori massimi paragonabili, ma a Bosco Tenso a ottobre 2020. Le concentrazioni nel 2020 risultano ridotte rispetto a quelle del 2019.

La distribuzione percentuale media dei vari composti e metaboliti del DDT è piuttosto simile nelle stazioni a valle; si è osservata, in entrambi i casi, una netta prevalenza del 4,4'-DDE (40-80% del totale) rispetto agli altri composti del DDx per tutti i taxa, come avviene principalmente in tutte le matrici biologiche del Lago Maggiore. Il DDE, infatti, è un metabolita che deriva dalla degradazione del DDT in condizioni aerobiche e/o dal metabolismo degli organismi acquatici (pesci, fitoplancton, macrobenthos, ecc.) ed è il composto che presenta la maggiore stabilità temporale e tempi di accumulo più rapidi nel tessuto lipidico.

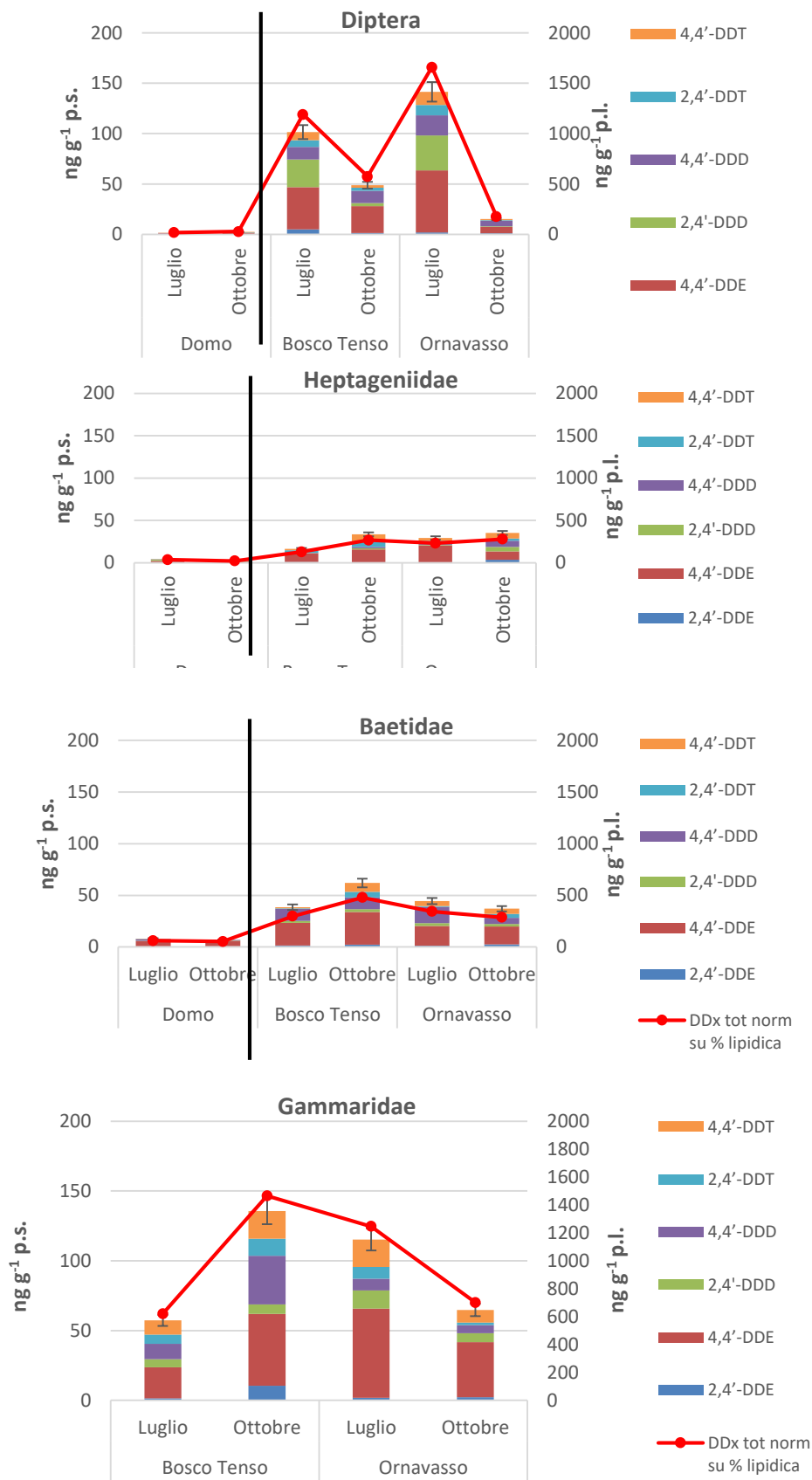


Fig. 5.5 – Concentrazioni di DDT nei diversi taxa analizzati nelle stazioni del Fiume Toce campionate a luglio ed ottobre 2020 (esprese in ng g^{-1} p.s. e in ng g^{-1} OC). La linea nera separa le stazioni a monte da quelle a valle del sito produttivo.

Misura delle concentrazioni di mercurio (Hg) negli organismi

L'analisi del mercurio totale negli organismi è stata condotta mediante analizzatore diretto di mercurio DMA80 (*Direct Mercury Analyzer*, FKV, Bergamo). L'accuratezza delle analisi è stata verificata utilizzando come materiale certificato il BCR-CRM278 *Mussel tissue* dell'*Institute for Reference Materials and Measurements*, per il quale si è ottenuto un recupero del $84 \pm 4\%$ ($n = 3$) rispetto al valore certificato. Il coefficiente di variazione delle analisi, effettuate in doppio o in triplo, è risultato $\leq 5\%$.

Le concentrazioni si confermano generalmente più alte nei Gammaridi e nei Ditteri e più basse negli Heptagenidi e nei Baetidi (Fig. 5.6) e sono generalmente in linea con quelle rilevate nel 2019 (CIPAIS, 2020). I valori più elevati si registrano per i Gammaridi a Ornavasso a luglio 2020 ($0,216 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.s.}$): si tratta del valore più alto della serie storica ad oggi disponibile per questo taxon. Questo aumento potrebbe essere dovuto alla risospensione di sedimenti contaminati dovuta ai lavori in alveo in corso a Premosello presso il ponte di Migliandone. Tuttavia, negli altri taxa non si nota un particolare aumento di concentrazione. Il sito di Domo presenta valori significativamente più bassi rispetto agli altri siti, confermandosi come sito di riferimento. Le differenze tra stagioni sono generalmente di lieve entità.

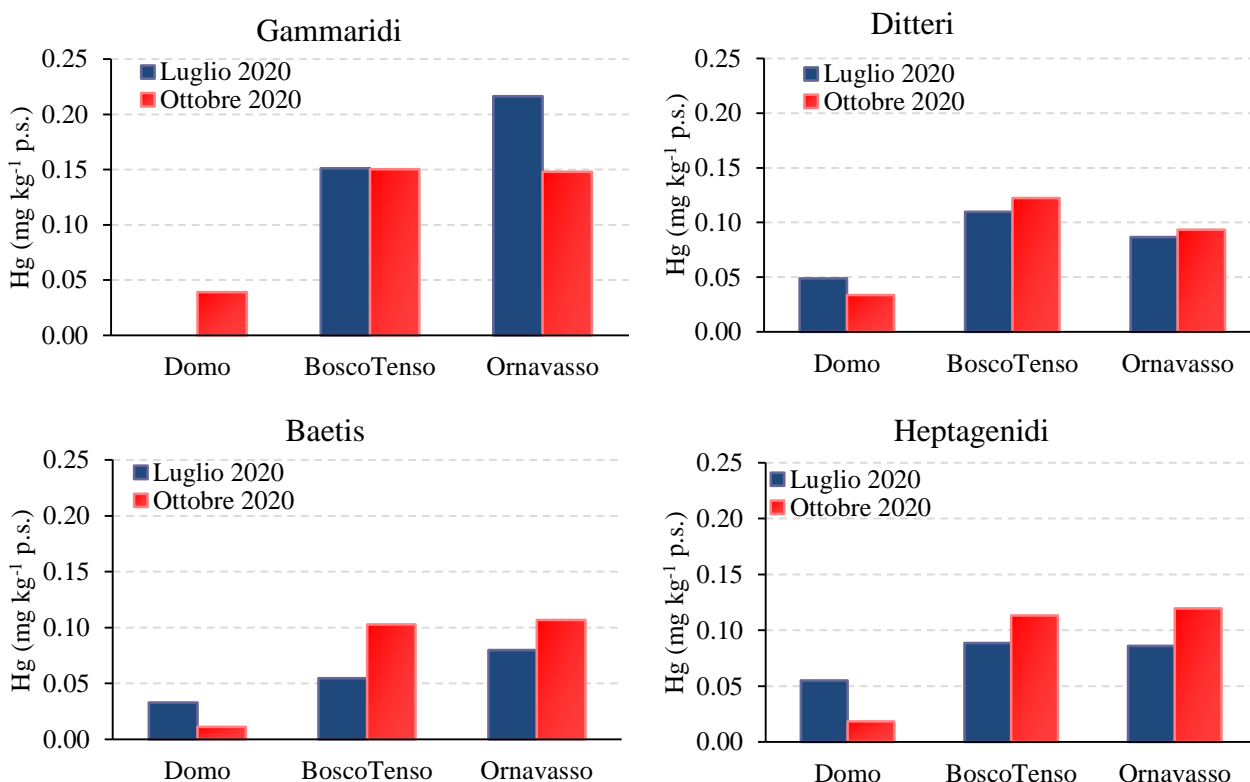


Fig. 5.6. Concentrazioni di mercurio totale nei campioni di benthos indigeno prelevati in 3 stazioni del fiume Toce a luglio e ottobre 2020. I siti sono ordinati da monte a valle.

Calcolo valori di BSAF per DDX e mercurio

A partire dai risultati delle analisi dei campioni di macrobenthos e di sedimenti, prelevati nelle stesse stazioni, è stato calcolato il valore del BSAF (*Biota Sediment Accumulation Factor*). Questo indice è una misura della biodisponibilità del contaminante per gli invertebrati bentonici. Per i composti organici il BSAF equivale al rapporto tra la concentrazione della sostanza nell'organismo normalizzata sulla frazione lipidica dell'organismo ($C_{B/FL}$) e la concentrazione della sostanza nel sedimento normalizzata sul contenuto del carbonio organico ($C_{S/FOC}$), espresso come segue:

$$BSAF = C_{B/FL} / C_{S/FOC}$$

Per i metalli il BSAF si calcola come rapporto tra la concentrazione del contaminante nell'organismo (C_B) e quella nei sedimenti (C_S):

$$BSAF = C_B / C_S$$

Per il calcolo del BSAF è possibile fare riferimento al Protocollo OECD n. 315 (2008).

I valori dei BSAF per i diversi DDX (omologhi e metaboliti) calcolati nelle stazioni del Fiume Toce considerate sono riportati in Tabella 5.2 suddivisi per taxa. Va sottolineato, tuttavia, che il campionamento dei sedimenti è condotto raccogliendo diversi subcampioni nelle zone di sedimentazione, mentre gli organismi del macrobenthos sono campionati in un'area maggiore a monte e valle del sito di campionamento dei sedimenti, quindi è intrinseca una certa variabilità in questo calcolo.

In generale, si è potuto osservare valori di bioaccumulo molto elevati (>10) nei taxa dei Ditteri e dei Gammaridi, soprattutto nelle stazioni di valle a Bosco Tenso e Ornavasso per 4,4'-DDE e 2,4-DDD, mentre sono risultati generalmente inferiori a 10 in Heptageniidi e Baetidi, in buon accordo con quanto riportato negli scorsi anni.

In generale, l'elevato valore di BSAF dei DDE potrebbe essere legato alla trasformazione biologica del DDT in DDE o DDD che modifica quindi l'originale *fingerprint* presente nei sedimenti.

Tab. 5.2 – Valori di BSAF calcolati per i taxa campionati per i DDx (- = non determinati per mancanza di sufficiente campione; n.d. = non determinabile in quanto le concentrazioni in p.s. misurate nel sedimento o negli organismi sono risultate < LOD).

BSAF		BAETIDAE					
		2,4'-DDE	4,4'-DDE	2,4'-DDD	4,4'-DDD	2,4'-DDT	4,4'-DDT
DOMO	Estate	0,14	1,03	n.d.	n.d.	n.d.	0,03
	Autunno	n.d.	1,23	n.d.	0,22	n.d.	n.d.
BOSCO TENSO	Estate	1,57	2,55	0,66	4,28	0,25	0,10
	Autunno	0,50	0,77	1,00	0,39	1,40	0,44
ORNAVASSO	Estate	0,96	2,26	0,47	2,31	0,10	0,11
	Autunno	1,63	1,01	n.d.	0,86	n.d.	0,17

BSAF		DITTERI					
		2,4'-DDE	4,4'-DDE	2,4'-DDD	4,4'-DDD	2,4'-DDT	4,4'-DDT
DOMO	Estate	n.d.	0,34	n.d.	n.d.	n.d.	0,04
	Autunno	n.d.	0,40	n.d.	0,14	n.d.	n.d.
BOSCO TENSO	Estate	9,00	7,36	15,48	7,01	3,28	1,27
	Autunno	0,47	0,99	1,52	0,67	1,18	0,20
ORNAVASSO	Estate	2,20	11,06	8,76	4,54	1,87	0,45
	Autunno	1,13	0,56	n.d.	1,18	n.d.	0,05

BSAF		GAMMARIDAE					
		2,4'-DDE	4,4'-DDE	2,4'-DDD	4,4'-DDD	2,4'-DDT	4,4'-DDT
DOMO	Estate	-	-	-	-	-	-
	Autunno	-	-	-	-	-	-
BOSCO TENSO	Estate	2,53	3,59	2,99	5,63	3,07	1,51
	Autunno	3,50	1,75	3,35	1,72	4,44	1,39
ORNAVASSO	Estate	2,14	10,51	3,03	1,75	1,44	0,63
	Autunno	2,05	3,18	n.d.	1,17	n.d.	0,42

BSAF		HEPTAGENIDAE					
		2,4'-DDE	4,4'-DDE	2,4'-DDD	4,4'-DDD	2,4'-DDT	4,4'-DDT
DOMO	Estate	0,05	0,45	n.d.	n.d.	n.d.	0,10
	Autunno	n.d.	0,20	n.d.	0,27	n.d.	n.d.
BOSCO TENSO	Estate	1,18	1,21	0,17	0,04	1,02	0,17
	Autunno	0,17	0,37	0,51	0,06	1,62	0,46
ORNAVASSO	Estate	0,48	2,38	0,11	0,17	0,49	0,08
	Autunno	2,43	0,58	n.d.	1,09	n.d.	0,22

I valori di BSAF calcolati per il mercurio variano da 0,4 a 7,8 ed evidenziano una capacità di bioaccumulo maggiore, come per i DDX, da parte dei Ditteri e Gammaridae, seguiti da Heptageniidae e, infine, Baetidae (Tab. 5.3). Queste differenze potrebbero essere legate alle loro caratteristiche trofico-funzionali, che determinano una diversa esposizione al contaminante o a una diversa capacità di accumulo. I valori sono generalmente più elevati in ottobre e, in questa stagione, mostrano picchi nei siti a valle di Pieve Vergonte, in particolare a Bosco Tenso.

Tab. 5.3 - Valori di BSAF calcolati per il mercurio per i diversi taxa di macroinvertebrati del Toce campionati a luglio e ottobre 2020 nelle 3 stazioni del Toce.

Luglio 2020	Baetidae	Ditteri	Gammaridae	Heptageniidae
Domo	0,4	0,6	-	0,7
Bosco Tenso	0,5	0,9	1,3	0,7
Ornavasso	0,9	1,0	2,6	1,0

Ottobre 2020	Baetidae	Ditteri	Gammaridae	Heptageniidae
Domo	1,0	3,0	3,5	1,6
Bosco Tenso	5,3	6,3	7,8	5,9
Ornavasso	3,0	2,6	4,2	3,4

6. INDAGINE SUI SEDIMENTI DEI TRIBUTARI

Licia Guzzella, Erica Valenti e Claudio Roscioli, CNR-IRSA, Brugherio (MB)

Laura Marziali, Lucia Valsecchi, Alfredo Schiavon, Gianni Tartari, CNR-IRSA, Brugherio (MB)

Campionamento e misura delle concentrazioni di microinquinanti organici

I contaminanti considerati in questa indagine sono stati: il DDT e i suoi metaboliti, i policlorobifenili (PCB), i polibromodifenileteri (PBDE); inoltre sono proseguite le analisi di alcuni due nuovi composti previsti dalla normativa per le sostanze prioritarie da monitorare in acqua, aggiunti al progetto già nel 2016 (CIPAIS, 2017), l'esabromociclododecano (HBCD) e il decabromodifeniletano (DBDPE). Nel 2020 è stata condotta anche una campagna sugli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) che verrà confrontata con i dati precedenti del 2016 (CIPAIS, 2017).

Per l'analisi dei sedimenti di Bardello, Boesio, Margorabbia, Tresa, Toce e Ticino emissario, si è seguito lo schema già proposto nei precedenti rapporti, analizzando per ciascun bacino idrografico i composti evidenziati come i più critici (CIPAIS, 2017).

Il campionamento dei sedimenti dei cinque tributari è stato svolto con una frequenza quadrimestrale, a febbraio, luglio ed ottobre 2020; i metodi di campionamento e di trattamento dei campioni sono gli stessi riportati sul rapporto CIPAIS dell'anno 2015 (CIPAIS, 2016). Al momento del campionamento, inoltre, è stato annotato il regime idrologico del fiume. Sul campione liofilizzato e setacciato, è stata condotta la determinazione del carbonio organico, avvenuta per ossidazione del sedimento secco mediante bicromato di potassio ed acido solforico concentrato secondo il metodo Walkley Black (US-EPA, 2002). I risultati relativi al regime idrologico e al contenuto percentuale di carbonio organico dei tributari sono riportati nella Tabella 6.1.

Il regime idrologico osservato è stato, per tutti i fiumi, di magra o di magra/morbida per tutti i campionamenti del 2020. Le condizioni idrologiche di morbida in generale favoriscono la deposizione del particolato sospeso in acqua e quindi anche dei contaminanti presenti in tale matrice, mentre in condizione di magra il trasporto del particolato sospeso è ridotto in quanto non si assiste al dilavamento del relativo bacino idrico.

Le percentuali medie di carbonio organico sono risultate pari a: $3,92 \pm 0,91$ per il Ticino emissario, $3,45 \pm 1,32$ per il Margorabbia, $4,03 \pm 2,17$ per il Tresa, $2,83 \pm 0,49$ per il Bardello, $4,73 \pm 1,97$ per il Boesio, $1,28 \pm 0,20$ per Toce. Quindi i fiumi con le maggiori % di carbonio organico sono Ticino Emissario, Margorabbia e Boesio; spicca il valore sempre molto basso del Toce alla foce. Gli stessi dati espressi in coefficienti di variazione percentuali evidenziano come Tresa, Boesio e Margorabbia sia caratterizzati da una ampia variabilità nei tre campionamenti eseguiti nel 2020.

Tab. 6.1. Regime idrologico e contenuto di carbonio organico (%) nei campioni di sedimento dei tributari e dell'emissario campionati nel corso del 2020.

Regime idrologico	Febbraio	Luglio	Ottobre
Ticino Emissario	Magra	Morbida	Magra/Morbida
Margorabbia	Magra	Morbida	Morbida
Tresa	Magra/Morbida	Morbida	Morbida/Piena
Bardello	Magra	Magra	Morbida
Boesio	Magra	Magra	Magra/Morbida
Toce	Magra	Magra	Magra
Carbonio Organico (%)			
Carbonio Organico (%)	Febbraio	Luglio	Ottobre
Ticino Emissario	3,60	3,22	4,94
Margorabbia	2,46	4,94	2,94
Tresa	2,76	6,53	2,80
Bardello	2,58	3,40	2,52
Boesio	6,64	4,85	2,71
Toce	1,04	1,40	1,40

Misura delle concentrazioni di inquinanti organici

Il metodo di preparazione del campione per quanto riguarda le analisi di DDx, PCB, PBDE e IPA è quello riportato nel rapporto CIP AIS dell'anno 2015 (CIP AIS, 2016), mentre per quanto riguarda i composti (HBCD e DBDPE) ci si può riferire alla metodica riportata nel capitolo delle analisi sul comparto ittico del 2018 (CIP AIS, 2019).

La validazione del metodo analitico e il controllo qualità sono stati effettuati, analizzando bianchi e aliquote di materiale certificato (CRM, "PAHs, PCBs, and Pesticides in Fresh Water Sediment", number CNS391-50G) per i DDx ogni 6-8 campioni durante l'analisi dei campioni. Le concentrazioni medie ottenute per i DDx dalle repliche confrontate con il valore di riferimento sono mostrate in Figura 1. Tutti i valori ottenuti rientrano in concentrazioni pari a $\pm 30\%$ rispetto ai valori certificati.

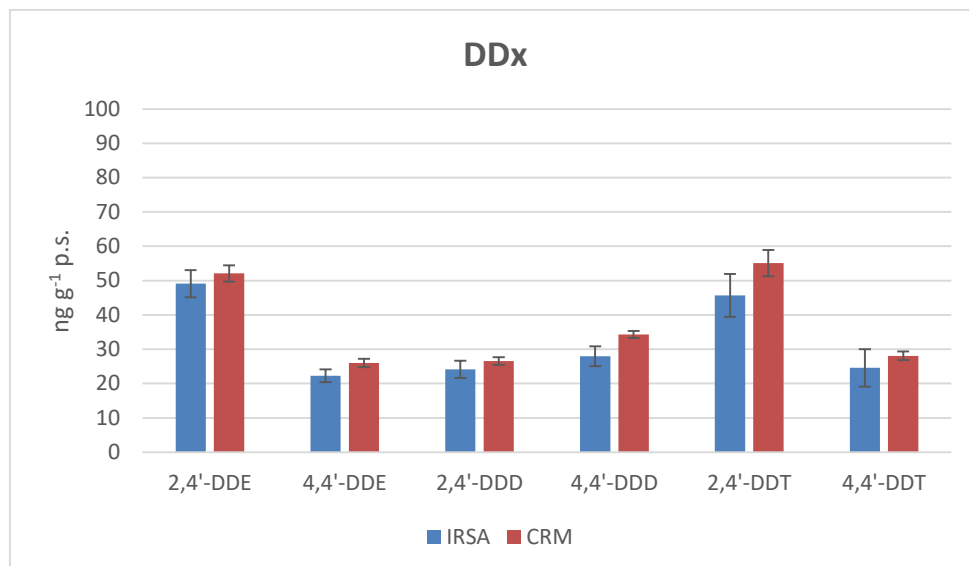


Fig. 6.1. Concentrazioni medie ottenute dalle repliche confrontate con il valore di riferimento CRM “PAHs, PCBs, and Pesticides in Fresh Water Sediment” per i DDx.

Per quanto riguarda i PCBs, non si riscontrano scostamenti maggiori del 30% rispetto ai valori certificati per tutti gli isomeri considerati nelle analisi condotte utilizzando il materiale certificato CRM, “PAHs, PCBs, and Pesticides in Fresh Water Sediment” (number CNS391-50G). Solo il PCB-52 risulta un po' più elevato nel CRM rispetto ai dati prodotti dall'IRSA, si tratta di un congenere molto volatile il cui recupero può essere in parte limitato. Le concentrazioni medie dei PCB ottenute dalle repliche confrontate con il valore di riferimento sono mostrate in Figura 6.2.

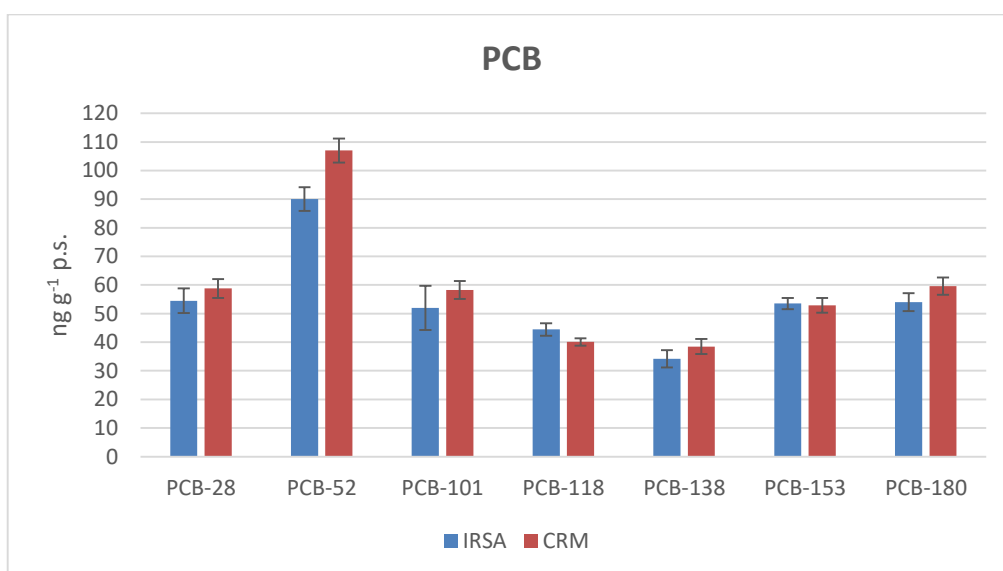


Fig. 6.2. Concentrazioni medie ottenute dalle repliche confrontate con il valore di riferimento CRM, “PAHs, PCBs, and Pesticides in Fresh Water Sediment”, (number CNS391-50G) per i PCB.

Per quanto riguarda gli IPA è stato utilizzato lo stesso CRM “PAHs, PCBs, and Pesticides in Fresh Water Sediment” (number CNS391-50G) per i 15 composti considerati. Non si riscontrano scostamenti maggiori del 30% rispetto ai valori certificati per tutti gli isomeri considerati nelle analisi

condotte, utilizzando sempre lo stesso CNS391-50G. Le concentrazioni medie degli IPA ottenute dalle repliche confrontate con il valore di riferimento sono mostrate in Figura 6.3.

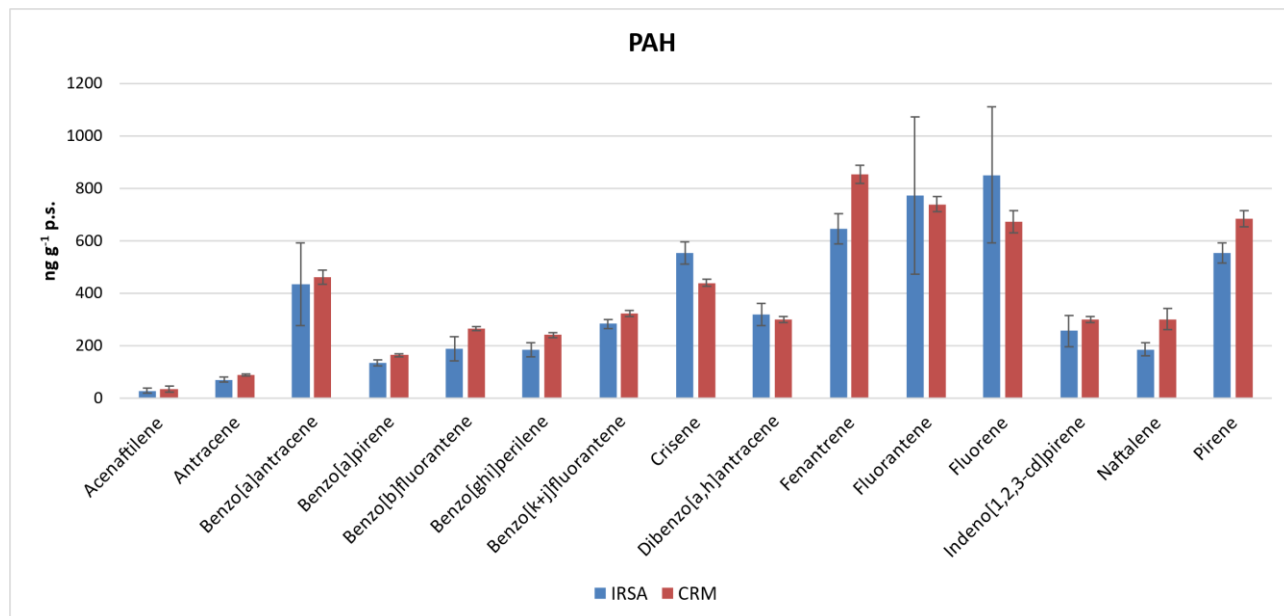


Fig. 6.3. Concentrazioni medie ottenute dalle repliche confrontate con il valore di riferimento CRM, "PAHs, PCBs, and Pesticides in Fresh Water Sediment", (number CNS391-50G) per gli IPA.

Infine, per la validazione dei BDEs si sono analizzate aliquote del materiale certificato BROC - 1169, sedimento fluviale fornito dal Netherlands Institute for Fisheries Research (RIVO); i risultati sono riportati in Figura 6.4. Il confronto fra le misure IRSA e i valori certificati rivela un buon accordo per tutti i congeneri con scostamenti del valore medio IRSA inferiori al 30% rispetto alle concentrazioni certificate.

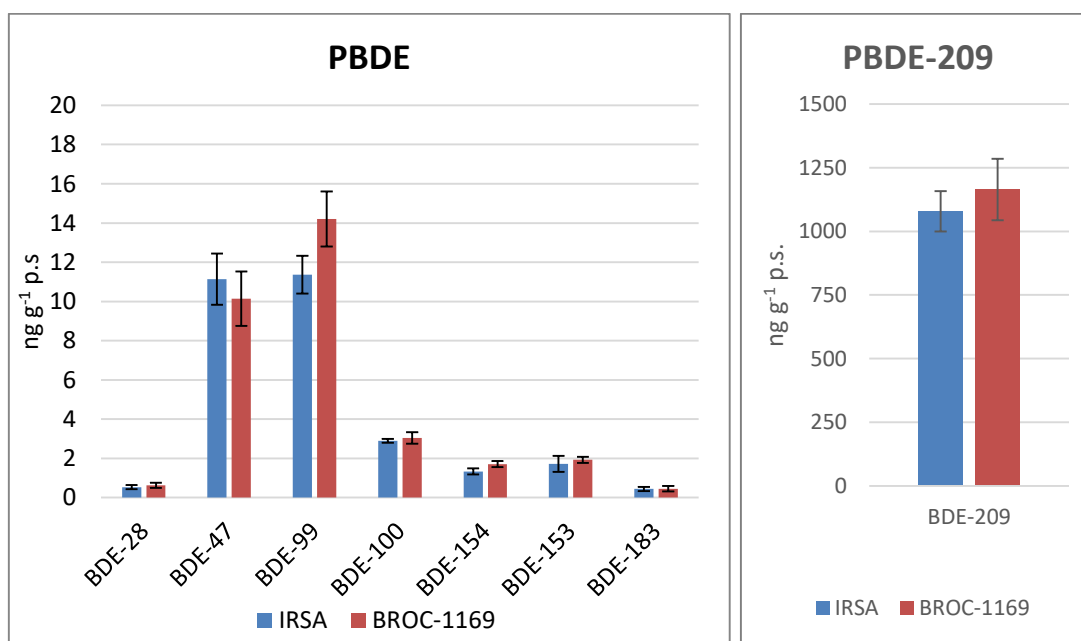


Fig. 6.4. Concentrazioni medie ottenute dalle repliche confrontate con il valore di riferimento BROC - 1169 per i PBDE, riportate in due scale verticali differenti per permetterne una miglior visualizzazione.

In tutti i grafici che rappresentano la contaminazione misurata nei fiumi è stata riportata la deviazione standard relativa riferita al materiale certificato.

In Figura 6.5 sono riportati i risultati delle analisi sui DDX relativi al Toce e Ticino Emissario, con i valori dei singoli isomeri e metaboliti espressi in ng g^{-1} e ng g^{-1} C.O., quindi normalizzati sul contenuto di carbonio organico.

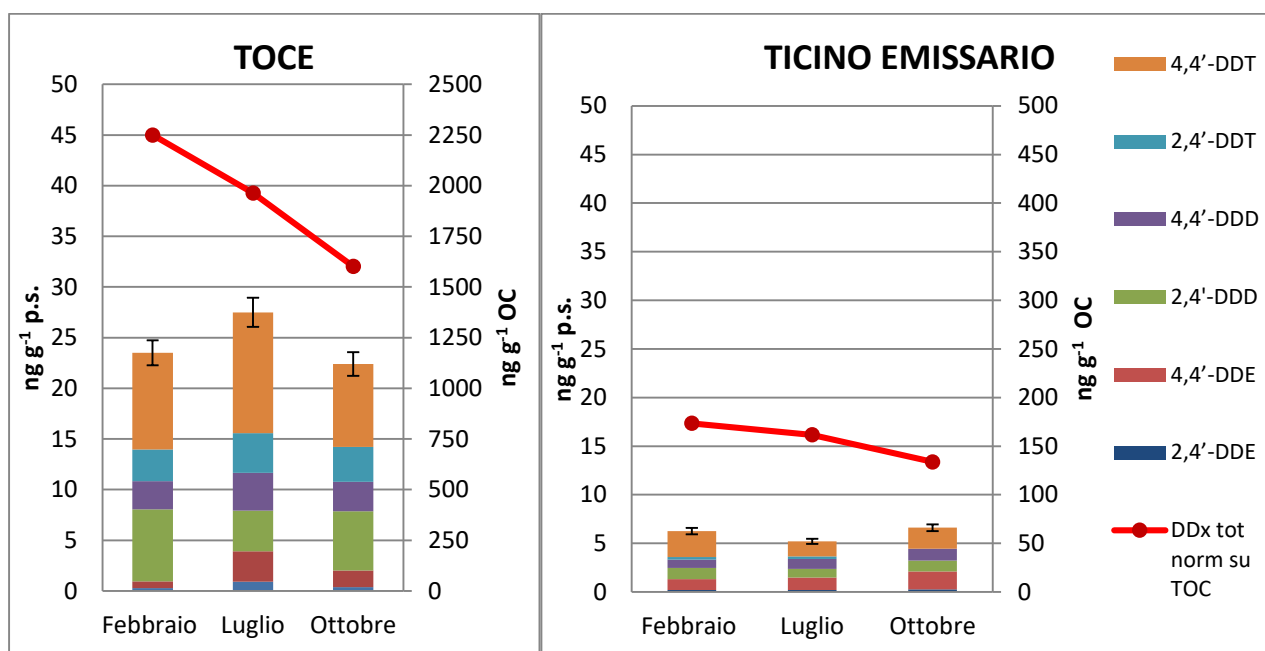


Fig. 6.5. Concentrazioni di DDX (ng g^{-1} p.s. e ng g^{-1} OC) nei sedimenti del Toce e del Ticino Emissario.

Le concentrazioni di DDX totali misurate alla foce del Toce nel 2020 sono circa doppie rispetto a quelle del 2019 con una media di $24,50 \pm 2,67 \text{ ng g}^{-1}$ p.s.; l'andamento è stabile nel tempo con il valore massimo a Luglio 2020 per le concentrazioni espresse in ng g^{-1} p.s. Questo andamento conferma un generale equilibrio di ripartizione tra carbonio organico e livelli di DDX; il composto principale a Luglio 2020 è ancora il p.p'-DDT. Non si osservano differenze significative tra i dati espressi in ng g^{-1} p.s. e quelli espressi in ng g^{-1} OC.

I livelli di DDX nel Ticino emissario risultano ridotti a un quarto rispetto al Toce, sono stabili e molto simili a quelli del 2019; la media è $6,02 \pm 0,74 \text{ ng g}^{-1}$ p.s.; sia per il Toce che per il Ticino emissario si osserva mediamente la prevalenza di p.p'-DDT > o.p'-DDD > o.p'-DDT > p.p'-DDD.

La Figura 6.6 illustra le concentrazioni totali di PCBs nei sedimenti dei tributari e dell'emissario, con i valori rappresentati sia su peso secco che normalizzati sul contenuto in carbonio organico. Le analisi effettuate per valutare la contaminazione da PCBs hanno dimostrato che il Bardello e il Boesio sono i fiumi maggiormente contaminati come già evidenziato in passato (CIP AIS, 2016, 2017, 2018 e 2019); in questi fiumi le concentrazioni medie sono pari a: $15,89 \pm 5,34$ per il Bardello, $10,41 \pm 1,70$ per il Boesio, seguono Margorabbia $8,34 \pm 3,87$, Tresa $6,34 \pm 5,02$, Toce $5,87 \pm 0,46$ e infine il Ticino emissario $4,48 \pm 2,92 \text{ ng g}^{-1}$ p.s. Le concentrazioni del Bardello sono in linea con quelle del 2019, mentre per Boesio e Ticino emissario si osserva un leggero decremento rispetto all'anno precedente. Il Toce evidenzia invece un aumento di circa 4 rispetto al 2019, mentre il Ticino emissario è quello più soggetto a variabilità.

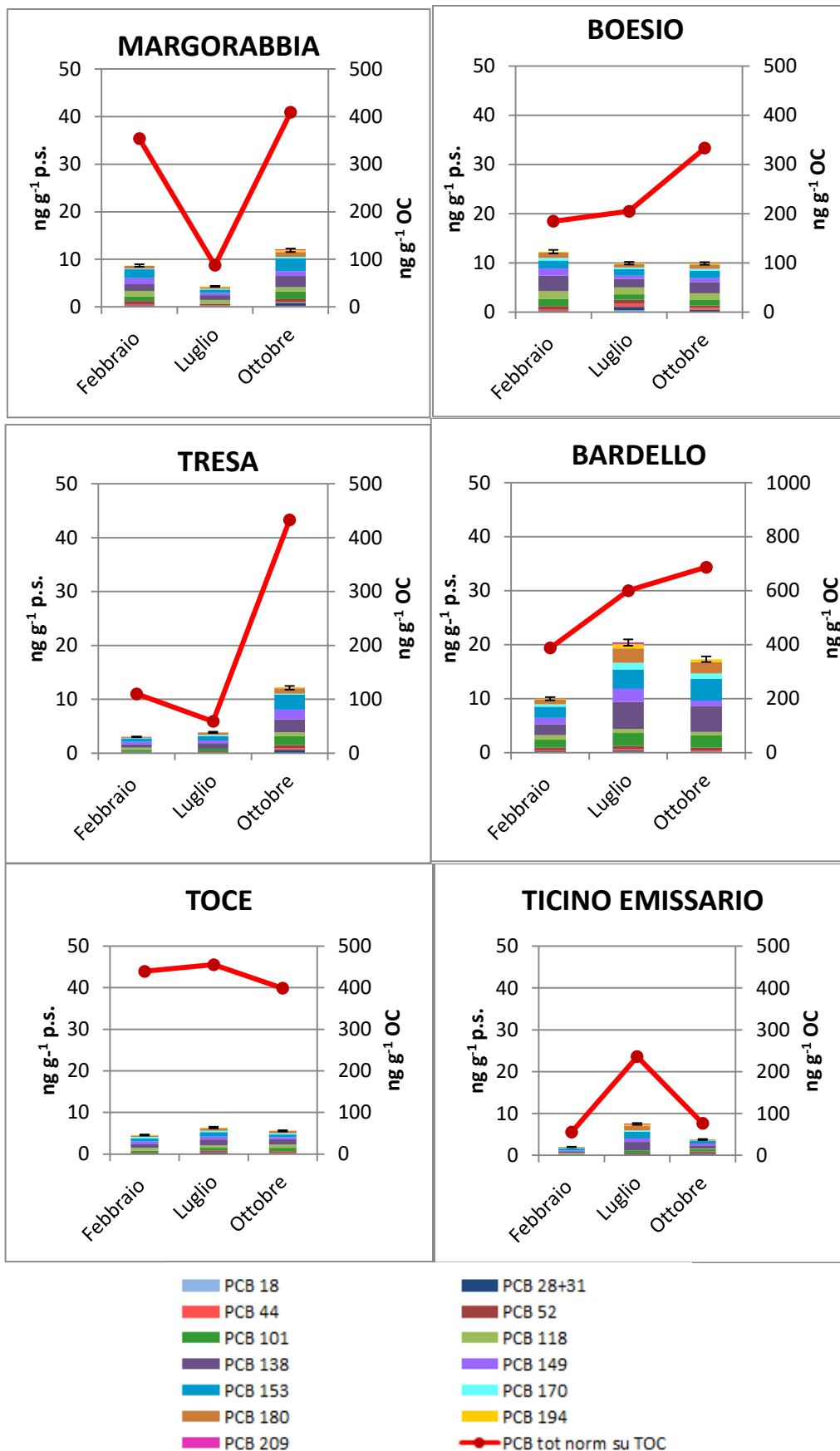


Fig. 6.6. Concentrazioni di PCB tot. (ng g^{-1} p.s. e ng g^{-1} OC) nei sedimenti dei fiumi considerati.

Altri fiumi con concentrazioni simili a quelle del Boesio sono risultati essere il Margorabbia e il Tresa, che hanno avuto un andamento piuttosto costante durante il 2020 come nel 2019.

Anche normalizzando i dati sul contenuto di carbonio organico dei sedimenti (Figura 6.6) l'andamento delle concentrazioni è simile per la maggior parte dei casi, evidenziando un sostanziale equilibrio tra concentrazioni di contaminanti nei sedimenti e loro contenuto in carbonio organico.

I congeneri più abbondanti in tutti e cinque i tributari sono risultati i PCB-138 e PCB-153 come prevedibile in base alla composizione della miscela commerciale utilizzata in passato (Aroclor 1256 e 1260).

Per quanto riguarda la contaminazione da PBDE, nella Figura 6.7 sono riportate la somma delle concentrazioni dei diversi congeneri nei tre campionamenti stagionali effettuati. Come già evidenziato negli anni precedenti (CIP AIS, 2016, 2017, 2018, 2019), il fiume più contaminato risulta essere il Boesio, nel quale la concentrazione di BDE totale è mediamente di $77,56 \pm 26,15$, i livelli sono molto variabili come evidenziato dalla elevata deviazione standard ma si sono ridotti ad un terzo rispetto al 2019; segue il Bardello con valori medi di $62,8 \pm 23,5$ e il Ticino emissario con valori medi di $32,28 \pm 14,48$, seguono in ordine di importanza il Margorabbia, il Tresa e il Toce. Anche se si considera la contaminazione normalizzata sul contenuto di carbonio organico, la variabilità fra i fiumi rimane simile e quindi sembra essere più collegata a fonti locali di inquinamento.

Come già evidenziato negli anni precedenti il congenere BDE-209 è quello che più contribuisce alla contaminazione da BDE nei tributari del Lago; in media nei campioni la sua presenza è compresa tra un minimo di 86% del totale ad massimo di 98-99% del totale nei campioni, confermando che i tributari Boesio e Bardello sono quelli che maggiormente contribuiscono alla contaminazione del Lago da PBDE. Infine, è utile evidenziare che nel campione di ottobre 2020 del Bardello è presente una concentrazione pari al 30% di BDE-154. Composto non presente in alcuna miscela commerciale utilizzata in passato, quindi è possibile che derivi dalla de-bromurazione del BDE-209, probabilmente a causa di una elevata attività microbica del fiume.

Passando alle analisi dei nuovi contaminanti inseriti dal 2016 nel progetto CIP AIS, la contaminazione da HBCD, risulta essere misurabile in tutti e tre i campioni di sedimento per il Boesio $8,60 \pm 4,98$ ng g⁻¹ p.s e il Bardello $3,14 \pm 1,47$ ng g⁻¹ p.s. in leggero aumento rispetto al 2019. Questa contaminazione potrebbe essere associata all'utilizzo del HBCD come ritardante di fiamma nel polistirene espanso (EPS) e nel polistirene estruso (XEPS) in edilizia dalle aziende presenti nel bacino imbrifero dei fiumi. Al contrario, nei campioni prelevati nel Toce, nel Tresa, nel Margorabbia e nel Ticino emissario la contaminazione risulta minima, con concentrazioni al di sotto del limite di rilevabilità nella maggior parte dei casi.

Le concentrazioni di DBDPE misurate in tutti i tributari sono risultate inferiori al valore di LOD (10 ng g⁻¹ p.s.).

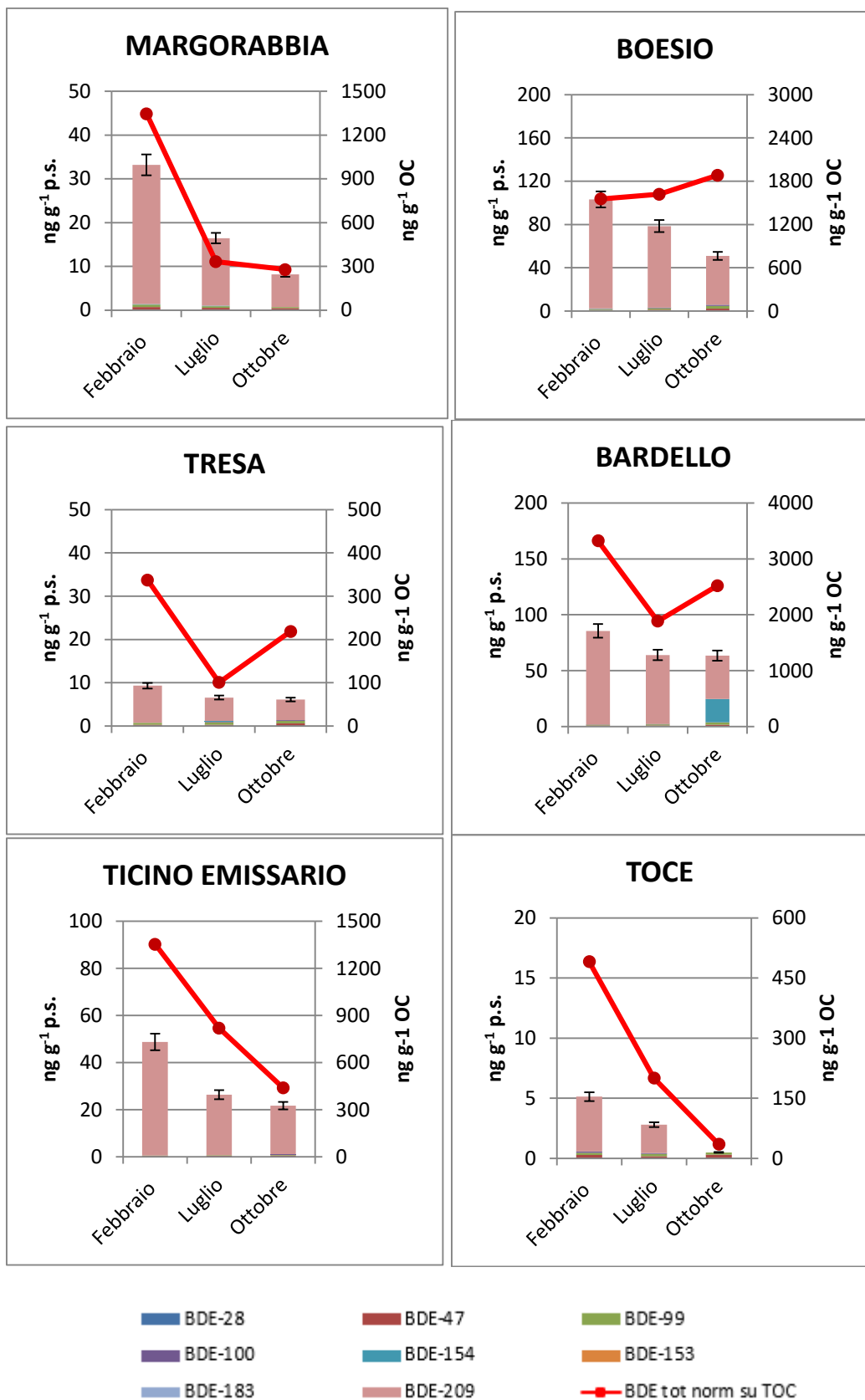


Fig. 6.7. Concentrazioni di BDE tot. (ng g⁻¹ p.s. e ng g⁻¹ OC) nei sedimenti dei fiumi considerati.

Per quanto riguarda gli IPA sono stati analizzati 17 differenti composti. Si tratta di una vasta classe di composti idrocarburici costituiti dalla fusione di due o più anelli benzenici e contenenti esclusivamente atomi di carbonio e idrogeno. Genericamente si può affermare che gli IPA a basso peso molecolare (2-3-4 anelli) (LMW-PAH), detti anche pirogenici, si muovono prevalentemente nella fase gassosa, ne fanno parte il naftalene, l'acenaftene, l'acenaftilene, il fluorene, il fenantrene, l'antracene, il fluorantene e il pirene, mentre gli IPA a più alto peso molecolare (HMW-PAH) a 5 o 6 anelli, detti che petrogenici, come benzo[a]antracene, crisene, benzo[b]fluoranthene, benzo[j+k]fluoranthene, benzo[a]pyrene, perylene, indeno[1,2,3-cd]pirene, dibenzo[a,h]antracene e benzo[ghi]perilene sono adsorbiti pressoché completamente al particolato atmosferico e con esso sono trasportati. In Figura 6.8 sono riportati i valori di IPA nel 2020 misurati nei tributari del Lago Maggiore. La media della somma degli IPA nei tre campionamenti eseguiti nel 2020 è pari a 2159 ± 1197 per il Ticino emissario, a 519 ± 34 per il Bardello, a 978 ± 1106 per il Boesio, seguono a distanza il Margorabbia con 269 ± 17 , il Tresa con 303 ± 95 e il Toce con 257 ± 57 . Il valore del Tresa è quindi ritornato a livelli di contaminazione bassi rispetto a quanto osservato nell'anno 2015, come già riscontrato nell'ultima annualità verificata del 2016. La distribuzione dei composti presenti evidenzia come, per i tributari maggiormente contaminati Ticino emissario, Bardello e Boesio, la frazione di IPA leggeri contribuisca per il 40-50% al totale degli IPA, evidenziando un'origine mista dei composti presenti, sia pirogenica che petrogenica.

I risultati degli IPA espressi come ng g^{-1} OC (Fig. 6.8) confermano quanto già osservato per i composti non normalizzati, evidenziando un buon equilibrio tra le varie componenti organiche presenti nei sedimenti.

Infine, per valutare la qualità dei sedimenti di ecosistemi d'acqua dolce e marina, sono stati applicati solo per il Ticino emissario e il Toce i valori guida utilizzati negli Stati Uniti (SQG: Sediment Quality Guidelines) per la stima delle concentrazioni ad effetto tossico di alcuni inquinanti prioritari. Tali valori permettono di definire la qualità dei sedimenti e di stimarne il rischio ecologico (MacDonald et al., 2000). MacDonald et al. (2000) hanno effettuato la stima degli effetti tossici sulla base del valore di PEC (*Probable Effect Concentration*) o concentrazione al di sopra della quale è probabile avere effetti tossici sulla fauna macrobentonica di fondo. Long et al. (2006) hanno proposto l'applicazione della media dei quozienti PEC o Q-PEC, ottenuta per le diverse sostanze, allo scopo di definire la tossicità media di miscele di contaminanti presenti nel sedimento.

Utilizzando questo metodo di valutazione, i campioni di sedimento sono da considerarsi sicuramente non tossici, se il valore di Q-PEC medio è inferiore a 0,1, mentre per valori di $Q\text{-PEC} \geq 0,5$ il rischio di tossicità è elevato, molto elevato se superiore a 2. Il calcolo del valore di Q-PEC è stato condotto per il Ticino emissario e il Toce, in quanto in questi fiumi è stata indagata una più ampia gamma di composti organici tra cui i vari congeneri e metaboliti del DDX, l'insieme di 13 congeneri dei PCBs e i 17 IPA. Inoltre, non esistendo stati stabiliti da MacDonald et al. (2000) valori di riferimento per il BDE, questi non sono stati quindi inclusi nel calcolo. A livello normativo internazionale per il BDE-209 è stato stabilito dal Canadian Environmental Quality Guideline un valore guida nei sedimenti normalizzati sul 1% di C.O. pari a 19 ng g^{-1} (Canadian Environmental Protection Act, 2013). Un valore di guideline non può però essere utilizzato nel calcolo di PEC/TEC in quanto molto protettivo.

Il valore Q-PEC riportato da Long et al. (2006) per il Fiume Toce è risultato come media dei tre campioni pari a 4,38 unità, uno valore doppio rispetto al 2019 e uno dei valori più elevati dell'ultimo quinquennio. Risultano trainanti nel calcolo del Q-PEC le concentrazioni di DDD, seguite da quelle del DDT.

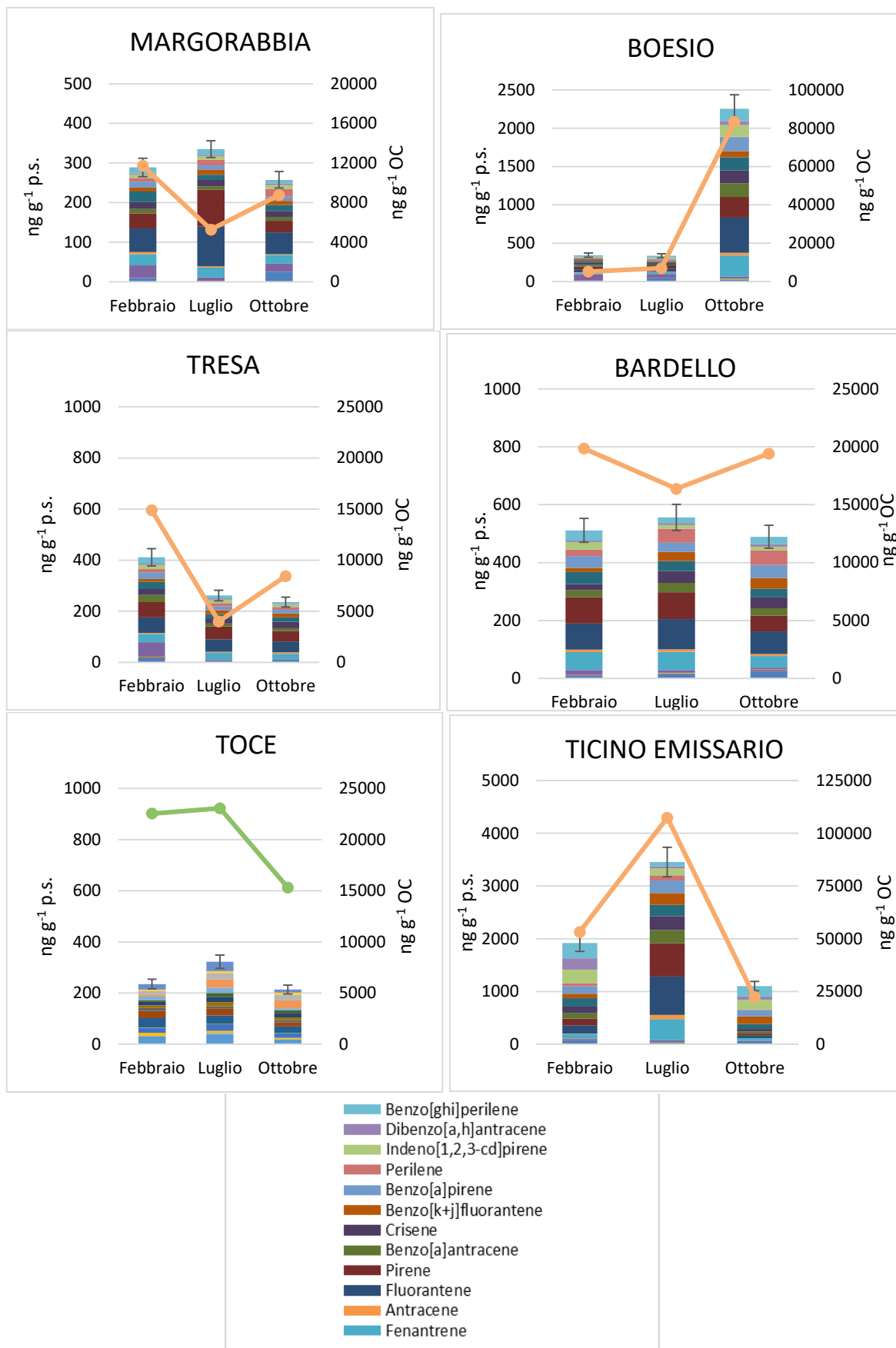


Fig. 6.8 Concentrazioni di IPA tot. (ng g^{-1} p.s. e ng g^{-1} OC) nei sedimenti dei fiumi considerati.

Per il Ticino emissario, invece, il valore di Q-PEC è pari a 2,24 unità, quindi la metà di quanto calcolato per il Toce, in questo caso sono gli IPA ad essere trainanti, composti non analizzati negli ultimi 4 anni. Valori superiori a 2 indicano un rischio di tossicità molto elevato particolarmente elevati sia nel Toce che nel Ticino emissario (MacDonald et al., 2000).

Misura delle concentrazioni di mercurio e di altri elementi in traccia nei sedimenti dei tributari

Il programma di attività per il 2020 prevedeva l'analisi delle concentrazioni di As, Cu, Ni, Pb, Cd e Hg in due stagioni (primavera e autunno) per Tresa, Margorabbia, Boesio, Bardello e Ticino emissario e in tre stagioni (anche l'estate) per il Toce.

Gli elementi in traccia sono stati determinati su aliquote degli stessi campioni raccolti per l'analisi dei microinquinanti organici. Per l'analisi delle concentrazioni di As, Cu, Ni, Pb e Cd aliquote di 0,15-0,20 g dei campioni liofilizzati sono state digerite in crogioli di Teflon[®] con una miscela di 6 mL di HNO₃ concentrato ad elevata purezza + 2 mL di acqua ultrapura e mineralizzate in forno a microonde (Preekem EU Excel 2000). Le soluzioni ottenute sono state diluite a 50 mL con acqua ultrapura e conservate al buio a 4 °C fino al momento dell'analisi. Gli elementi sono stati quantificati tramite spettrometria ad emissione atomica accoppiata induttivamente al plasma d'argon (Inductively Coupled Plasma) con rivelatore ottico (ICP-OES) (iCAP7200 DUO Thermo Fisher). Durante la procedura analitica il recupero è stato calcolato utilizzando il materiale di riferimento GBW07305 del National Standard Centre of China ed è risultato compreso tra l'82% e il 99%. I campioni sono stati letti in triplo, con coefficienti di variazione ≤ 5%.

L'analisi del mercurio totale è stata effettuata direttamente su aliquote di campioni solidi (precedentemente liofilizzati e omogeneizzati manualmente o tramite micromulino a biglie) mediante lo strumento AMA254 (*Automated Mercury Analyzer*, FKV), utilizzando come materiale certificato il BCR-320R channel sediment (*Institute for Reference Materials and Measurements, Joint Research Centre, European Commission*). Il recupero è risultato del 92±4% (n = 5). I campioni sono stati analizzati in triplo, ottenendo coefficienti di variazione ≤ 5%.

Per quanto riguarda l'arsenico (Fig. 6.9), i valori più bassi si confermano nel Boesio e nel Bardello, mentre concentrazioni più elevate, superiori al cb-PEC (ossia la soglia al di sopra della quale sono probabili effetti tossici sugli organismi bentonici, MacDonald et al., 2000) si riscontrano nel Tresa e nel Toce: in entrambi i casi, l'origine va ricercata principalmente nel dilavamento di rocce ricche di questo elemento (arsenopiriti) (Pfeifer et al., 2004), anche se per il Toce è stato evidenziato un parziale apporto antropico dovuto alle attività estrattive dell'oro e allo sfruttamento delle sorgenti arsenicali, in corso nei secoli passati nella Valle Anzasca, nonché alla produzione storica di acido solforico tramite arrostitimento di arsenopiriti (CIP AIS, 2018).

Le concentrazioni nel Ticino emissario sono ritornati in linea con la serie storica, dopo il picco di 39,4 mg As kg⁻¹ p.s., registrato a marzo 2017, probabilmente dovuto alla movimentazione di sedimenti profondi ricchi di arsenico nel Bacino di Pallanza (CIP AIS, 2018).

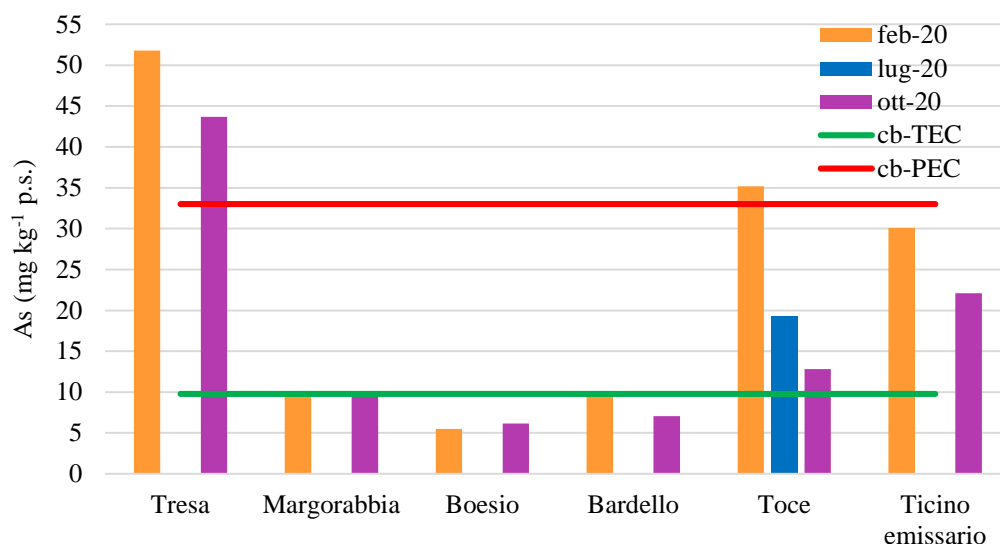


Fig. 6.9. Concentrazioni di arsenico riscontrate nel 2020 nei sedimenti dei tributari del Lago Maggiore.

La linea verde rappresenta il cb-TEC (*consensus based-Threshold Effect Concentration*, MacDonald et al., 2000), pari a 9,79 mg kg⁻¹ p.s.

La linea rossa il cb-PEC (*consensus based-Threshold Effect Concentration*), pari a 33,0 mg kg⁻¹ p.s.

I valori di Cu risultano paragonabili nel Tresa, Margorabbia, Bardello e Toce, generalmente con il superamento del limite di cb-TEC (Fig. 6.10). Valori leggermente più elevati si riscontrano nel Boesio, dove non si può escludere un certo arricchimento dovuto ad attività antropiche, come evidenziato anche dai valori di piombo e mercurio. Nel caso specifico del rame, scarichi non depurati e attività agricole e florovivaistiche potrebbero costituire potenziali sorgenti di contaminazione (CIPAIS, 2018).

Il valore più elevato si riscontra nel Ticino emissario in febbraio, dove la concentrazione è risultata di 141,1 mg kg⁻¹ p.s., prossimo al valore di cb-PEC. In questo caso, sebbene una fonte puntuale di contaminazione non sia individuabile, è possibile che diverse sorgenti di contaminazione presenti nel bacino determinino l'accumulo del metallo alla chiusura.

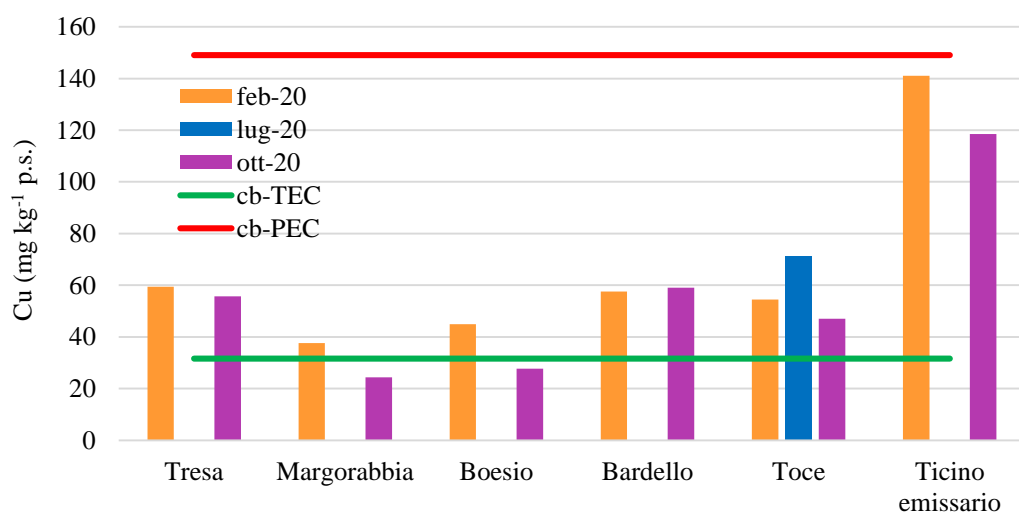


Fig. 6.10. Concentrazioni di rame riscontrate nel 2020 nei sedimenti dei tributari del Lago Maggiore.

La linea verde rappresenta il cb-TEC (MacDonald et al., 2000), pari a 31,6 mg kg⁻¹ p.s.

La linea rossa il cb-PEC, pari a 149 mg kg⁻¹ p.s.

Per questo metallo nell'ultimo decennio (dal 2008) si assiste ad un trend in diminuzione nel Ticino emissario, nel Toce e nel bacino in generale, probabilmente grazie ad una riduzione degli input antropici in ambiente (Marziali et al., 2021).

Per quanto riguarda il cadmio (Fig. 6.11), i valori più contenuti si osservano nel Tresa, nel Margorabbia, nel Boesio e nel Toce, con un massimo di $0,53 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.s.}$ nel Toce in luglio. Tutti sono inferiori al cb-TEC. Valori in linea con questa soglia sono stati riscontrati invece nel Ticino emissario a febbraio ($1,10 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.s.}$). Nel Bardello si osserva invece un esteso superamento in ottobre, con $2,21 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.s.}$, che rappresenta il valore più alto della serie storica: per questo fiume è nota la situazione generale di compromissione, dovuta a numerosi scarichi di acque reflue di tipo sia civile che industriale, che concorrono ad accentuare la scarsa qualità del corso d'acqua (CIP AIS, 2018).

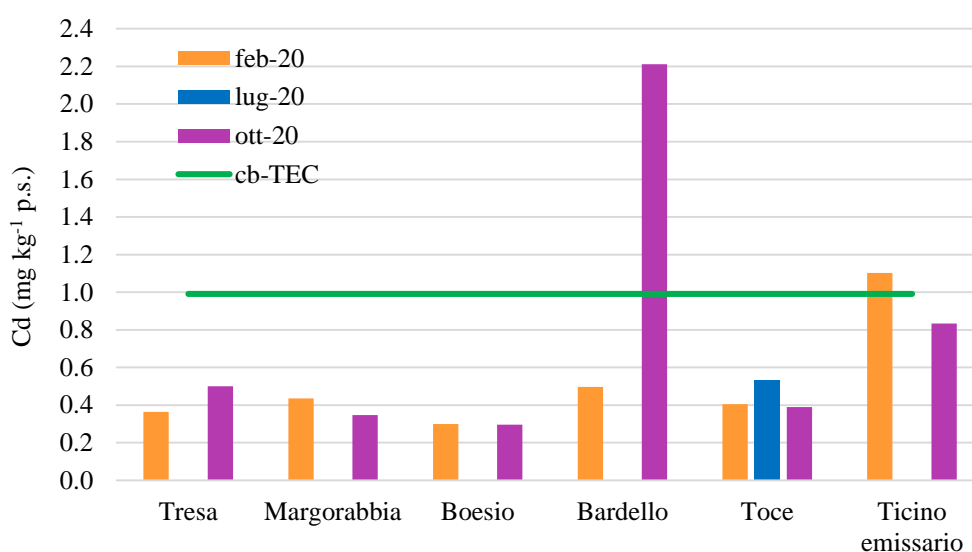


Fig. 6.11. Concentrazioni di cadmio riscontrate nel 2020 nei sedimenti dei tributari del Lago Maggiore. La linea verde rappresenta il cb-TEC (MacDonald et al., 2000), pari a $0,99 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.s.}$

Nel caso del nichel (Fig. 6.12), va ricordato che i livelli di fondo di questo elemento lungo l'arco alpino possono essere naturalmente elevati a causa della presenza di rocce mafiche ed ultramafiche (Amorosi et al., 2002). Questo determina valori generalmente superiori al cb-TEC e, in alcuni casi, al cb-PEC. L'origine prevalentemente naturale del metallo è confermata dalla relativa costanza di valori in tutti i tributari. Nel Toce, il valore di fondo per questo metallo è $82 \pm 2 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.s.}$ (Vignati e Guilizzoni, 2011), pertanto il superamento del cb-PEC può essere riconducibile a cause naturali. Anche nel Ticino emissario, alla chiusura del bacino, il superamento del cb-PEC è stato frequentemente osservato (Marziali et al., 2021). Gli eventi di pioggia intensa verificatisi a ottobre possono aver contribuito ad un maggiore apporto da bacino.

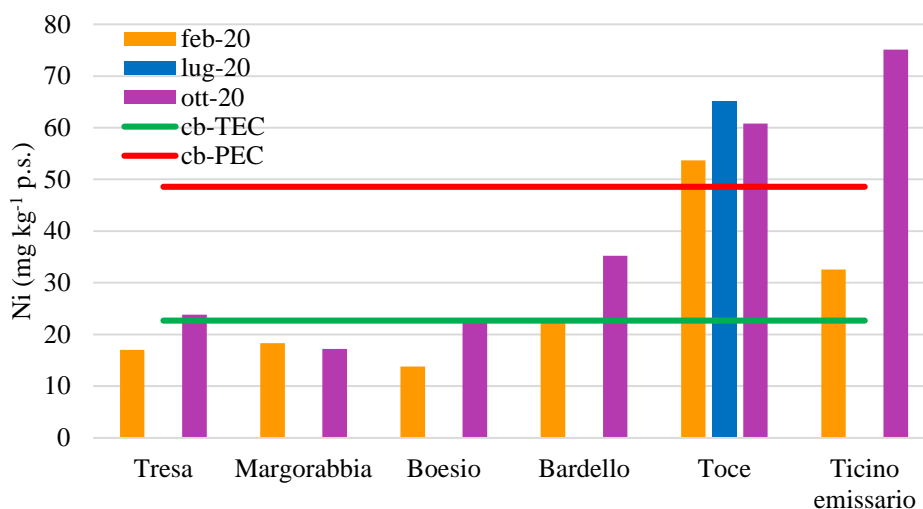


Fig. 6.12. Concentrazioni di nichel riscontrate nel 2020 nei sedimenti dei tributari del Lago Maggiore. La linea verde rappresenta il cb-TEC (MacDonald et al., 2000), pari a 22,7 mg kg⁻¹ p.s. La linea rossa il cb-PEC, pari a 48,6 mg kg⁻¹ p.s.

Il piombo (Fig. 6.13) presenta valori sotto o in linea con la soglia di cb-TEC in Margorabbia, Boesio, Bardello e Toce, dove la presenza del metallo potrebbe essere legata a deposizioni atmosferiche e/o scarichi industriali, oltre che al dilavamento di rocce contenenti l'elemento. La soglia di cb-TEC risulta invece superata nel Tresa, come già osservato nella serie storica.

Nel Ticino emissario si osservano i valori più elevati, con un massimo di 169,3 mg kg⁻¹ p.s. in febbraio, che supera il cb-PEC. Questo risultato è tuttavia in linea con quanto rilevato nelle precedenti indagini (CIP AIS, 2018). Anche per questo metallo, come per il rame, si osserva nell'ultimo decennio un generale trend in diminuzione nel bacino (Marziali et al., 2021).

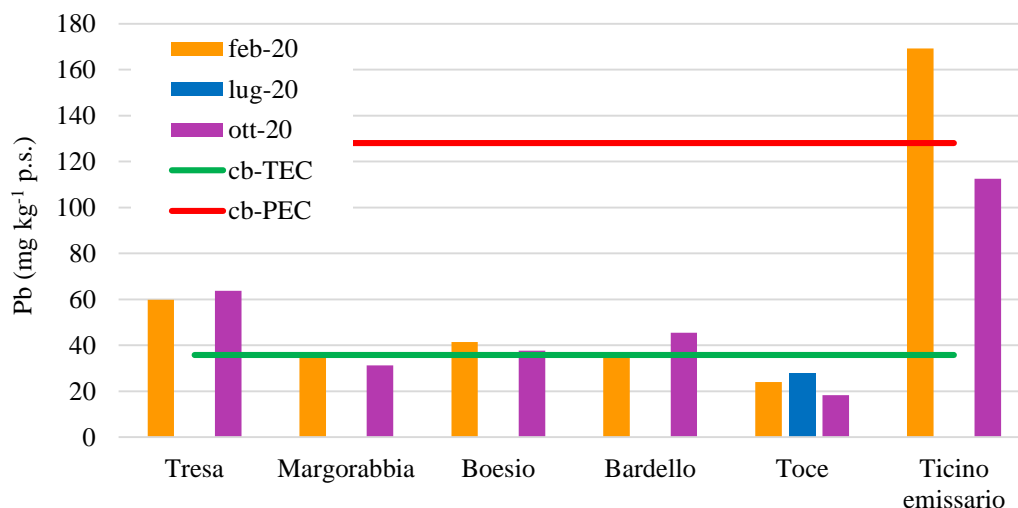


Fig. 6.13. Concentrazioni di piombo riscontrate nel 2020 nei sedimenti dei tributari del Lago Maggiore. La linea verde rappresenta il cb-TEC (MacDonald et al., 2000), pari a 35,8 mg kg⁻¹ p.s. La linea rossa il cb-PEC, pari a 128 mg kg⁻¹ p.s.

Le concentrazioni di mercurio totale (Fig. 6.14) presentano valori contenuti nel Margorabbia, così come nel Tresa: in quest'ultimo le concentrazioni sono ritornate in linea con la serie storica, dopo i picchi registrati tra ottobre 2015 e luglio 2019, imputabili probabilmente a una sorgente locale di contaminazione. Valori leggermente più elevati si riscontrano invece nel Boesio e nel Toce, mentre

nel Bardello emerge un picco di 0,31 mg kg⁻¹ p.s. in ottobre. I valori massimi si riscontrano nel Ticino emissario, per effetto del trasporto di particolato lungo l'asse nord-sud del lago verso la chiusura del bacino (Ambrosetti et al., 2012).

Come evidenziato dallo studio delle carote di sedimento lacustre (CIPAIS, 2013), la sorgente principale di contaminazione è il sedimento del Bacino di Pallanza, e quindi del Toce, che viene veicolato verso il Ticino emissario. Tuttavia, non è trascurabile l'apporto dal Boesio e dal Bardello, probabilmente anche a causa del dilavamento di terreni contaminati da mercurio (CIPAIS, 2018; Marziali et al., 2021).

Le concentrazioni mostrano superamenti del cb-TEC per Bardello e Ticino emissario. Nel Toce si conferma il superamento del valore di fondo di 0,044 ± 0,026 mg kg⁻¹ p.s. (Vignati e Guilizzoni, 2011).

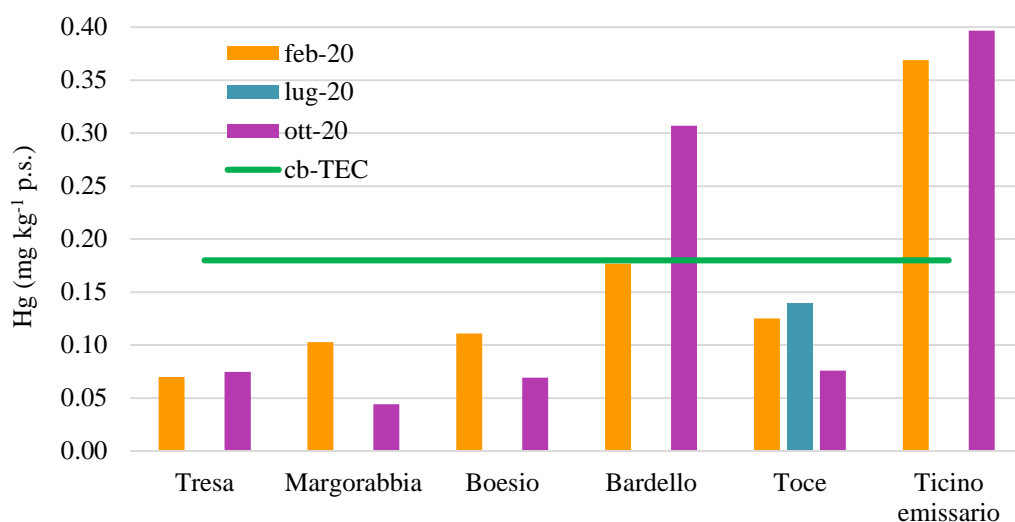


Fig. 6.14. Concentrazioni di mercurio riscontrate nel 2020 nei sedimenti dei tributari del Lago Maggiore. La linea rossa rappresenta il cb-TEC (MacDonald et al., 2000), pari a 0,18 mg Hg kg⁻¹ p.s.,

Per ottenere indicazioni sul possibile rischio ecologico associato alla miscela di metalli presenti nei sedimenti dei tributari studiati sono stati calcolati i *Probable Effect Concentration Quotients* (PEC-Q) (Long et al., 2006). La formula utilizzata per il calcolo è la seguente:

$$PEC - Q = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{Me_i}{cb - PEC_i}}{n}$$

dove Me_i è la concentrazione misurata nel sedimento per un dato elemento, $cb - PEC_i$ è il corrispondente criterio di qualità (MacDonald et al., 2000) ed n è il numero degli elementi inclusi nella sommatoria. Data l'origine prevalentemente naturale del nichel, che determina elevati valori di fondo nei sedimenti, spesso superiori al $cb - PEC$ (es. Vignati e Guilizzoni, 2011), esso non è stato incluso dal calcolo del PEC-Q.

Applicando l'approccio PEC-Q ai dati dell'anno 2020, si ottengono valori compresi tra 0,16 e 0,75 unità (Fig. 6.15). Il valore soglia di 0,5 (detto "tox. 15", corrispondente ad una probabilità di tossicità tra il 15% e il 40% per *Hyaella azteca* e di circa il 15% per *Chironomus dilutus* in test di laboratorio) è superato per il Ticino emissario in febbraio: questo risultato è dovuto in particolare al

superamento del cb-PEC per cadmio, piombo e rame. La soglia di 0,34, detta “tox. bent.”, al di sopra della quale la contaminazione dei sedimenti può avere effetti sulla struttura della comunità bentonica locale, è superata, oltre che per il Ticino emissario, anche per il Tresa: in quest’ultimo caso, il superamento si deve soprattutto all’arsenico che, in questo tributario, è di origine geogenica.

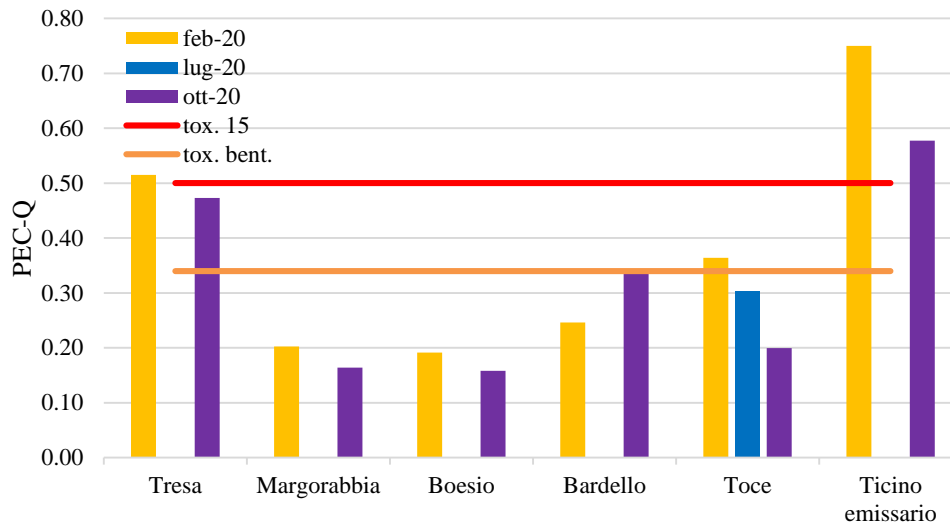


Fig. 6.15. Valori di *Probable Effect Concentration Quotients* (PEC-Q) calcolati per i sedimenti dei tributari del Lago Maggiore nei diversi periodi di campionamento del 2020.

I valori di PEC-Q sono stati calcolati, prendendo in considerazione le concentrazioni di As, Cd, Cu, Hg e Pb. Non è stato considerato il Ni. Per *tox. 15* e *tox. bent.* = vedi testo.

7. INDAGINI SUL COMPARTO ITTICO

Pietro Volta, Mattia Iaia, Stefano Brignone, CNR-IRSA, Verbania Pallanza (VB)
Licia Guzzella, Erica Valenti, Claudio Roscioli, Laura Marziali, Lucia Valsecchi, Davide Silvestri,
CNR-IRSA, Brugherio (MB)

Campionamento e preparazione del campione

Sono state campionate le specie coregone lavarello (*Coregonus lavaretus*), agone (*Alosa agone*) e gardon (*Rutilus rutilus*), con frequenza stagionale come da programma.

I campionamenti sono stati effettuati con il supporto della locale cooperativa di pescatori professionisti utilizzando sia reti branchiali multimaglia pelagiche che reti multimaglia da fondo (ancorate) a seconda della specie da catturare e della stagione. Le reti erano commerciali, normalmente in uso ai pescatori professionisti che operano sul Lago Maggiore e che hanno partecipato ai campionamenti.

I pesci catturati sono stati misurati (lunghezza totale L_T , dal vertice del capo al termine della pinna caudale a lobi riuniti) e ne è stato determinato il sesso mediante eviscerazione. Per ogni esemplare è stato prelevato un campione di scaglie dalla zona dorsolaterale. Le scaglie sono state utilizzate per la determinazione dell'età. Le scaglie, opportunamente pulite da muco e dall'epidermide che le ricopre sono state posizionate tra due vetrini portaoggetto e analizzate utilizzando un microscopio a basso ingrandimento. L'analisi dell'età prevede il conteggio degli annuli, ovvero delle bande di accrescimento annuale. Ogni annulo identificato corrisponde ad un anno di accrescimento del pesce.

L'identificazione dei soggetti appartenenti alla specie coregone lavarello è stata effettuata mediante analisi congiunta dell'età, lunghezza totale e numero di branchispine del primo arco branchiale. Questo è infatti l'unico metodo per discriminare con ragionevole certezza il lavarello della bondella (*Coregonus macrophthalmus*), l'altro coregonide presente nel Lago Maggiore. A parità di età, il coregone lavarello ha una lunghezza significativamente maggiore della bondella e un numero medio di branchispine significativamente minore.

Per ogni pesce è stato prelevato il filetto (pelle esclusa) nella regione caudale (tra la pinna anale e la pinna caudale) da entrambi i lati del corpo. I filetti sono stati omogeneizzati (Ultra-Turrax, Janke & Kunkel, Germania) e l'omogeneizzato è stato posto in recipienti di vetro e congelato.

Le caratteristiche dei campioni sono presentate nella tabella 7.1.

PRIMAVERA 2020

Specie	N	Luogo cattura	Lunghezza±SD	Peso	Età
Agone piccolo	5 (1m, 4f)	Ghiffa	18.1 (±0.1)	65.7 (±8.1)	1.8
Agone grande	5 (2m, 3f)	Ghiffa	29.1 (±0.2)	173.2 (±11.1)	3.3 (±0.2)
Lavarello	5 (2m, 3f)	Ghiffa	35.2 (±0.3)	330.5 (±12.1)	2.6
Gardon	6 (2m, 4f)	Ghiffa	19.5 (±0.2)	80.3 (±6.4)	2.2 (±0.2)

ESTATE 2020

Specie	N	Luogo cattura	Lunghezza±SD	Peso	Età
Agone piccolo	3 (2m, 1f)	Ghiffa	20.6 (±0.1)	70.9 (±4.1)	2.1
Agone grande	3 (1m, 2f)	Ghiffa	30.2 (±0.3)	190.2 (±11.6)	3.2
Lavarello	7 (4m, 3f)	Intra	37.1 (±1.1)	350.5 (±12.1)	3.1 (±0.1)
Gardon	8 (3m, 5f)	Ghiffa	20.3 (±0.5)	121.4 (±7.2)	2.0

AUTUNNO 2020

Specie	N	Luogo cattura	Lunghezza±SD	Peso	Età
Agone piccolo	6 (4m, 2f)	Oggebbio	21.2 (±0.2)	89.7 (±2.1)	2.1
Agone grande	5 (2m, 3f)	Ghiffa	29.2 (±0.4)	210.2 (±12.4)	3.5
Lavarello	6 (4m, 2f)	Ghiffa	37.2 (±0.9)	407.5 (±22.1)	2.9
Gardon	10 (4m, 6f)	Intra	21.2 (±0.2)	89.7 (±2.1)	2.1

INVERNO 2020-2021

Specie	N	Luogo cattura	Lunghezza±SD	Peso	Età
Agone piccolo	5 (3m, 2f)	Ghiffa	21.6 (±0.3)	96.9 (±8.1)	2,5
Agone grande	7 (4m, 3f)	Ghiffa	28.5 (±0.8)	198.2 (±14.6)	3.4 (±0.2)
Lavarello	8 (5m, 3f)	Intra	37.2 (±2.4)	340.5 (±16.1)	3.1
Gardon	9 (4m, 5f)	Intra	21.3 (±0.2)	115.4 (±11.2)	2.1

Misura delle concentrazioni di inquinanti organici nelle specie ittiche

Seguendo la procedura analitica degli scorsi anni (CIP AIS, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020) il tessuto muscolare delle specie ittiche considerate, preparato da CNR-ISE di Pallanza, è stato liofilizzato e un'aliquota di campione è stata estratta per la determinazione di DDX, PCB-dl, PCB indicatori, PBDE, HBCD e DBDPE mediante Soxhlet, utilizzando il programma di estrazione a caldo. L'estratto è stato poi purificato ed infine ridotto di volume con evaporatore a flusso d'azoto.

Un'ulteriore aliquota di campione è stata poi estratta, con lo stesso metodo, per l'analisi dei PCB *dioxin-like* (PCB-dl). Tale estratto, al fine di eliminare possibili interferenti quali macromolecole proteiche e/o lipidiche, è stato ridotto di volume per la successiva fase di purificazione mediante la tecnica di esclusione molecolare GPC (Gel Permeation Chromatography). Il prodotto di eluizione è stato ulteriormente ridotto di volume e sottoposto ad una seconda purificazione con passaggio su una colonnina contenente Florisil[®]. Nel protocollo di purificazione per i PCB-dl è stata introdotta, rispetto alle analisi passate, l'aggiunta di silice acida, per poter eliminare l'eventuale residuo lipidico che permane dopo la GPC e ridurre il più possibile le interferenze in fase di analisi.

Le analisi di DDX, PCB-i e PCB-dl sono state effettuate mediante gascromatografia e spettrometria di massa a triplo quadrupolo (TSQ 8000 evo, Thermo Fisher Scientific) in modalità MS/MS, mentre i PBDE, HBCD e DBDPE sono stati analizzati mediante spettrometria di massa a trappola ionica (PolarisQ, Thermo Fisher Scientific), sempre in modalità MS/MS. La validazione del metodo analitico e il controllo qualità per PCB indicatori e PCB-dl sono stati effettuati, analizzando bianchi e aliquote di materiale certificato intervallati ogni 6-8 campioni (SRM NIST-1946, "Lake Superior Fish Tissue"). Le concentrazioni medie ottenute dalle repliche confrontate con il valore di riferimento sono mostrate nelle Figure 7.1 e 7.2. Tutti i valori ottenuti da IRSA del materiale di riferimento rientravano in un range di $\pm 30\%$ rispetto al valore del materiale certificato.

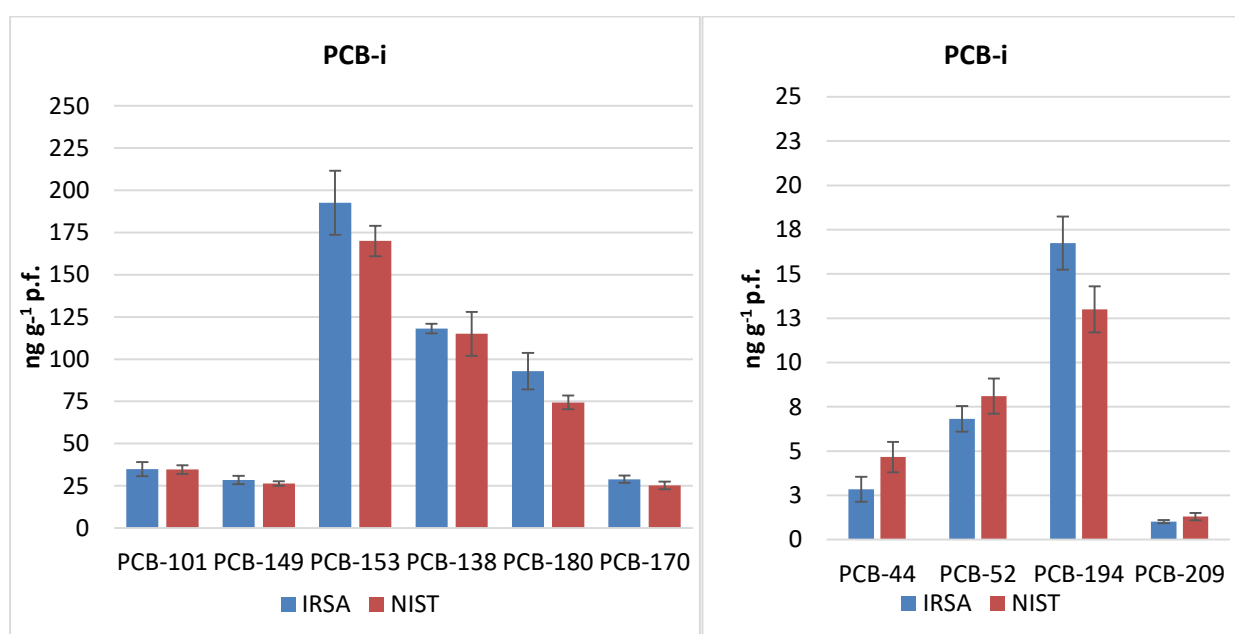


Fig. 7.1 Concentrazioni medie di PCB-i ottenute dalle repliche confrontate con il valore di riferimento SRM NIST-1946, "Lake Superior Fish Tissue" in due scale verticali differenti per permetterne una miglior visualizzazione.

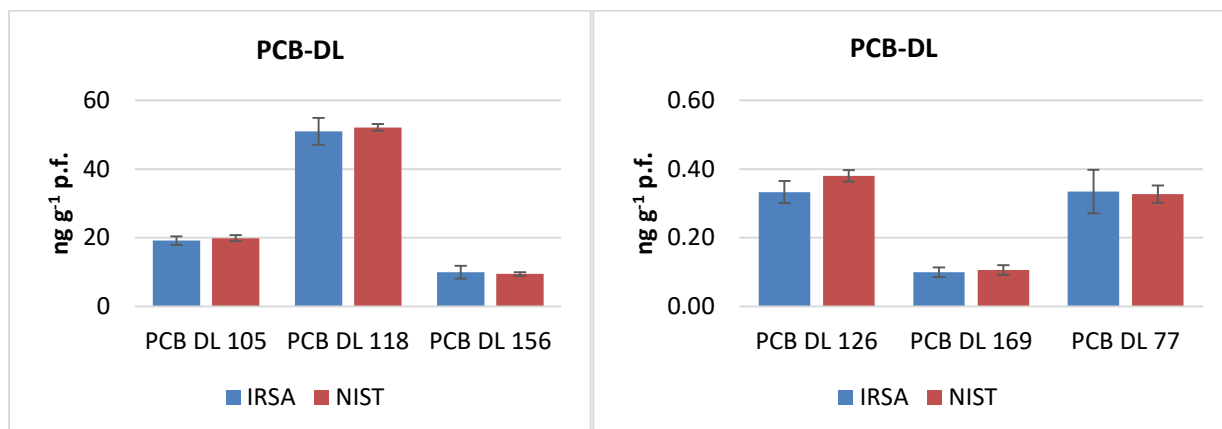


Fig. 7.2. Concentrazioni medie di PCB-dl ottenute dalle repliche confrontate con il valore di riferimento SRM NIST-1946, "Lake Superior Fish Tissue" in due scale verticali differenti per permetterne una miglior visualizzazione.

Per la validazione del metodo analitico e il controllo qualità dei risultati dei DDx e dei PBDE è stato utilizzato lo stesso materiale certificato (NIST-1946), "Lake Superior Fish Tissue" analizzandone un'aliquota ogni 6 campioni insieme ad un bianco. I risultati sono mostrati nelle Figure 7.3 e 7.4 in due scale differenti ed evidenziano come i risultati rientrino nel range del $\pm 30\%$ rispetto al valore del materiale certificato.

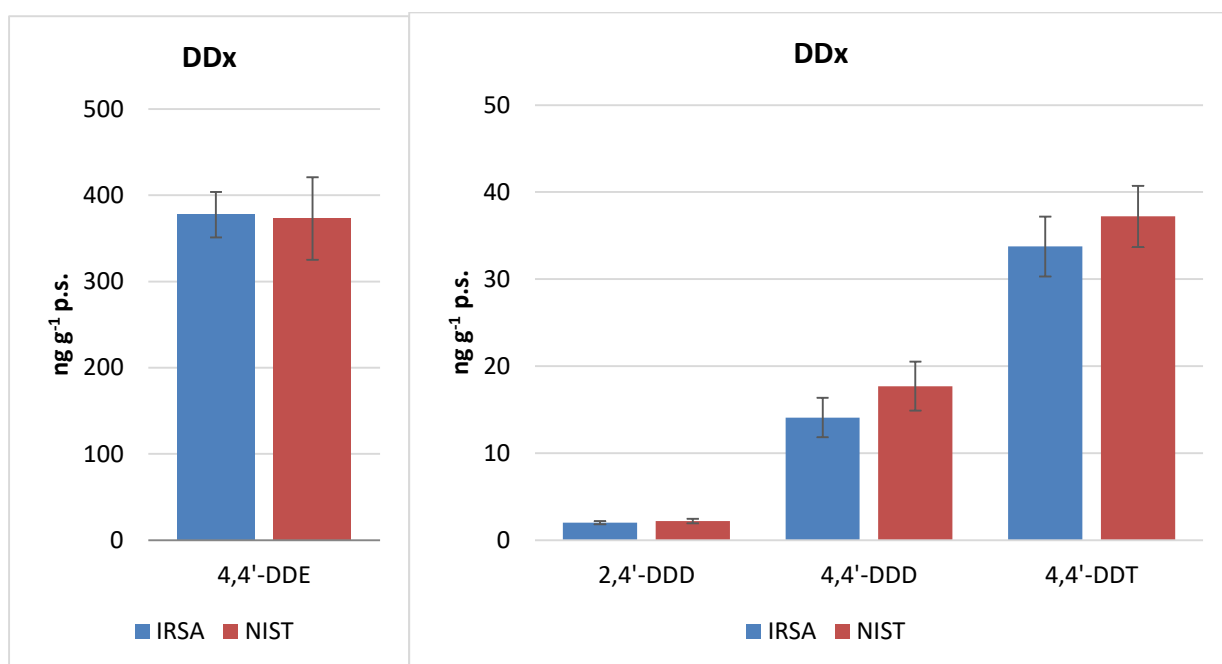


Fig. 7.3. Concentrazioni medie di DDx ottenute dalle repliche confrontate con il valore di riferimento SRM NIST-1946, "Lake Michigan Fish Tissue" in due scale verticali differenti per permetterne una miglior visualizzazione.

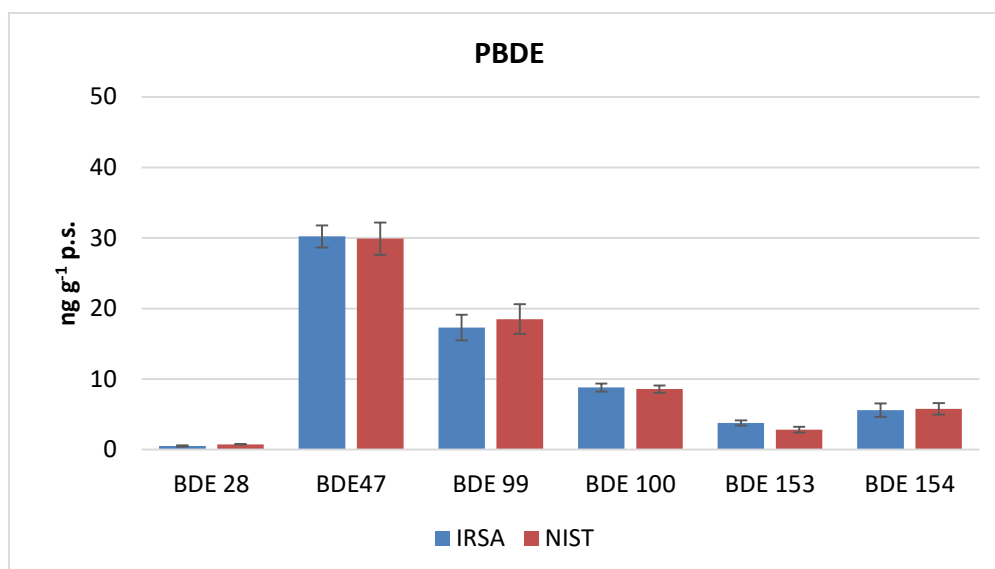


Fig. 7.4. Concentrazioni medie di PBDE ottenute dalle repliche confrontate con il valore di riferimento NIST-1946, "Lake Michigan Fish Tissue".

Per la determinazione dei lipidi la misura è stata effettuata mediante determinazione gravimetrica su un'aliquota di campione estratta con la stessa procedura, ma separatamente. L'estratto è stato, in questo caso, essiccato mediante evaporatore rotante, poi posto in stufa a 105°C e pesato ogni mezzora fino a che non avesse raggiunto un peso costante. I risultati relativi alle percentuali di lipidi sono riportati in Tabella 7.2.

Tab. 7.2. Percentuale lipidica su peso fresco nelle differenti specie ittiche del Lago Maggiore campionate nel corso del 2020.

	<i>Primavera</i>	<i>Estate</i>	<i>Autunno</i>	<i>Inverno</i>
<i>Agone Piccolo</i>	7,23	6,04	7,90	6,64
<i>Agone Grande</i>	7,32	7,75	8,10	6,53
<i>Coregone</i>	2,22	3,19	3,47	2,39
<i>Gardon</i>	1,30	1,41	1,04	1,37

Tra le tre specie considerate l'agone si conferma essere il pesce più ricco di lipidi, specialmente quest'anno, con valori mediamente costanti di $7,43 \pm 0,68$ su p.f. per l'agone grande e di $6,95 \pm 0,80$ per l'agone piccolo su p.f., con una ridotta variabilità tra le differenti stagioni; seguono a distanza il coregone (con $2,82 \pm 0,61$ di lipidi su p.f.) e poi il gardon ($1,28 \pm 0,17$ di lipidi su p.f.).

Le concentrazioni totali di DDX nelle specie ittiche considerate sono mostrate nelle figure 7.5, 7.6, 7.7 e 7.7. Nei grafici sono indicati, in primis, le concentrazioni di DDX su agone grande e piccolo determinate sia su peso fresco che su base lipidica (linea azzurra), successivamente seguono i grafici per il coregone e il gardon. In ogni colonna, inoltre, è mostrato il contributo dei vari composti e metaboliti.

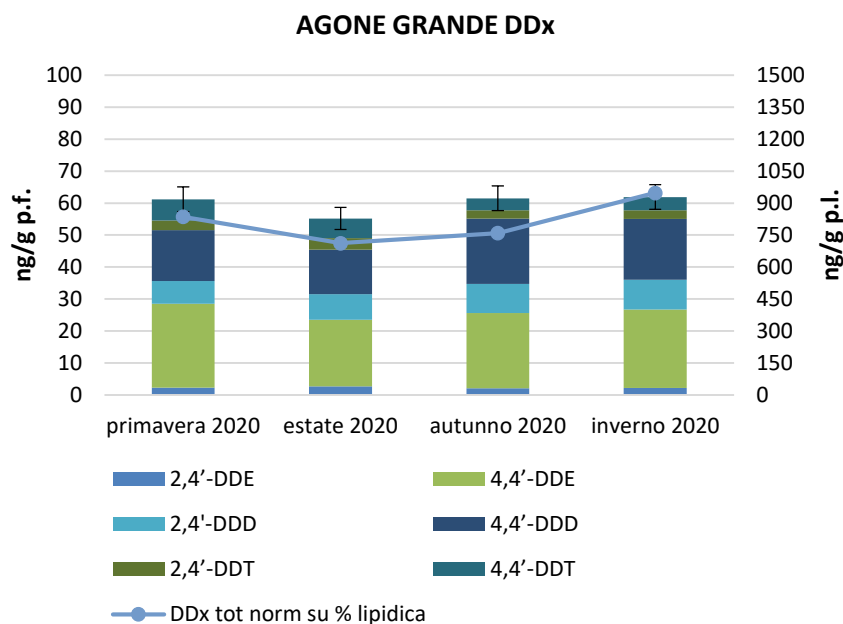


Fig. 7.5 Concentrazioni di DDx totali e dei singoli isomeri e metaboliti calcolate su peso fresco e sul contenuto lipidico (ng g^{-1} p.f. e ng g^{-1} lip.) negli agoni grandi

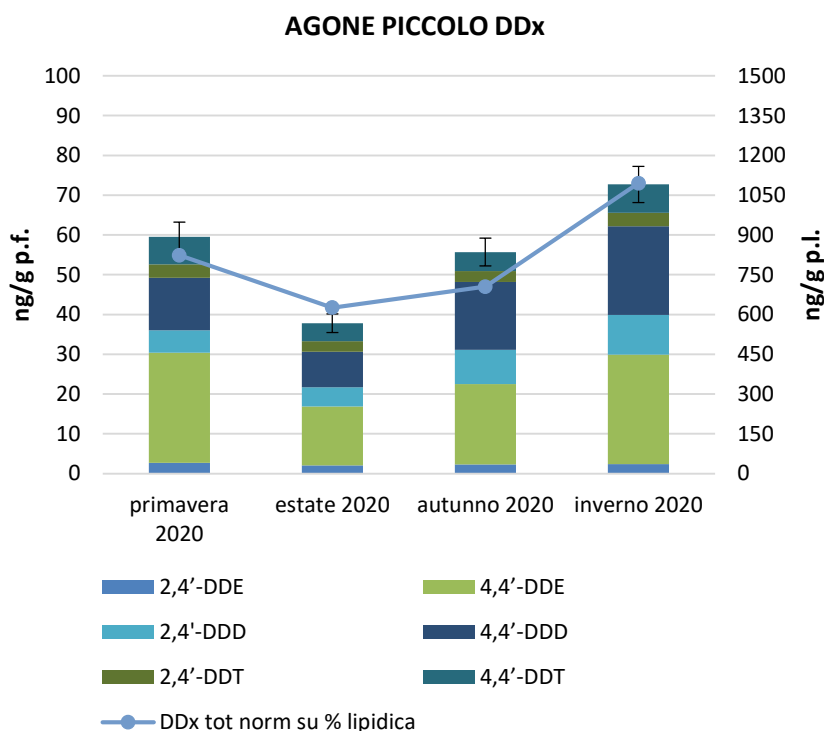


Fig. 7.6 Concentrazioni di DDx totali e dei singoli isomeri e metaboliti calcolate su peso fresco e sul contenuto lipidico (ng g^{-1} p.f. e ng g^{-1} lip.) negli agoni piccoli

Il valore soglia per stimare lo stato di qualità chimico dei corpi idrici con particolare riferimento alla matrice biota (in particolar modo per i pesci, vedi D.L. n.172/2015) è una concentrazione del DDx totale pari a 100 ng g^{-1} p.f. per i pesci con più del 5% di grassi e di 50 ng g^{-1} p.f. per i pesci con valori minori o uguali al 5% di grassi. Nel caso della valutazione dello stato di qualità, i valori misurati sono confrontati con tali limiti, considerando come riferimento la variabilità osservata a partire dal materiale certificato CRM.

Nel corso del 2020, tali valori soglia non sono mai stati superati né per l'agone grande né per quello piccolo, proprio a causa dell'elevato contenuto lipidico (> 5%) misurato, che sposta il valore soglia a 100 ng g⁻¹ p.f. Non ci sono differenze significative tra agone grande e piccolo e il fingerprint è identico nelle due taglie, con una prevalenza dei metaboliti DDE e DDD. A differenza del passato le due taglie evidenziano un sostanziale equilibrio e uno scarso apporto di DDT non degradato o metabolizzato. Nello scorso triennio (2016-2018) le concentrazioni di DDx erano molto variabili e raggiungevano per l'agone grande i 130 ng g⁻¹ p.f. e i 115 ng g⁻¹ p.f. per l'agone piccolo con alcuni superamenti significativi dei limiti di qualità chimica buona. Nel corso del 2019, tali valori soglia sono stati superati in modo significativo solo per l'agone piccolo in inverno 2019.

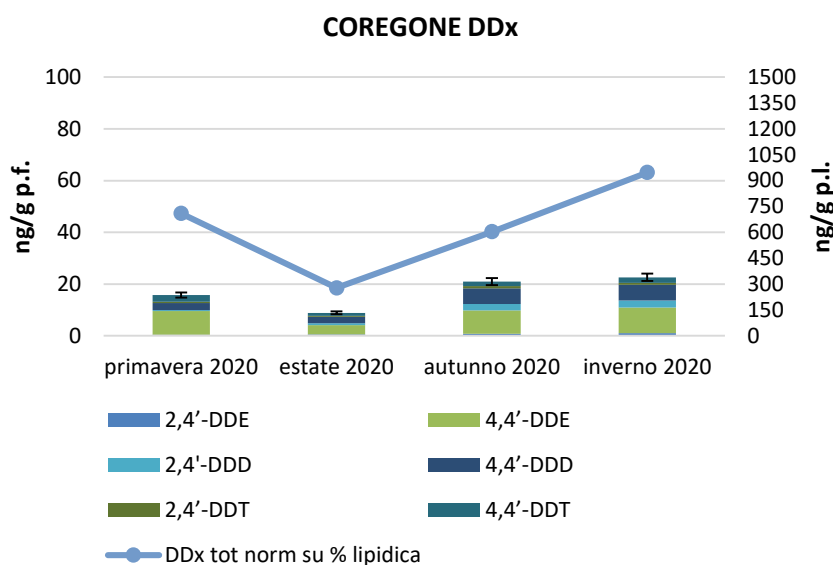


Fig. 7.7 Concentrazioni di DDx totali e singoli isomeri e metaboliti calcolate su peso fresco e sul contenuto lipidico (ng g⁻¹ p.f. e ng g⁻¹ lip.) nei coregoni

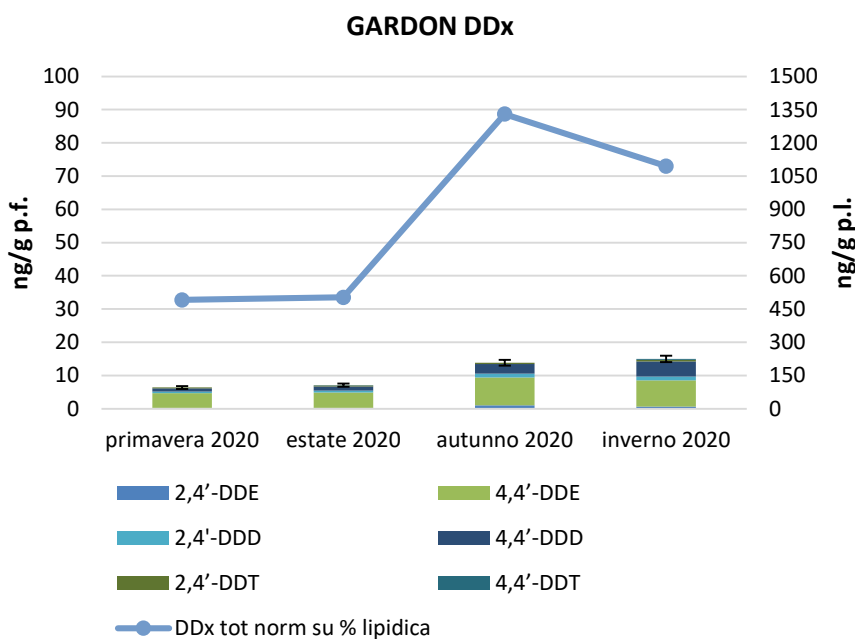


Fig. 7.8 Concentrazioni di DDx totali e singoli isomeri e metaboliti calcolate su peso fresco

e sul contenuto lipidico (ng g^{-1} p.f. e ng g^{-1} lip.) nel gardon.

Le concentrazioni di DDX nel corso del 2020 si riducono di un terzo per i coregoni rispetto agli agoni e di un quarto rispetto al gardon.

Se si considerano i dati normalizzati sul contenuto lipidico, gli andamenti sono gli stessi di quelli osservati dalle concentrazioni non normalizzate, evidenziando un sostanziale equilibrio tra il contenuto lipidico e le concentrazioni di DDX presenti nelle specie ittiche considerate con la sola eccezione del gardon in autunno e inverno 2020. Inoltre con questa elaborazione, le differenze tra specie ittiche si riducono drasticamente.

Per quanto riguarda i PCB sono stati quantificati i 12 congeneri, tra cui i 6 PCB-*indicatori* (PCB-i: PCB-28 (+31), in quanto il metodo analitico utilizzato non permette la separazione di questi due congeneri, 52, 101, 138, 153, 180), considerati congeneri indicatori della presenza dei PCB totali negli alimenti destinati al consumo umano (Regolamento UE 1259/2011) e altri 6 congeneri (PCB-18, 44, 149, 170, 194, 209) analizzati per continuità con le indagini precedenti.

Le concentrazioni di PCB totali nelle specie ittiche considerate sono mostrate nelle figure 7.9, 7.10 e 7.11 in cui sono state riportate le concentrazioni dei PCB misurate sia sul peso fresco, che su base lipidica (linea rossa); inoltre vengono presentati nelle relative colonne tutti i congeneri dei PCB presenti.

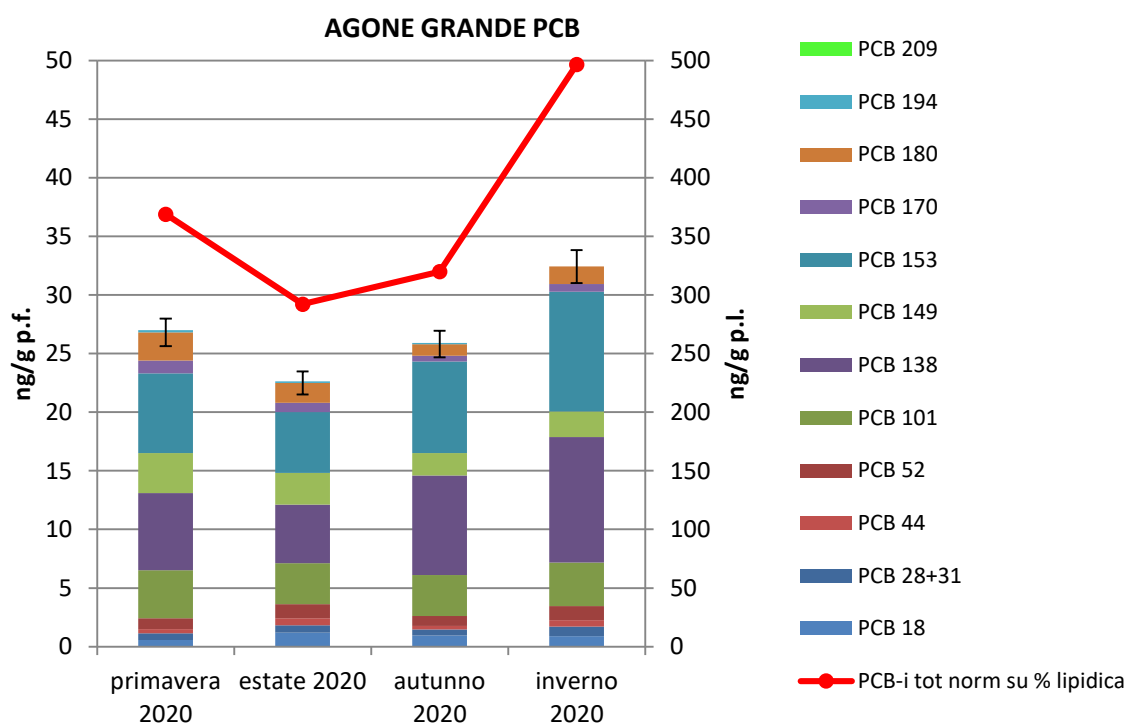


Fig. 7.9 Concentrazioni di PCB e dei relativi congeneri calcolate su peso fresco e sul contenuto lipidico (ng g^{-1} p.f. e ng g^{-1} lip.) negli agoni grandi

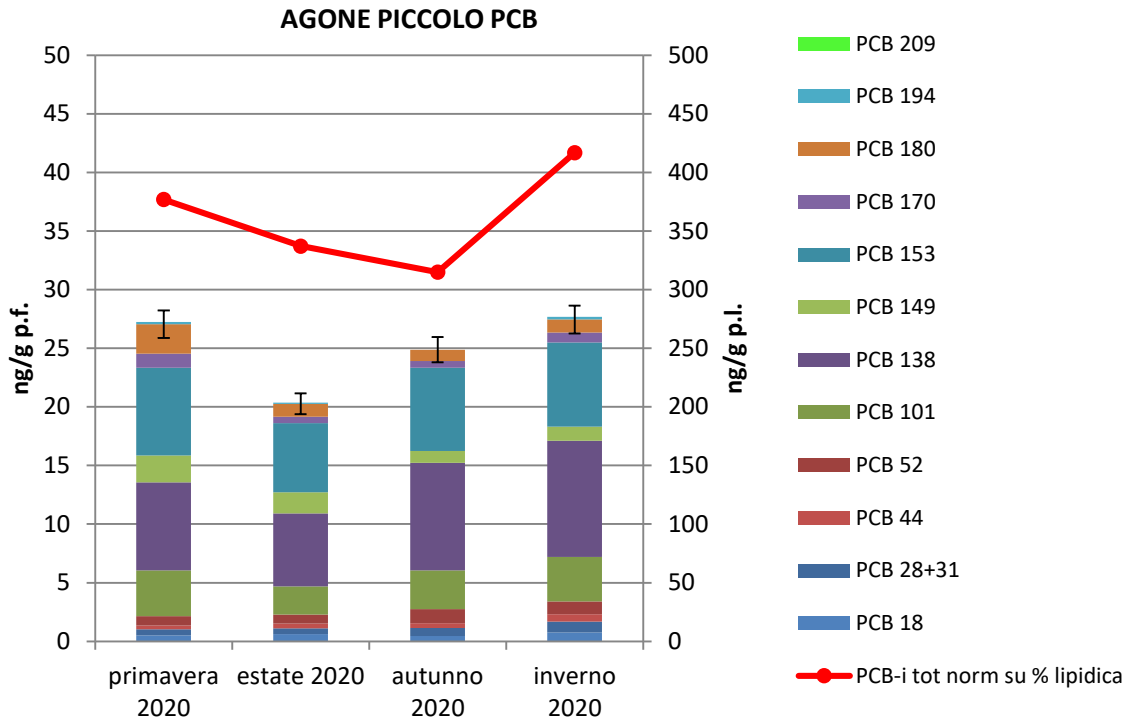


Fig. 7.10. Concentrazioni di PCB e dei relativi congeneri calcolate su peso fresco e sul contenuto lipidico (ng g^{-1} p.f. e ng g^{-1} lip.) negli agoni piccoli

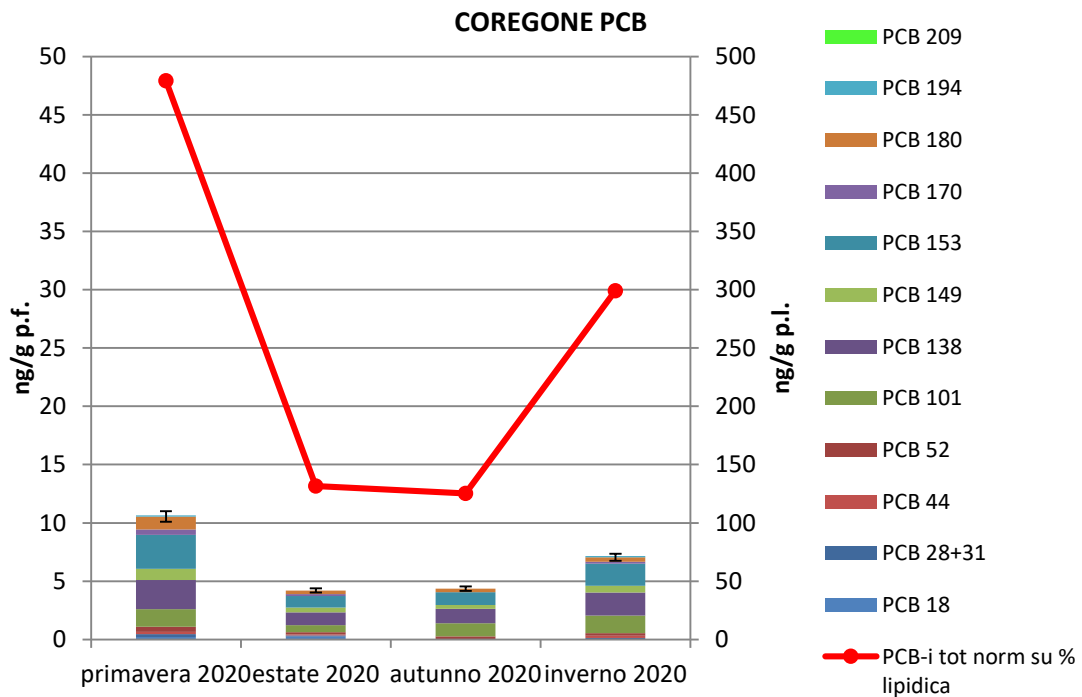


Fig. 7.11. Concentrazioni di PCB e dei relativi congeneri calcolate su peso fresco e sul contenuto lipidico (ng g^{-1} p.f. e ng g^{-1} lip.) nei coregoni

Anche per i PCB l'agone risulta la specie più contaminata come già osservato negli anni precedenti (CIP AIS, 2014; 2015; 2016; 2017; 2018;2019); in questa indagine le concentrazioni medie di PCB totali sono praticamente uguali in agoni grandi e piccoli come per il DDT, mentre i campioni di coregone mostrano concentrazioni medie inferiori di un terzo rispetto agli agoni. Le concentrazioni di PCB sono in linea con quelle misurate nel 2019.

L'andamento delle concentrazioni dei PCB nel 2020 è molto simile a quello dei DDx, confermando che i valori misurati dei PCB sono in buon equilibrio rispetto al loro contenuto di lipidi.

In nessun caso è stato superato il valore limite di 125 ng g⁻¹ p.f. fissato dal Regolamento U.E. 1259/2011 per la somma dei 6 PCB-i per il muscolo di specie ittiche selvatiche d'acqua dolce. I PCB-indicatori rappresentano mediamente tra l'82% e l'84% del totale dei PCB e quindi si confermano essere i principali congeneri presenti, con un contributo percentuale medio molto simile tra i diversi organismi considerati; i congeneri più abbondanti sono risultati essere in tutte le specie e classi di età i PCB 138 e PCB 153 come negli scorsi anni.

Per quanto concerne i PBDE, sono stati quantificati 8 congeneri, tra cui 6 congeneri da tri- a esa-BDE (BDE-28, 47, 99, 100, 153, 154), considerati dalla Direttiva 2013/39/UE del Parlamento Europeo, recepita in Italia dal D.L. n.172/2015, che rappresentano anche i principali costituenti della miscela tecnica Penta-BDE. Altri due congeneri (BDE-183 e 209) sono stati qui considerati, in quanto altrettanto importanti negli studi sul monitoraggio e bioaccumulo, poiché sono i congeneri principali delle miscele tecniche Octa-BDE e Deca-BDE rispettivamente. Le concentrazioni di PBDE totali nelle specie ittiche considerate sono mostrate nelle figure 7.12, 7.13 e 7.14. Nei grafici sono state riportate le concentrazioni dei PBDE determinate sia su peso fresco per ciascun congenere che su base lipidica (linea verde).

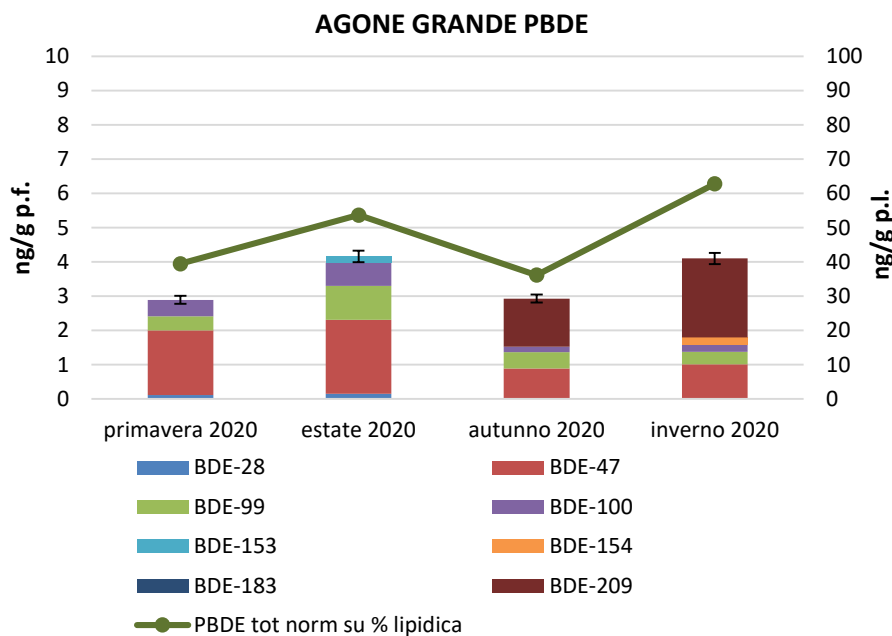


Fig. 7.12. Concentrazioni di PBDE e dei relativi congeneri calcolate su peso fresco e sul contenuto lipidico (ng g⁻¹ p.f. e ng g⁻¹ lip.) negli agoni grandi.

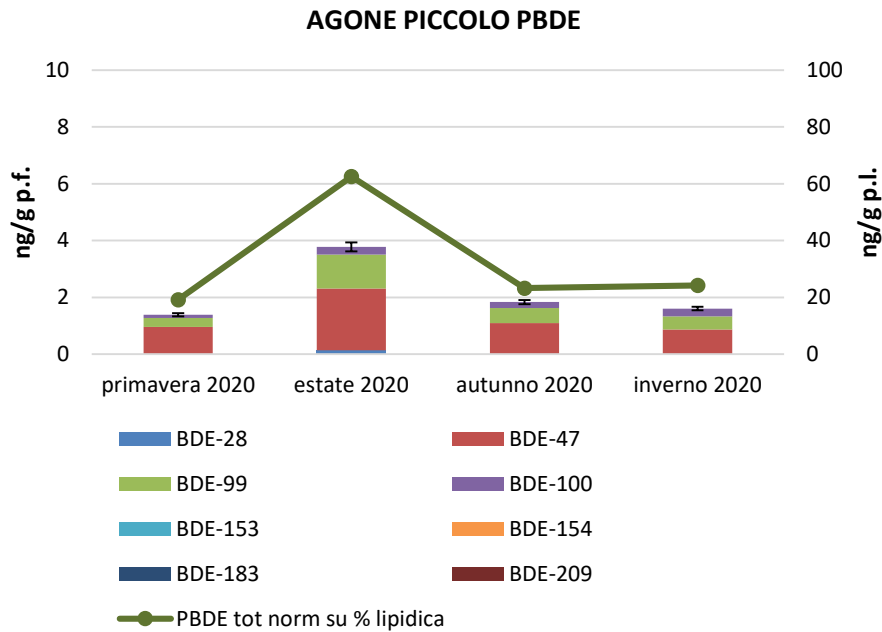


Fig. 7.13. Concentrazioni di PBDE e dei relativi congeneri calcolate su peso fresco e sul contenuto lipidico (ng g^{-1} p.f. e ng g^{-1} lip.) negli agoni piccoli.

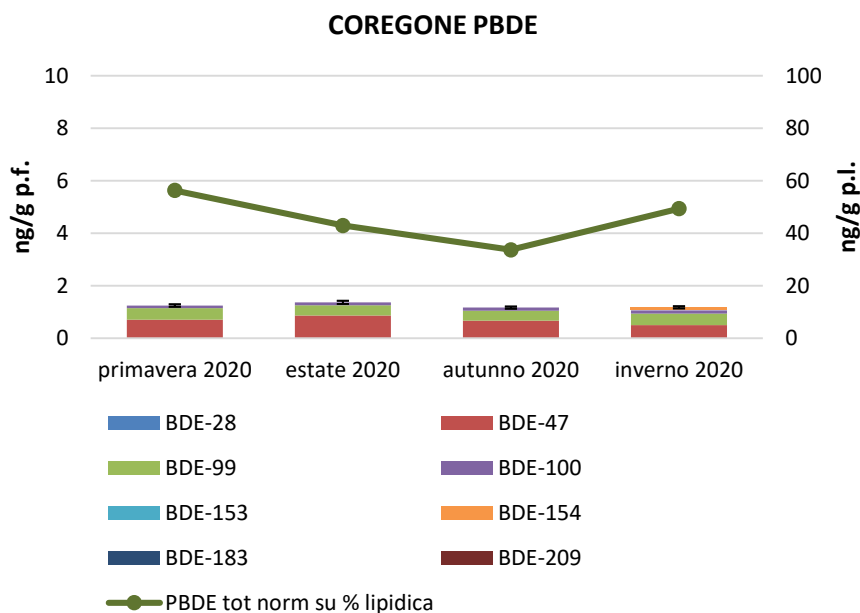


Fig. 7.14. Concentrazioni di PBDE e dei relativi congeneri calcolate su peso fresco e sul contenuto lipidico (ng g^{-1} p.f. e ng g^{-1} lip.) nei coregoni.

Se si considerano le concentrazioni medie totali dei PBDE, l'agone risulta sempre la specie più contaminata e l'individuo adulto di agone più di quello giovane; i dati normalizzati seguono lo stesso andamento di quelli non normalizzati. I coregoni invece sono risultati i pesci meno contaminati da PBDE e come per il DDX e i PCBs.

In media si sono misurate concentrazioni di PBDE totali pari a $3,52 \pm 0,7$ e $2,16 \pm 1,10$ ng g^{-1} p.f. rispettivamente negli agoni grandi e piccoli, mentre le concentrazioni medie per i coregoni sono risultate pari a $1,24 \pm 0,09$ ng g^{-1} p.f., in parziale calo rispetto agli andamenti osservati nel 2019.

I principali congeneri si confermano essere i tetra- e i penta-BDE (mediamente BDE-47=50-65% e BDE-99=9-15% del totale) in entrambe le specie e le classi di età considerate. Questi congeneri sono caratterizzati dai più alti valori di bioaccumulo. Il BDE-183 è risultato invece praticamente assente. La presenza di BDE-209 evidenzia la possibilità che questo composto venga bioconcentrato nelle specie ittiche e di essere poi biomagnificato nella catena trofica. Si conferma nel 2020 come nel 2019 per l'agone grande una percentuale di BDE-209 nei campioni di autunno ed inverno pari al 50% sul totale.

Con l'approvazione nel 2013 della Direttiva 2013/39/UE, recepita in Italia dal D.L. n.172/2015, è stato stabilito per la somma di questi composti nel biota un valore limite pari a 8,5 pg g⁻¹ p.f. come standard di qualità ambientale per la somma dei componenti della miscela Penta-BDE. Questo valore è da considerarsi molto restrittivo, in quanto calcolato sulla base delle concentrazioni in acqua del BDE più tossico (BDE-44). L'applicazione di questo standard ambientale per la somma di BDE-28, 47, 99, 100, 153, 154 porta al superamento del limite in tutti i campionamenti stagionali per le specie ittiche del Lago Maggiore considerate.

Per quanto concerne l'HBCD, utilizzato per la produzione del polistirene espanso in edilizia (Regolamento UE 2016/293), le concentrazioni sono risultate sempre sotto i limiti di quantificazione (< 1 ng g⁻¹ p.f.) per tutte le specie ittiche considerate e quindi rispettano la Direttiva 2013/39/UE sulla qualità idrica dei corpi idrici per il biota (limite 167 ng g⁻¹ p.f., recepita in Italia con il D.Lgs. n. 172/2015).

Il DBDPE, utilizzato come possibile sostituto del BDE-209, non è mai stato rilevato nei campioni ittici (LOQ = 10 ng g⁻¹ p.f.), probabilmente a causa del suo scarso uso nel bacino imbrifero considerato.

Come per gli anni passati anche nel 2020 è proseguita l'indagine volta alla determinazione della contaminazione da PCB *dioxin like* (PCB-dl) su agoni e coregoni del Lago Maggiore. L'attuale normativa (Direttiva 2013/39/UE, recepita in Italia dal D.L. n.172/2015) stabilisce un valore limite per lo standard di qualità ambientale per il biota pari a 6,5 pg TEQ g⁻¹ p.f. al fine di garantire un buono stato chimico delle acque superficiali.

Nelle figure 7.15 e 7.16 sono riportati i valori di concentrazione dei PCB-dl espressi in ng g⁻¹ p.f. e pg TEQ g⁻¹ p.f. in agoni e coregoni raccolti stagionalmente nel corso del 2020. Il valore soglia di 6,5 pg TEQ g⁻¹ p.f. non è mai stato superato né negli agoni né nei coregoni come già osservato nel 2019. Va sottolineato, tuttavia, che il limite di 6,5 pg TEQ g⁻¹ p.f. è fissato, secondo la Direttiva, come somma dei PCB-dl più le diossine e i furani, quindi alla concentrazione dei PCB-dl andrebbe aggiunto il valore di diossine e furani che potrebbe portare ad un superamento della soglia prevista nel caso degli agoni.

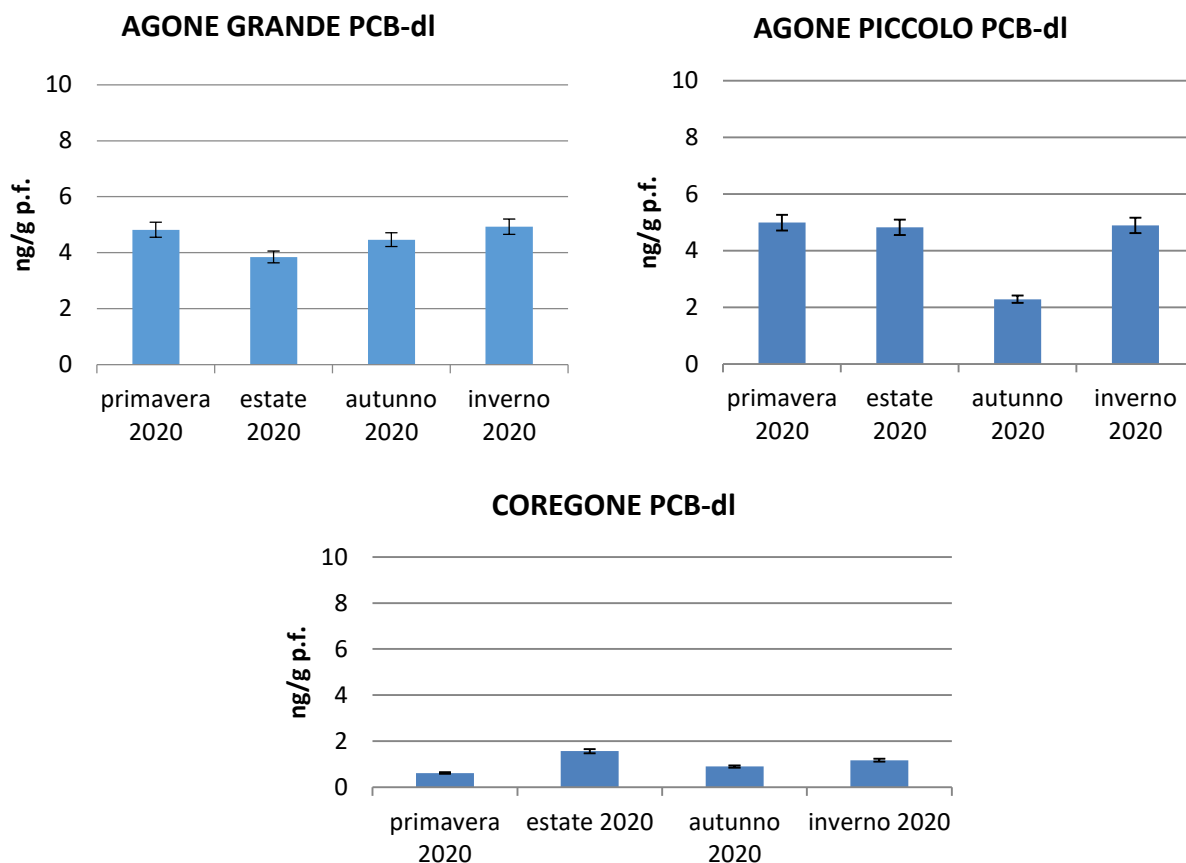


Fig. 7.15. Concentrazioni di PCB-dl totali (ng g^{-1} p.f.) nelle specie ittiche considerate.

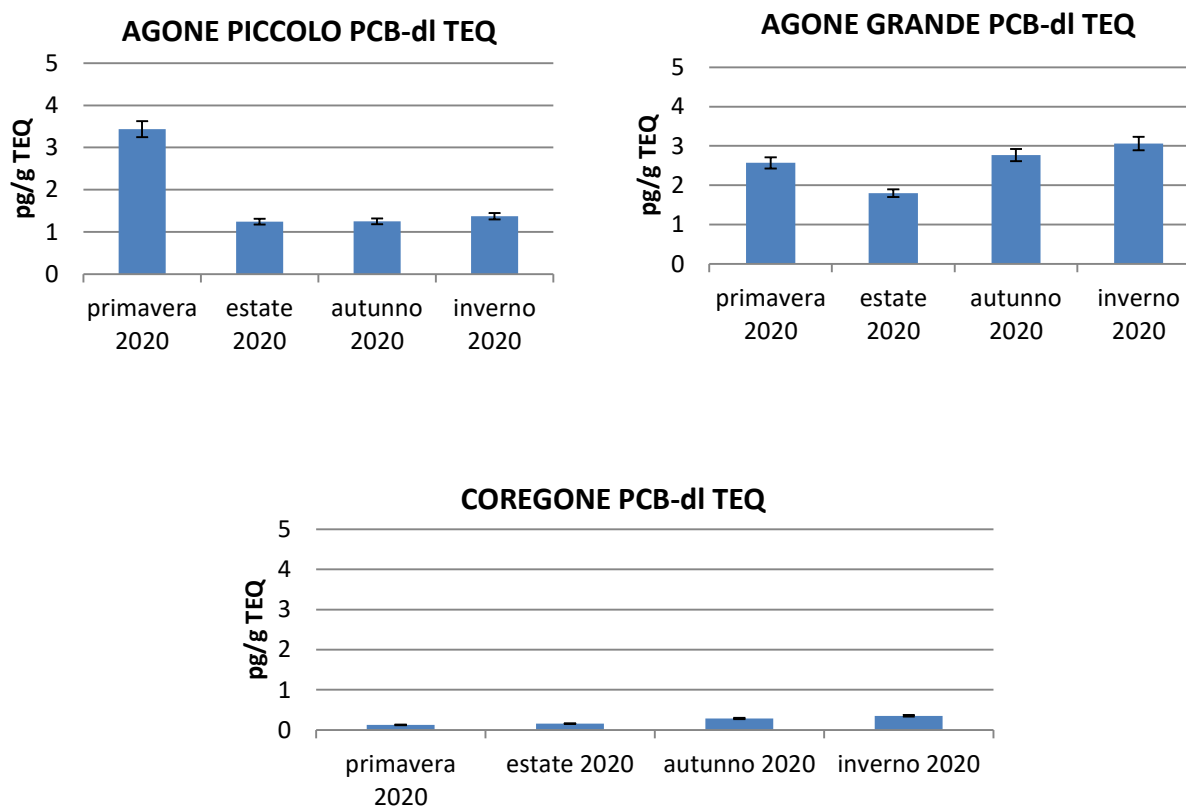


Fig. 7.16. Concentrazioni di PCB-dl TEQ equiv. (pg g^{-1} p.f.) nelle specie ittiche considerate.

Come si può osservare dai valori riportati dalle figure 7.15 e 7.16, l'agone risulta il pesce più contaminato per questa categoria di composti. Non è emerso, inoltre, un particolare andamento stagionale delle concentrazioni, i quattro campionamenti stagionali infatti hanno concentrazioni piuttosto simili, considerando la variabilità dell'analisi chimica.

Per evidenziare l'eventuale presenza di una correlazione statisticamente significativa tra le concentrazioni di PCB-dl e di PCB indicatori (esprese entrambe in ng g^{-1} p.f.), sono state confrontate le concentrazioni delle due serie di dati ottenute dalle analisi svolte nel 2020 nelle due specie considerate (Fig. 7.17). Non si osserva alcuna correlazione, tra i due parametri a differenza dello scorso anno.

Nel riassunto del triennio (2019-2021) verranno valutati insieme tutti i dati prodotti per verificare l'esistenza o meno di una correlazione significativa.

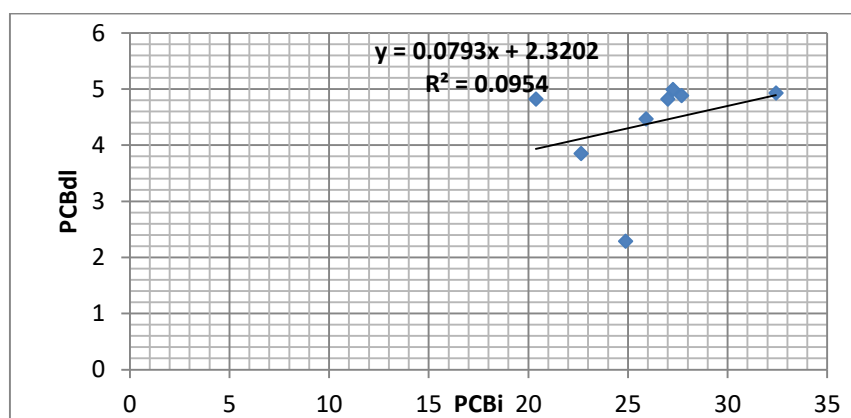


Fig. 7.17. Correlazione tra valori di concentrazioni di PCB-dl e PCB-i (ng g^{-1} p.f.) in agone e coregoni nel 2019.

Misura delle concentrazioni di mercurio totale (Hg)

L'analisi del mercurio totale è stata condotta su pool di tessuto muscolare liofilizzato e omogeneizzato di coregone lavarello (*Coregonus lavaretus*), agone (*Alosa fallax lacustris*) e gardon (*Rutilus rutilus*) prelevati a cadenza stagionale nel Bacino di Pallanza. L'analisi è stata condotta mediante analizzatore diretto di mercurio DMA80 (*Direct Mercury Analyzer*, FKV, Bergamo). L'accuratezza delle misure è stata verificata mediante analisi del materiale certificato T22 Tuna fish, del *Joint Research Centre, Commission of European Community*, Ispra, per il quale si è ottenuto un recupero medio del $100 \pm 2\%$ ($n=3$) rispetto al valore certificato. Ogni campione è stato analizzato in triplo, con un coefficiente di variazione percentuale $\leq 5\%$.

Le concentrazioni risultano comprese tra $0,05$ e $0,16 \text{ mg kg}^{-1}$ p.f., rispettivamente per il coregone estivo e per l'agone grande invernale (Fig. 7.18). Gli agone mostrano le concentrazioni più elevate, soprattutto gli individui di taglia maggiore, mentre coregoni e gardon mostrano valori paragonabili tra loro.

Gli agone piccoli e i coregoni mostrano il valore più elevato in primavera, contrariamente a quanto osservato nella serie storica, dove le concentrazioni maggiori si riscontrano generalmente in autunno e inverno. In particolare, il valore per il coregone ($0,11 \text{ mg kg}^{-1}$ p.f.) è uno dei più alti della serie storica, in linea con i valori osservati nel 2015 e in alcuni anni precedenti. Per quanto riguarda

gli agoni piccoli, invece, la concentrazione primaverile ($0,14 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.f.}$) è in linea con quelle osservate in autunno e inverno 2019 (CIPAIS, 2020).

Questi picchi determinano una maggiore variabilità stagionale nel 2019 (CIPAIS, 2020) e nel 2020 rispetto a quella osservata nel 2016 e 2017 (CIPAIS, 2017, 2018): questo potrebbe essere dovuto ad una maggiore instabilità idrologica degli ultimi due anni rispetto a quelli precedenti, anche se non si può escludere l'influenza delle operazioni di bonifica in corso a Pieve Vergonte e dei lavori in alveo condotti in diversi punti del Fiume Toce nel 2020, che possono aver determinato la rimobilizzazione di sedimenti (cfr. par. 5).

Dal confronto con Standard di Qualità Ambientale per il biota previsto dalla Direttiva europea 2013/39/UE e dalla normativa italiana (D. Lgs. 172/2015), tutte le concentrazioni risultano ampiamente superiori al valore soglia di $0,02 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.f.}$, che prende in considerazione la protezione dei predatori terminali delle catene alimentari dal rischio di avvelenamento secondario. Tutti i valori sono inferiori alla soglia prevista per il consumo umano ($0,5 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.f.}$).

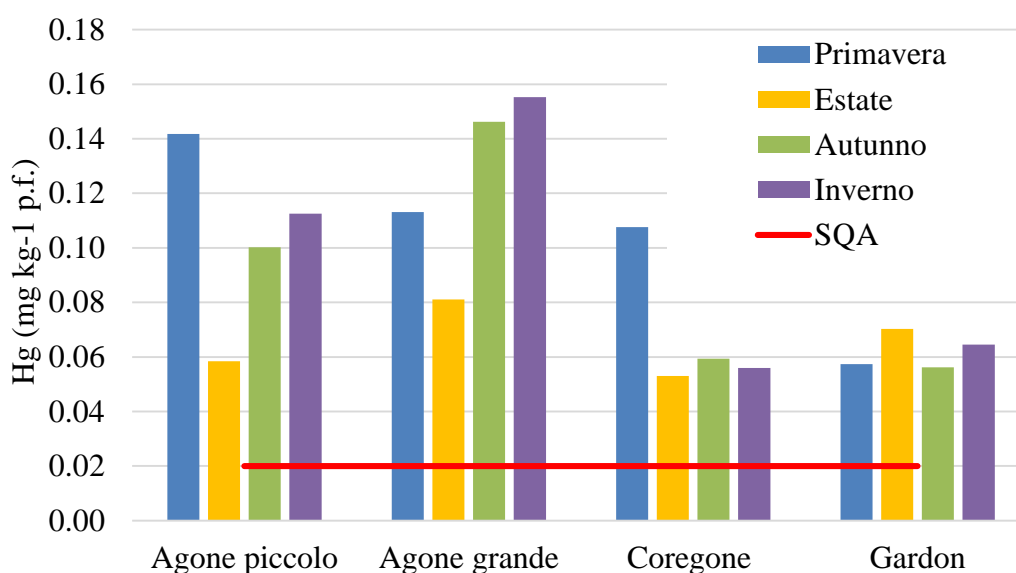


Fig. 7.18. Concentrazioni di mercurio nelle tre specie ittiche del Lago Maggiore in diverse stagioni di campionamento del 2020 e, per l'inverno, del 2021.

I risultati sono espressi su peso fresco.

La linea rossa rappresenta lo Standard di Qualità Ambientale (SQA) per il biota secondo la normativa europea 2013/39/UE e italiana (D. Lgs. 172/2015), pari a $0,02 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.f.}$.

8. BIBLIOGRAFIA

- Amorosi A., Centineo M.C., Dinelli E., Lucchini F., Tateo F. 2002. Geochemical and mineralogical variations as indicators of provenance changes in Late Quaternary deposits of SE Po plain. *Sedimentary Geology*, 151: 273–292.
- Ambrosetti W., Barbanti L., Rolla A., Castellano L., Sala N., 2012. Hydraulic paths and estimation of the real residence time of the water in Lago Maggiore (N. Italy): application of massless markers transported in 3D motion fields. *J. Limnology*, 71: 23-33.
- Canadian Environmental Protection Act. 2013. Federal Environmental Quality Guidelines Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs). Environment Canada, 1-25 pp
- CIP AIS. 2008. Monitoraggio della presenza del DDT e di altri contaminanti nell'ecosistema Lago Maggiore - Campagna 2006–2007. Rapporto finale 2001–2007.
- CIP AIS. 2009. Indagini su DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. Programma 2008-2012. Rapporto annuale 2008.
- CIP AIS. 2010. Indagini su DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. Programma 2008-2012. Rapporto annuale 2009.
- CIP AIS. 2011. Indagini su DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. Programma 2008-2012. Rapporto annuale 2010.
- CIP AIS. 2012. Indagini su DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. Programma 2008-2012. Rapporto annuale 2011.
- CIP AIS. 2013. Indagini su DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. Programma 2008-2012. Rapporto finale 2008-2012.
- CIP AIS. 2014. Indagini su DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. Programma 2013-2015. Rapporto annuale 2013.
- CIP AIS. 2015. Indagini su DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. Programma 2013-2015. Rapporto annuale 2014
- CIP AIS. 2016. Indagini su DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. Programma 2013-2015. Rapporto annuale 2015 e rapporto triennale 2013-2015.
- CIP AIS. 2017. Indagini su DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. Programma 2016-2018. Rapporto annuale 2016.
- CIP AIS. 2018. Indagini su DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. Programma 2016-2018. Rapporto annuale 2017.
- CIP AIS. 2019. Indagini su DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. Programma 2016-2018. Rapporto finale 2016-2018.
- CIP AIS. 2020. Indagini sulle sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. Programma 2019-2021. Rapporto annuale 2019.
- Colombo, J. C., E. Pelletier, C. Brochu, M. Khalil, J. A. Catoggio, 1989. Determination of hydrocarbons sources using n-alkanes and polycyclic aromatics distribution indexes. Case study: Rio de la Plata, Argentina, *Environmental Science & Technology*, 23, 888-894.

- Decreto Legislativo 172/2015. Attuazione della Direttiva 2013/39/UE, che modifica le direttive 2000/60/CE per quanto riguarda le sostanze prioritarie nel settore della politica delle acque. Decreto Legislativo 13 ottobre 2015, n. 172. Gazzetta Ufficiale anno 156, numero 250.
- De Niro M.J. & S. Epstein. 1978. Influence of diet on the distribution of carbon isotopes in animals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42: 495-506.
- Direttiva 2013/39/UE. Direttiva 2013/39/UE del Parlamento Europeo e del Consiglio del 12 agosto 2013 che modifica le direttive 2000/60/CE e 2008/105/CE per quanto riguarda le sostanze prioritarie nel settore della politica delle acque.
- Guzzella L., Roscioli C. & Binelli A. 2008. Contamination by polybrominated diphenyl ethers of sediments from the Lake Maggiore basin (Italy and Switzerland). *Chemosphere*, 73: 1684-1691.
- Hinga K.R., Arthur M.A., Pilson M.E. & Whitaker D. 1994. Carbon isotope fractionation by marine phytoplankton in culture: the effects of CO₂ concentration, pH, temperature, and species. *Global biogeochemical cycles*, 8(1), 91-102.
- Latimer, J. S., Zheng., J. 2003. The sources, transport, and fate of PAHs in the marine environment. In *PAH: An ecotoxicological perspective*. P.E.T. Douben (Ed.), London. Wiley, 9-33.
- Long E.R., Ingersoll C.G. & MacDonald D.D. 2006. Calculation and uses of mean sediment quality guideline quotients: a critical review. *Environmental Science & Technology*, 40: 1726-1736.
- MacDonald D.D., Ingersoll C.G. & Berger T.A. 2000. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Archives of Environmental Contamination & Toxicology*, 39: 20-31.
- Manca M., Rogora, M. & Salmaso N. 2015. Inter-annual climate variability and zooplankton: applying teleconnection indices to two deep subalpine lakes in Italy.
- Manca M., Vijverberg J., Polishchuk L.V., Voronov D.A, 2008. *Daphnia* body size and population dynamics under predation by invertebrate and fish predators in Lago Maggiore: an approach based on contribution analysis *Journal of Limnology* 67:15-21.
- Marziali, L., Guzzella, L., Salerno, F., Marchetto, A., Valsecchi, L., Tasselli, S., Roscioli, C., Schiavon, A., 2021. Twenty-year sediment contamination trends in some tributaries of Lake Maggiore (Northern Italy): relation with hydrological and anthropogenic factors. *Environ. Sci. Pollut. Res.* (2021), <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13388-6>
- OECD. 2008. OECD Guidelines for the Testing of Chemicals. Protocol n.315. Bioaccumulation in Sediment-dwelling Benthic Oligochaetes. Razavi N.R., Ridal J.J., De Wit W., Brian M., Hickey C., Campbell L.M., Hodson P.V., 2013. Ebullition rates and mercury concentrations in St. Lawrence river sediments and a benthic invertebrate. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 32: 857-865.
- Pfeifer H.R., Gueye-Girardet A., Reymond D., Schlegel C., Temgoua E., Hesterberg D.L., Chou J.W., 2004. Dispersion of natural arsenic in the Malcantone watershed, Southern Switzerland: field evidence for repeated sorption-desorption and oxidation-reduction processes. *Geoderma*, 122: 205-234.
- Regolamento UE 1259/2011 sui tenori massimi dei PCB diossina-simili e dei PCB non diossina-simili nei prodotti alimentari.

- Regolamento UE 2016/293, recante modifica del regolamento CE n. 850/2004 del Parlamento europeo e del Consiglio relativo agli inquinanti organici persistenti per quanto concerne l'allegato I.
- US-EPA, 2002. Methods for the determination of Total Organic Carbon (TOC) in soils and sediments. US Environmental Protection Agency. Ecological Risk Assessment Support Center, Office of Research and Development. NCEA-C-1282, EMASC-001, April 2002.
- Vignati D.A.L. & Guilizzoni P. 2011. Metalli nel Lago Maggiore: livelli naturali e antropici. *Acqua & Aria*, 1: 22–27.

9. GLOSSARIO

Bacino imbrifero: è quella parte di territorio che circonda il lago e che, a causa della sua pendenza, fa da imbuto di raccolta delle acque piovane. Lo spartiacque è la parte più alta del bacino imbrifero per cui le precipitazioni atmosferiche che cadono oltre lo spartiacque non scendono superficialmente verso il lago.

Bioaccumulo: processo attraverso cui sostanze tossiche (per esempio il DDT) si accumulano all'interno di un organismo in concentrazioni crescenti man mano che si sale di livello trofico.

Biocenosi: è l'insieme di flora e fauna che vive in un ecosistema.

Bivalvi: molluschi appartenenti al *Phylum* dei Mollusca. Sono caratterizzati da un corpo protetto da una conchiglia formata da due parti, dette valve.

Biotrasformazione: conversione di una sostanza in altri composti da parte di organismi; comprende la biodegradazione.

BSAF (Biota-Sediment Accumulation Factor): parametro che descrive l'accumulo di composti organici e metalli presenti nei sedimenti nei tessuti degli organismi che ne vivono a contatto.

DDD (diclorodifenildicloroetano): della famiglia degli organoclorurati (OC). Prodotto di degradazione del DDT con proprietà chimico-fisiche simili.

DDE (diclorodifenildicloroetilene): della famiglia degli organoclorurati. Prodotto di degradazione del DDT con proprietà chimico-fisiche simili.

DDT (diclorodifeniltricloroetano): della famiglia degli organoclorurati. E' una sostanza incolore altamente idrofobica usata come potente antiparassitario.

Diossine: le diossine (dibenzo-p-diossine, PCDD e dibenzofurani, PCDF) sono gruppi di sostanze estremamente stabili e persistenti, presenti nel suolo, nell'aria, nei vegetali, negli animali, negli alimenti (in particolare quelle di origine animale come latte e latticini, pesce, carne e uova) e negli esseri umani. Le diossine possono venire prodotte come molecole indesiderate durante processi di combustione (es. fuochi all'aperto, inceneritori di vecchia generazione) e industriali (es. produzione di sostanze chimiche) e da fenomeni naturali (es. attività vulcaniche).

DBDPE (decabromodifeniletano): fa parte dei cosiddetti Novel Bromurated Flame Retardants (NBFRs) e viene usato soprattutto come componente delle miscele contenute negli estintori; altri usi comprendono la creazione di coloranti plastici antifiamma, plastiche per elastomeri e resine sintetiche. Il DBDPE è costituito da due fenili uniti tra loro da un ponte di etano ai quali sono legati 10 atomi di bromo come sostituenti che rendono la molecola stabile ad alte temperature e resistente ai raggi UV ed agli agenti chimici. La sua struttura è molto simile a quella del BDE-209, ma rispetto a quest'ultimo è leggermente più idrofobico. Il DBDPE, essendo attualmente in produzione, può essere rilasciato in ambiente durante la fase produttiva, ma anche a causa dei processi di uso, trasporto, stoccaggio e smaltimento.

Dreissena polymorpha: mollusco bivalve d'acqua dolce. Organismo originario del Mar Nero e della zona del Mar Caspio; specie tra le più invasive comunemente ritrovabile nei corpi d'acqua dell'Europa centrale, America del nord e in molti laghi italiani (es. Como, Garda).

Fingerprint: si riferisce a sostanze o elementi; indicatore specifico di inquinamento.

HBCD (esabromociclododecano) è un composto con 12 atomi di carbonio, 18 di idrogeno e 6 di bromo. In base alla dimensione spaziale occupata dai sostituenti alogenati esistono 16 stereo-isomeri a diversa attività biologica. La miscela tecnica comunemente commercializzata è composta principalmente da 3 isomeri di cui: α -HBCD, β -HBCD e γ -HBCD, con tracce degli altri. L'HBCD ed i suoi isomeri erano utilizzati principalmente nell'edilizia come isolanti ma, in modo minore, anche nelle imbottiture degli arredi, nei tessuti delle automobili e, sempre come isolanti, sui mezzi di trasporto, imballaggi e componenti elettroniche. L'Unione Europea ne ha vietato nel 2016 la produzione, l'immissione in commercio e l'uso sia allo stato puro che all'interno di preparati o di prodotti in concentrazioni superiori allo 0,01% in peso, con alcune eccezioni specifiche per la sua produzione ed uso come polistirene espanso in edilizia.

IPA (idrocarburi policiclici aromatici): sono idrocarburi costituiti da due o più anelli aromatici, quali quello del benzene uniti fra loro, in un'unica struttura generalmente piana. Si ritrovano naturalmente nel carbon fossile e nel petrolio.

Gli IPA di origine petrogenica rappresentano una frazione importante dei combustibili fossili. Carbone, petrolio grezzo e scisti bituminosi contengono elevate concentrazioni di questi composti. Spesso il petrolio rappresenta la principale fonte di IPA nel comparto acquatico su scala globale.

Gli IPA di origine pirogenica sono, invece, generati dalla combustione incompleta o dalla pirolisi (decomposizione termochimica) della sostanza organica. Le principali sorgenti fisse in cui possono avvenire simili reazioni sono: riscaldamento domestico a carbone, olio minerale o legna; impianti termoelettrici; fuochi all'aperto quali incendi boschivi o la bruciatura di stoppie; incenerimento di rifiuti solidi urbani; impianti di gassificazione e cokefazione del carbone; processi termici dell'industria metallurgica, quali la produzione di ferro e acciaio. Le sorgenti mobili sono, invece, rappresentate dal traffico veicolare. L'emissione di IPA da veicoli a motore è considerata una delle maggiori sorgenti di questi contaminanti nelle aree urbane.

Isomero: sono detti isomeri due composti aventi stessa formula bruta e stessa composizione percentuale di atomi, ma aventi proprietà fisiche, e spesso anche comportamento chimico, differenti.

Lipide: della famiglia dei grassi, molecole organiche, presenti in natura, raggruppate sulla base delle loro proprietà comuni di solubilità: sono insolubili in acqua (idrofobici).

Livello trofico: è la posizione di un organismo o di una comunità nella rete trofica: classicamente si distinguono produttori (che svolgono la fotosintesi clorofilliana), consumatori primari (che si nutrono di produttori), consumatori secondari (che si nutrono di consumatori primari), decompositori, ecc. Un organismo o una comunità può però porsi ad un livello trofico differente a seconda dell'età, della taglia o delle condizioni ambientali.

Metabolita: ogni molecola che partecipa attivamente al metabolismo. Anche di sostanza derivata da un'altra.

μg : microgrammo, 10^{-6} grammi, milionesimo di grammo.

ng : nanogrammo, 10^{-9} grammi, miliardesimo di grammo.

Organoclorurati: famiglia di composti organici formati per reazione con il cloro. Possono essere prodotti direttamente o indirettamente dall'uomo, tra questi si annoverano le diossine, i furani, il DDT e i PCB. Per contro, i processi naturali formano un numero molto limitato di composti organoclorurati e in quantità trascurabili.

PBDE (difenileteri polibromurati): sono ritardanti di fiamma cioè composti usati per evitare o ritardare l'estendersi di fiamme in caso di incendio. Sono comunemente utilizzati in molti settori industriali tra cui quello tessile, elettronico e per la produzione di materiale plastico.

PCB (policlorobifenili): della famiglia degli organoclorurati. Classe di composti organici (= congeneri) considerati inquinanti e persistenti dalla tossicità paragonabile a quella della diossina. I PCB venivano utilizzati in passato nella sintesi di antiparassitari, erbicidi, preservanti del legno, vernici, solventi, disinfettanti, come plastificanti nella produzione di adesivi e come fluidi dielettrici nei condensatori e nei trasformatori elettrici, ed ancora oggi utilizzati per alcuni processi industriali. I policlorodifenili costituiscono una famiglia di 209 congeneri diversi che possono essere suddivisi in due gruppi in base alle loro proprietà tossicologiche. Un gruppo, composto da 12 congeneri, possiede proprietà tossicologiche analoghe alle diossine e viene pertanto denominato gruppo di "PCB diossino-simili" (PCB-dl); si tratta di sostanze che sono state incluse nella "Valutazione del rischio di diossine e PCB diossina-simili negli alimenti" effettuata dal comitato scientifico dell'alimentazione umana dell'Unione europea. I dati sulla presenza dei PCB-dl negli alimenti e nei mangimi sono rilevati con modalità diverse, per esempio come somma di tre congeneri di PCB (PCB 138, 153, e 180), come somma di sei congeneri di PCB (PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180), spesso nominati PCB indicatori (PCB-i), o come somma di sette congeneri (somma dei sei PCB indicatori più il PCB 118). Questa mancanza di uniformità spesso compromette il confronto diretto dei dati di concentrazione.

PEC: *Probable Effect Concentration*. Concentrazione al di sopra della quale è probabile avere effetti tossici sulla fauna macrobentonica.

PEC-Q: *Probable Effect Concentration Quotient*: concentrazioni misurate per ciascun elemento divise per il corrispondente valore guida. 0,3-0,5: valori soglia al di sopra dei quali è probabile riscontrare effetti tossici sulla fauna bentonica (Long, E.R., C.G. Ingersoll & D.D. MacDonald. 2006. Calculation and uses of mean sediment quality guideline quotients: a Critical review. *Environ. Sci. Technol.*, 40:1726-1736).

pg: picogrammo, 10^{-12} grammi, miliardesimo di milligrammo.

Pirolisi: la pirolisi è un processo di decomposizione termochimica di materiali organici, ottenuto mediante l'applicazione di calore e in completa assenza di un agente ossidante (normalmente ossigeno).

Stratificazione termica: fenomeno che si manifesta nei laghi con lo sviluppo di due strati discreti di acqua a temperatura diversa fra loro ma relativamente omogenea all'interno dello strato.

TEC (*Threshold Effect Concentration*): livello soglia di concentrazione oltre al quale si ha un effetto sul metabolismo degli organismi.

TEF (*Toxic Equivalent Factor*): indice che consente di confrontare la tossicità relativa fra differenti composti (il TEF è relativo alla diossina più pericolosa la TCDD, 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-diossina). Esistono diverse metodiche per il calcolo del TEF e la più comunemente usata è quella proposta nel 1997 dall'Organizzazione Mondiale per la Sanità (World Health Organization, WHO) e nota come WHO(97)-TEF.

TEQ: concentrazione tossica equivalente o concentrazione equivalente di tossicità calcolata quale somma delle concentrazioni misurate dei singoli congeneri, ciascuna moltiplicata per il relativo fattore di tossicità (WHO (97)-TEF).