

Commissione internazionale
per la protezione delle acque italo-svizzere

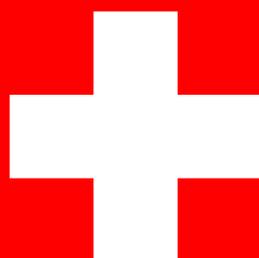
**INDAGINI SU DDT E SOSTANZE PERICOLOSE
NELL'ECOSISTEMA DEL LAGO MAGGIORE**

PROGRAMMA 2008-2012

RAPPORTO ANNUALE 2011

a cura di Piero Guilizzoni

Verbania Pallanza 2012



Commissione internazionale per la protezione delle acque italo-svizzere

**INDAGINI SU DDT E SOSTANZE PERICOLOSE
NELL'ECOSISTEMA DEL LAGO MAGGIORE**

PROGRAMMA 2008-2012

RAPPORTO ANNUALE 2011

a cura di Piero Guilizzoni

Verbania Pallanza 2012

INDICE

1. PRESENTAZIONE	1
<i>(Piero Guilizzoni)</i>	
2. CONTAMINANTI NELLO ZOOPLANCTON	5
<i>(Silvana Galassi, Roberta Bettinetti, Silvia Quadroni, Marina Manca, Roberta Piscia, Licia Guzzella, Giulia Poma, Claudio Roscioli)</i>	
3. INDAGINE SUI SEDIMENTI LACUSTRI	17
3.1. Campionamento, preparazione dei campioni e datazione	17
<i>(Aldo Marchetto, Andrea Lami, Stefano Gerli, Piero Guilizzoni)</i>	
3.2. Contaminanti nei sedimenti del Lago Maggiore	21
<u>Composti organoclorurati (PCB+DDT)</u>	21
<i>(Licia Guzzella, Laura Marziali, Gianni Tartari, Claudio Roscioli, Eleonora Petruzzi, Roberta Bettinetti, Benedetta Ponti)</i>	
<u>Mercurio totale</u>	29
<i>(Davide A.L. Vignati, Laura Marziali, Gianni Tartari, Licia Guzzella)</i>	
4. INDAGINE SUI SEDIMENTI DEI TRIBUTARI	33
<u>Misura delle concentrazioni di microinquinanti organici</u>	33
<i>(Licia Guzzella, Claudio Roscioli, Eleonora Petruzzi, Giulia Poma)</i>	
<u>Misura delle concentrazioni di mercurio e di altri elementi in traccia</u>	50
<i>(Davide A.L. Vignati, Luca Ghislanzoni, Laura Marziali, Gianni Tartari, Benedetta Ponti, Roberta Bettinetti)</i>	
5. CONTAMINANTI NEGLI ORGANISMI INDICATORI	55
5.1. Biomonitoraggio dei molluschi nel Lago Maggiore mediante l'analisi di un organismo indicatore (<i>Dreissena polymorpha</i> , mollusco bivalve)	
<u>Composti organoclorurati</u>	55
<i>(Andrea Binelli, Marco Parolini)</i>	
<u>Elementi in traccia</u>	80
<i>(Davide A.L. Vignati, Luca Ghislanzoni, Benedetta Ponti, Gianni Tartari)</i>	
5.2. Indagini sul comparto ittico	
<u>Campionamento e preparazione del campione</u>	84
<i>(Pietro Volta, Igor Cerutti, Paolo Sala)</i>	
<u>Misura delle concentrazioni di inquinanti organici</u>	86
<i>(Licia Guzzella, Giulia Poma, Claudio Roscioli)</i>	
<u>Misura delle concentrazioni di mercurio totale</u>	93
<i>(Davide A.L. Vignati, Laura Marziali, Benedetta Ponti, Roberta Bettinetti)</i>	
6. CONCLUSIONI	95
<i>(Piero Guilizzoni)</i>	
7. GLOSSARIO	100

Il presente rapporto è stato redatto dal CNR Istituto per lo Studio degli Ecosistemi, incaricato del coordinamento delle ricerche, sulla base delle relazioni dell'attività svolte dalle singole unità operative, nonché del fattivo contributo dato dai partecipanti alle riunioni di lavoro.

Si desidera ringraziare Stefano Vanetti per il valido supporto tecnico nelle operazioni di campagna, Angelo Rolla, Marzia Ciampittiello per aver fornito i dati sulle precipitazioni e sulle portate del Fiume Toce, Stefano Gerli per aver curato la parte editoriale e alla Dott.ssa Liliana Cortellini (Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare) per la lettura critica della bozza di questo rapporto.

1. PRESENTAZIONE

Piero Guilizzoni, CNR-ISE Verbania



Questo Rapporto Annuale riporta i risultati delle indagini che il Gruppo Operativo ha condotto nel 2011 per conto della Commissione Internazionale per la Protezione delle Acque Italo-Svizzere (CIPAIS).

Il 2011 è stato caratterizzato da una quantità di pioggia inferiore alla media degli ultimi 60 anni: 1490,4 mm contro una media di 1739,9 mm (periodo di riferimento 1951-2009). In particolare è piovuto molto a giugno, luglio e novembre (rispettivamente 213,8, 266,4 e 405,4 mm). Anche a marzo i millimetri di pioggia caduti (154 mm) sono superiori alla media del periodo di riferimento. Il periodo compreso tra il 28 marzo e l'11 maggio si può definire come siccitoso (soltanto 25,6 mm) mentre molto piovosa è stata la settimana del 3-9 novembre quando sono caduti ben 405 mm di pioggia, con 240,8 mm solo nei giorni 4 e 5. Queste informazioni, unitamente alle portate dei fiumi, in particolare a quelle del F. Toce - i cui valori elevati di portata di giugno, luglio e novembre sono correlati con quelli delle precipitazioni - sono utili per poter interpretare al meglio i risultati, poichè esiste uno stretto legame, più volte verificato in passato, tra eventi meteorologici importanti e aumento delle concentrazioni di DDT e altre sostanze a lago.

Il 2011 è stato anche un anno molto caldo (il 4° anno più caldo in assoluto dal 1951), così confermando il generale trend in aumento delle temperature registrate a Pallanza dal 2000. Nell'anno in questione si sono registrate, rispetto al periodo 1951-2010, la seconda più elevata temperatura media primaverile (15,17 °C) e autunnale (14,38 °C) e la massima assoluta dei mesi di maggio (19,84 °C) e settembre (21,43 °C). Eccezionalmente alte sono state anche le massime giornaliere, con 32,7 °C al 9 settembre e 29,3 °C all'11 ottobre. L'analisi di composti organoclorurati in campioni d'acqua del Fiume Toce e del Lago Maggiore ai sensi della Water Frame Directive sono state effettuate come da competenza istituzionale dall'ARPA Piemonte e a questo Ente si rimanda per accedere ai dati relativi.

Per quanto riguarda l'evoluzione della fauna ittica del Lago Maggiore, è da rilevare la diminuzione delle catture del coregone lavarello rispetto agli anni passati, tanto da costringere in alcuni casi alla ripetizione dei campionamenti. Ciò riflette la variabilità dovuta alle fluttuazioni interannuali di questo popolamento, fatto però che deve far riflettere sull'opportunità di passare, nel prossimo programma di indagine, dall'analisi del coregone lavarello all'analisi di un pool rappresentativo del pescato di coregonidi (lavarello + bondella).

Nel 2011 sono ripresi in tutto il bacino lacustre i campionamenti di carote di sedimento finalizzati alla misura delle concentrazioni di DDT, PCB e Hg che erano stati interrotti, come da programma, nel 2008. Nell'ultimo anno di indagini si analizzeranno di nuovo gli IPA, i PBDE e altri cinque elementi in traccia (As, Cd, Pb, Ni, Cu) su materiale già raccolto nel 2011.

Nel 2011 sono continuate le indagini aggiuntive sui PCB diossina-simili nei pesci del Lago Maggiore, avviate a seguito di quanto emerso dal monitoraggio condotto in territorio elvetico negli anni più recenti. Questo studio ha lo scopo di esaminare un aspetto della contaminazione rilevante anche ai fini della salvaguardia dei rischi per la salute dell'uomo. Il resoconto di tale attività integrativa condotta dai due istituti del CNR (IRSA e ISE) sarà oggetto di un rapporto "ad hoc".

L'abituale attività è continuata, infine, con l'analisi dei bioindicatori (molluschi e pesci), organismi-sentinella estremamente utili per valutare rapidamente eventuali variazioni nel grado di contaminazione da composti di sintesi e da metalli in traccia.

E' comunque opportuno sottolineare che un'adeguata protezione degli ecosistemi acquatici dagli effetti di tossicità diretta di microinquinanti organici e metalli non può prescindere dalla conoscenza dei processi, quali biomagnificazione e bioaccumulo, di trasferimento degli inquinanti attraverso la rete trofica, solo in parte affrontati nell'attuale programma e che si auspica potranno invece essere studiati nella prossima proposta di programma triennale, a causa della loro grande importanza anche ai fini di una corretta valutazione dell'evoluzione della contaminazione del Lago Maggiore.

In sintesi, il presente Rapporto (vedi figura con le stazioni di campionamento) documenta i risultati relativi ai seguenti campi d'indagine:

- ❑ **Organismi zooplanctonici:** analisi di DDT, PCB e altri insetticidi organoclorurati in quattro stazioni (Locarno, Ghiffa, Baveno e Lesa) in campioni di zooplancton.
- ❑ **Sedimenti lacustri** analisi di DDT, PCB, Hg in nove stazioni da nord a sud.
- ❑ **Sedimenti dei tributari:** analisi DDT, IPA, PBDE, PCBs, Hg, As, Cd, Cu, Pb, Ni su sedimenti raccolti alla foce dei principali tributari (Ticino immissario e emissario, Tresa, Margorabbia, Bardello, Boesio e Toce).
- ❑ **Organismi indicatori (molluschi):** analisi di DDT, PCB, IPA, HCH, HCB, chlorpyrifos con il suo metabolita chlorpyrifos-oxon ed il carbaryl; metalli in traccia (Hg, As, Cd, Cr, Ni, Pb) su campioni di molluschi (*Dreissena polymorpha*) raccolti lungo il perimetro del bacino lacustre in otto stazioni (Brissago, Luino, Laveno, Pallanza, Suna, Baveno, Brebbia, Ranco).
- ❑ **Organismi indicatori (pesci):** analisi DDT, PCBs, PBDE e Hg su 3 specie ittiche (agone, coregone lavarello, gardon) catturate stagionalmente nelle acque del Bacino di Pallanza e in centro lago.
- ❑ **Attività di coordinamento delle ricerche:** formulazione di rapporti informativi di aggiornamento sullo stato di avanzamento delle ricerche; organizzazione, stesura e redazione del rapporto conclusivo d'intesa con gli incaricati degli studi.

Per una migliore comprensione del testo l'ultimo capitolo è costituito da un "Glossario" dei principali termini usati.

L'elenco dei partecipanti che hanno pianificato e svolto le ricerche presso i diversi enti coinvolti, è dettagliato nel seguente prospetto:

Bettinetti Roberta.....Università degli Studi dell'Insubria, Dipartimento di Scienze chimiche e Ambientali, Como/Varese
Binelli AndreaUniversità degli Studi di Milano, Dipartimento di Biologia, Sez. Ecologia, Milano
Cerutti IgorCNR Istituto per lo Studio degli Ecosistemi, Verbania Pallanza
Galassi SilvanaUniversità degli Studi di Milano, Dipartimento di Biologia, Milano
Gerli StefanoCNR Istituto per lo Studio degli Ecosistemi, Verbania Pallanza
Ghislanzoni Luca.....CNR Istituto di Ricerca sulle Acque, Brugherio
Guilizzoni Piero.....CNR Istituto per lo Studio degli Ecosistemi, Verbania Pallanza
Guzzella Licia.....CNR Istituto di Ricerca sulle Acque, Brugherio
Lami Andrea.....CNR Istituto per lo Studio degli Ecosistemi, Verbania Pallanza
Manca Marina.....CNR Istituto per lo Studio degli Ecosistemi, Verbania Pallanza
Marchetto Aldo.....CNR Istituto per lo Studio degli Ecosistemi, Verbania Pallanza
Marziali Laura..... CNR Istituto di Ricerca sulle Acque, Brugherio
Parolini Marco.....Università degli Studi di Milano, Dipartimento di Biologia, Sez. Ecologia, Milano
Petruzzi Eleonora.....CNR Istituto di Ricerca sulle Acque, Brugherio
Piscia Roberta.....CNR Istituto per lo Studio degli Ecosistemi, Verbania Pallanza
Poma Giulia.....CNR Istituto di Ricerca sulle Acque, Brugherio
Ponti Benedetta.....CNR Istituto di Ricerca sulle Acque, Brugherio
Quadroni Silvia.....Università degli Studi di Milano, Dipartimento di Biologia, Milano
Roscioli ClaudioCNR Istituto di Ricerca sulle Acque, Brugherio

Sala Paolo.....CNR Istituto per lo Studio degli Ecosistemi, Verbania Pallanza

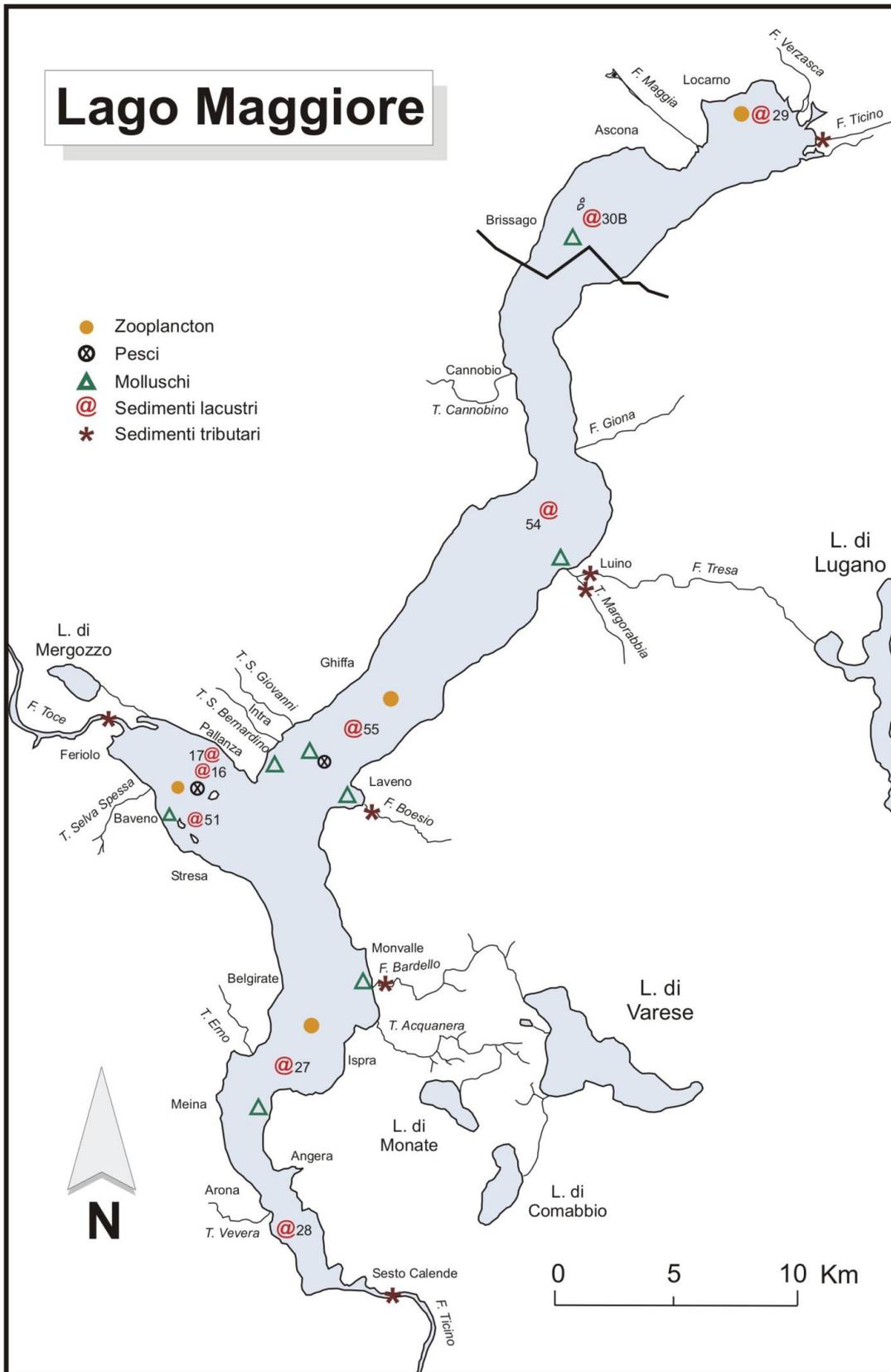
Tartari GianniCNR Istituto di Ricerca sulle Acque, Brugherio

Vignati Davide.....CNR Istituto di Ricerca sulle Acque, Brugherio

Attualmente presso: LIEBE, Université de Lorraine, CNRS UMR7146, Metz, Francia

Volta PietroCNR Istituto per lo Studio degli Ecosistemi, Verbania Pallanza

I risultati delle precedenti campagne iniziate nel 1996 sono riportati nei rapporti elencati qui di seguito e ai quali si rimanda per una dettagliata analisi sulla distribuzione di DDT e altri contaminanti.



Stazioni di campionamento dei diversi comparti ambientali selezionate nel corso del programma quinquennale 2008-2012.

Bibliografia

- Calderoni A. 2000. Attività della Commissione nel quadriennio 1996-1999 e sintesi dei principali risultati delle indagini sul DDT nel comparto ittico del Lago Maggiore. In: *Ricerche ed attività della Commissione italo-svizzera sulla pesca nel quadriennio 1996-1999*. Ed. Commissione italo-svizzera sulla pesca. 3: 5-17.
- Calderoni A., Caprioglio A. & de Bernardi R. 1996. *Sintesi dell'attività svolta. Risultati ottenuti e programmi di studio ed intervento*. Comitato tecnico-scientifico interministeriale ed interregionale "Emergenza DDT nel Lago Maggiore". 61 pp.
- Ceschi M., De Rossa M. & Jäggl M. 1996. Contaminanti organici, inorganici e radionuclidi nell'ittiofauna dei laghi Ceresio e Verbano (bacini svizzeri). *Trav. Chim. Aliment. Hyg.*, 87: 189-211.
- CIP AIS. 1999. *Ricerche sulla distribuzione e gli effetti del DDT nell'ecosistema Lago Maggiore. Rapporto finale sui risultati delle indagini*. Ed. Commissione internazionale per la protezione acque italo-svizzere. 81 pp.
- CIP AIS. 2002. *Monitoraggio della presenza del DDT e di altri contaminanti nell'ecosistema Lago Maggiore. Rapporto annuale aprile 2001 - marzo 2002*. Ed. Commissione Internazionale per la protezione delle acque italo-svizzere. 89 pp.
- CIP AIS. 2003. *Monitoraggio della presenza del DDT e di altri contaminanti nell'ecosistema Lago Maggiore. Rapporto annuale aprile 2002 - marzo 2003*. Ed. Commissione Internazionale per la protezione delle acque italo-svizzere. 68 pp.
- CIP AIS. 2004. *Monitoraggio della presenza del DDT e di altri contaminanti nell'ecosistema Lago Maggiore. Rapporto annuale aprile 2003 - marzo 2004*. Ed. Commissione Internazionale per la protezione delle acque italo-svizzere. 78 pp.
- CIP AIS. 2005. *Monitoraggio della presenza del DDT e di altri contaminanti nell'ecosistema Lago Maggiore. Rapporto annuale aprile 2004 - marzo 2005*. Ed. Commissione Internazionale per la protezione delle acque italo-svizzere. 76 pp.
- CIP AIS. 2007. *Monitoraggio della presenza del DDT e di altri contaminanti nell'ecosistema Lago Maggiore. Rapporto annuale aprile 2006 - marzo 2007 e Rapporto Finale 2001-2007*. Ed. Commissione Internazionale per la protezione delle acque italo-svizzere. 102 pp.
- CIP AIS. 2009. *Indagini su DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema Lago Maggiore. Rapporto annuale 2008*. Ed. Commissione Internazionale per la protezione delle acque italo-svizzere. 85 pp.
- CIP AIS. 2010. *Indagini su DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema Lago Maggiore. Rapporto annuale 2009*. Ed. Commissione Internazionale per la protezione delle acque italo-svizzere. 108 pp.
- CIP AIS. 2011. *Indagini su DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema Lago Maggiore. Rapporto annuale 2010*. Ed. Commissione Internazionale per la protezione delle acque italo-svizzere. 129 pp.

2. CONTAMINANTI NELLO ZOOPLANCTON

Silvana Galassi, Università degli Studi di Milano

Roberta Bettinetti, Silvia Quadroni Università degli Studi dell'Insubria, Como/Varese

Marina Manca, Roberta Piscia CNR-ISE Verbania

Licia Guzzella, Giulia Poma, Claudio Roscioli CNR-IRSA Brugherio

I campionamenti dello zooplancton sono stati eseguiti in maggio, agosto, novembre 2011 e gennaio 2012 nelle stazioni di Ghiffa, Baveno e Lesa, rappresentative rispettivamente della zona centro-settentrionale a cui corrisponde la massima profondità, della baia di Pallanza e della zona meridionale del lago. A queste stazioni è stata aggiunta anche quella di Locarno a novembre 2011 e gennaio 2012, rappresentativa della zona più settentrionale del lago.

I campionamenti sono stati effettuati con retino da zooplancton a bocca larga (diametro pari a 58 cm) armato con rete in nylon da 450 μm di luce entro lo strato 0-50 m.

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; l'altra parte (pari a circa un terzo del volume totale campionato) è stata fissata in alcool per la classificazione tassonomica.

I composti prioritari analizzati sono stati: il pp'DDT, i due metaboliti pp'DDE e pp'DDD e i rispettivi isomeri op' e 14 congeneri di policlorodifenili (PCB). Nei campioni di zooplancton prelevati nel corso del 2011/2012 non sono stati determinati gli esaclorocicloesani e l'esaclorobenzene in quanto indagini precedenti hanno evidenziato livelli sempre vicini al limite di rilevabilità dello strumento. In queste condizioni l'errore associato alla determinazione non consente di percepire variazioni temporali e/o spaziali. Si è invece privilegiata la determinazione dei livelli degli isomeri op' dei DDT, favorendo anche la possibilità di confronto con le determinazioni analitiche operate nei pesci nei quali questi composti sono risultati essere presenti nelle indagini precedenti. Per tutti i composti il limite di rilevabilità analitica era pari a $0,5\text{ ng g}^{-1}$ di peso secco.

I campioni, dopo liofilizzazione, sono stati pesati per la determinazione del peso secco e sottoposti ad estrazione con solvente a caldo per la determinazione della frazione lipidica (Tab. 2.1).

Tab. 2.1. Percentuale lipidica dello zooplancton nelle quattro stazioni del Lago Maggiore per i quattro campionamenti stagionali, espressa sul peso secco.

	Baveno	Lesa	Ghiffa	Locarno
maggio	17,3	21,0	19,0	//
agosto	13,7	15,9	19,1	//
novembre	5,1	14,5	12,3	16,8
gennaio 2012	20,8	19,4	21,3	14,2

La differente ricchezza in lipidi dei campioni zooplanctonici non è indipendente dalla composizione tassonomica degli stessi. La relativa concentrazione dei lipidi è infatti positivamente correlata (Spearman Rank $R=0.705$; $n=14$) a un buon livello di significatività statistica ($p<0,05$) con il contributo alla biomassa totale di ciclopidi, diaptomidi e *Daphnia* nel loro insieme.

I risultati relativi alla determinazione del pp'DDE, op'DDE pp'DDD, op'DDD, pp'DDT e op'DDT riferiti al peso secco del campione sono riportati nella figura 2.1.

A ogni data di campionamento e ad ogni stazione si osserva la netta prevalenza degli isomeri pp'rispetto ai corrispondenti op'.

Nonostante gli isomeri pp'-sostituiti rimangano quelli più rappresentati nella maggior parte delle stazioni campionate, si osserva un livello non trascurabile anche degli isomeri op', in particolare dell'op'DDT.

Il pp'DDD è il metabolita prevalente ad ogni campionamento ed ad ogni stazione ad eccezione del mese di novembre alla stazione di Ghiffa in cui il pp'DDE ha concentrazione maggiore. L'aumento dei livelli di questo contaminante potrebbe essere dovuto a un rilascio da parte dei sedimenti che fungono da deposito e in cui solitamente avviene la degradazione anaerobica del pp'DDT a pp'DDD.

La concentrazione massima di pp'DDT è stata misurata nel mese di agosto a Baveno mentre la concentrazione minima è stata misurata a Locarno nel campionamento di novembre. A gennaio anche in questa stazione i livelli hanno raggiunto a valori paragonabili a quelli misurati a Baveno e Ghiffa nel campionamento precedente.

I valori massimi di contaminazione da pp'DDD sono risultati paragonabili a quelli misurati nel 2010, mentre sono risultati leggermente più bassi per quanto riguarda il pp'DDT e pp'DDE.

Le concentrazioni alla stazione di Lesa sembrano progressivamente aumentare nel tempo, mentre nel caso degli altri siti di campionamento non sembra esserci questo tipo di andamento. Rispetto al 2010 (CIP AIS, 2011) in cui non si erano notate grandi differenze tra i siti di campionamento, nel 2011 le differenze sembrano più evidenti anche grazie all'inserimento della stazione di Locarno che nel mese di gennaio è risultata molto meno contaminata delle altre tre stazioni.

Tra gli isomeri, l'op'DDD è il prevalente ad eccezione di agosto a Lesa in cui la concentrazione è paragonabile a quella dell'op'DDE e op'DDT. Gli isomeri orto-para (op') sono da considerare indicatori dell'origine industriale della contaminazione perché la produzione industriale di pp'DDT prevede la formazione anche di un 15-25% dell'isomero op'DDT, che può essere convertito nel suolo e nei sedimenti nei metaboliti op'DDD e op'DDE. Il *fingerprint* della contaminazione da residui dei DDT nel Lago Maggiore risulta quindi essere ancora caratterizzato dall'origine prevalentemente industriale della contaminazione

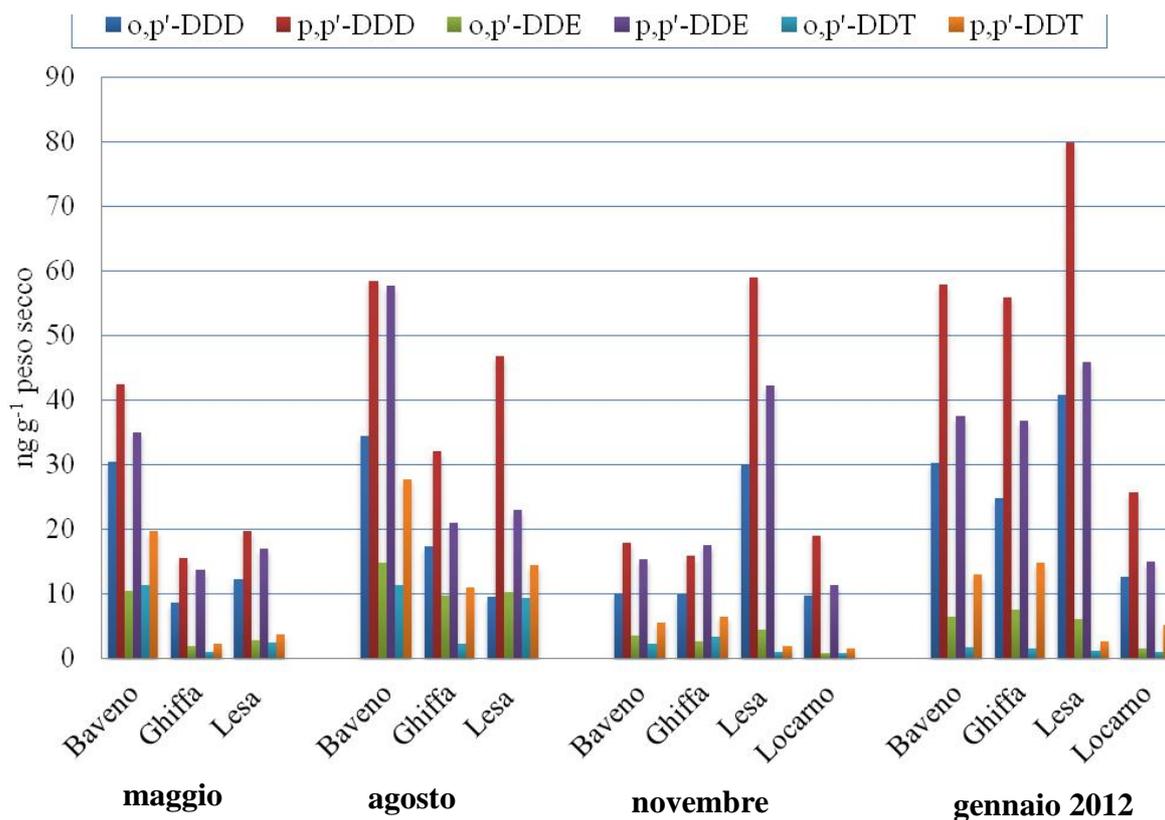


Fig. 2.1. Contaminazione del pp' DDT e dei suoi metaboliti nello zooplankton delle stazioni del Lago Maggiore nel 2011/12. Dati espressi in ng g^{-1} di peso secco.

Nel loro complesso, i composti parentali del DDT e i loro derivati sono risultati variare nel corso dell'anno nelle tre stazioni. La stazione di Baveno è risultata quella maggiormente contaminata e con le maggiori differenze stagionali. La concentrazione di questi contaminanti ha qui raggiunto livelli di ca. 200 ng g^{-1} peso secco in agosto e di ca. 150 ng g^{-1} peso secco a maggio e gennaio. In detta stazione, come pure in quella di Ghiffa, le concentrazioni di DDT e derivati sono risultate più basse a novembre, con valori di ca. $50\text{-}60 \text{ ng g}^{-1}$ peso secco. Valori massimi comparabili a quelli di Baveno sono stati misurati a Lesa a gennaio; in questa stazione del basso lago l'aumento delle concentrazioni è stato graduale nel tempo, con valori minimi (dell'ordine di 60 ng g^{-1} peso secco) registrati a maggio. Valori complessivamente più bassi, e in aumento tra novembre e gennaio, sono stati misurati nella stazione di Locarno (45 e 60 ng g^{-1} peso secco, rispettivamente).

Nel caso dei PCB totali il valore massimo di contaminazione nello zooplankton è stato raggiunto in maggio a Lesa (Fig. 2.2). Il valore minimo è stato invece misurato a gennaio 2012 a Baveno. La concentrazione massima dei PCB è risultata maggiore rispetto a quella misurata nel 2010, che era intorno a 100 ng g^{-1} p.s. Le concentrazioni minime sono invece confrontabili. A Baveno le concentrazioni sembrano diminuire a partire da novembre mentre a Ghiffa e a Lesa si mantengono più costanti nel tempo. A Locarno sono state misurate concentrazioni confrontabili ai livelli di Ghiffa nello stesso campionamento.

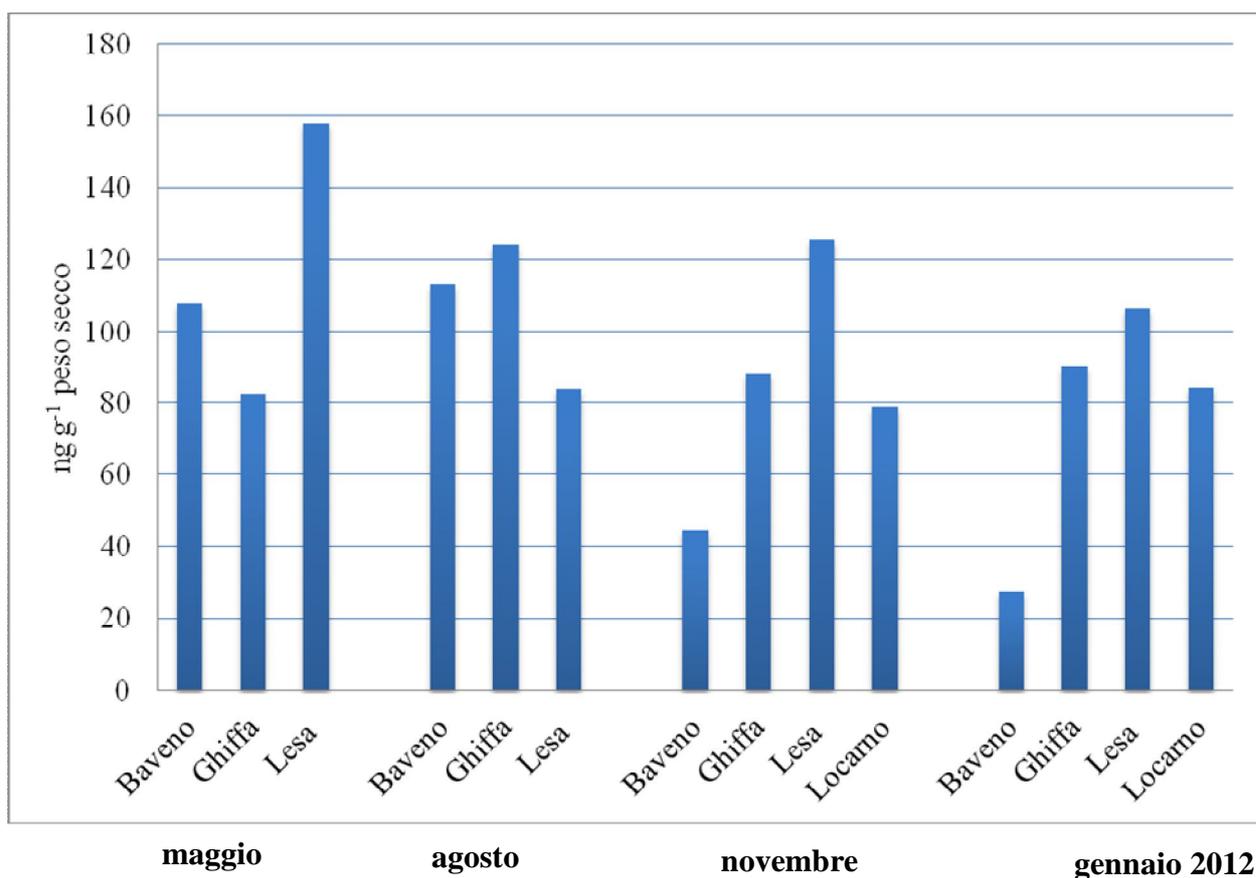


Fig. 2.2. PCB totali nello zooplancton delle stazioni del Lago Maggiore nel 2011/12. Dati espressi in ng g⁻¹ di peso secco.

Il profilo dei congeneri (Figg. 2.3; 2.4; 2.5; 2.6) evidenzia in tutte le stazioni e in tutti i periodi di campionamento la prevalenza di PCB 138. Altro PCB rappresentato è il PCB 153. I profili dei PCB sono simili nel tempo in ciascuna stazione; inoltre il profilo delle concentrazioni medie nel corso dell'anno dei singoli congeneri è simile anche tra le diverse stazioni di campionamento (Fig. 2.7).

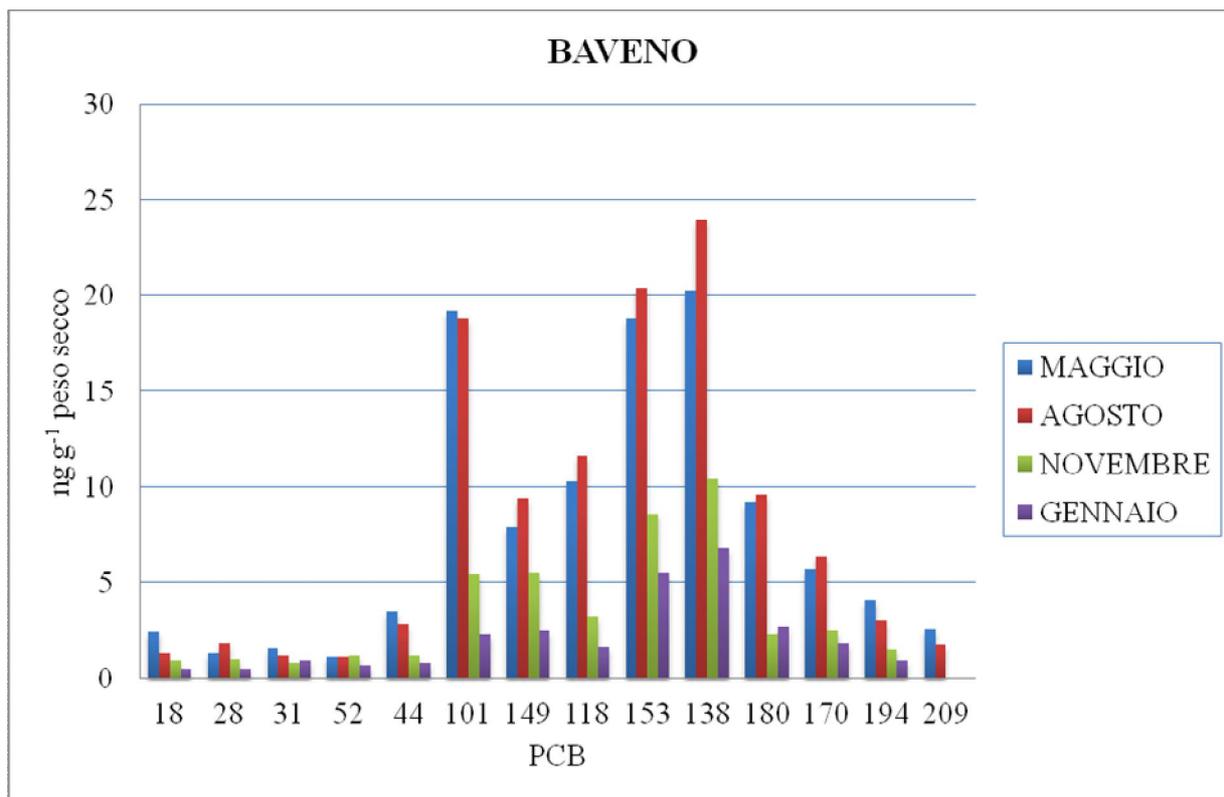


Fig. 2.3. Singoli congeneri di PCB nello zooplancton campionato a Baveno. Dati espressi in ng g⁻¹ di peso secco.

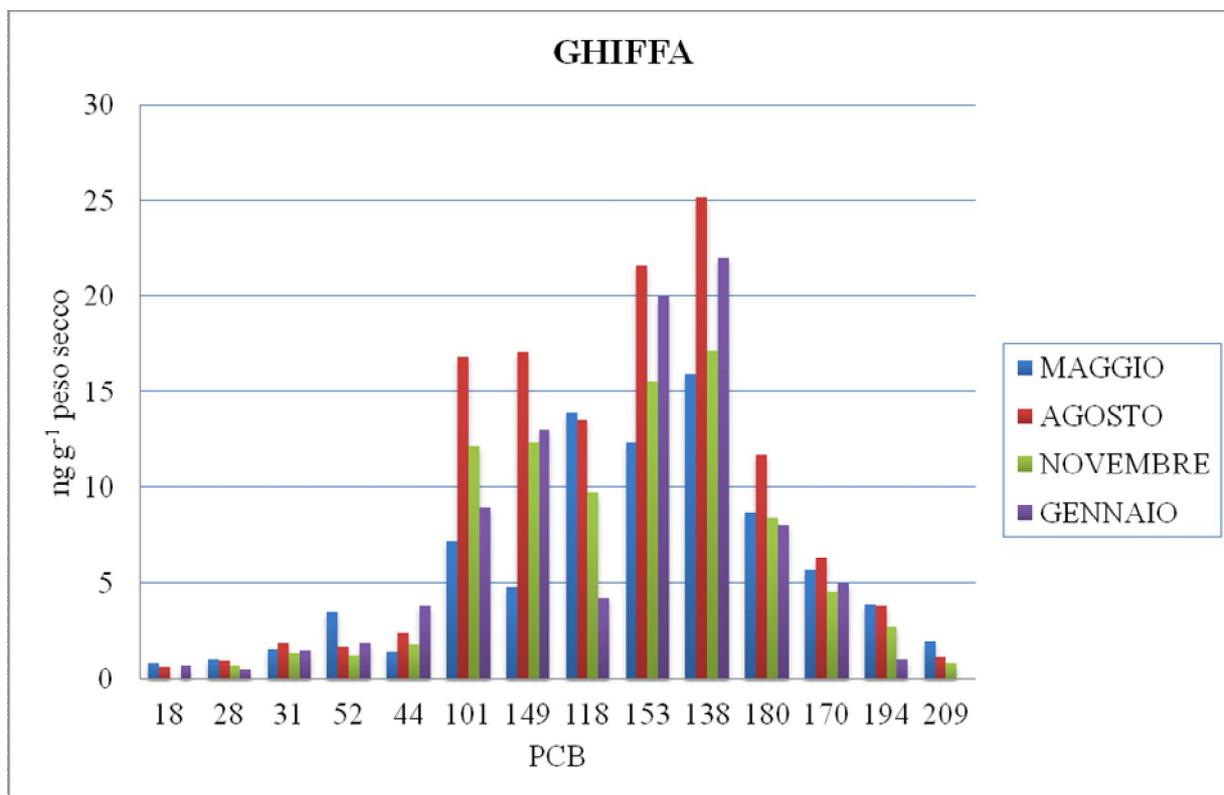


Fig. 2.4. Singoli congeneri di PCB nello zooplancton campionato a Ghiffa. Dati espressi in ng g⁻¹ di peso secco.

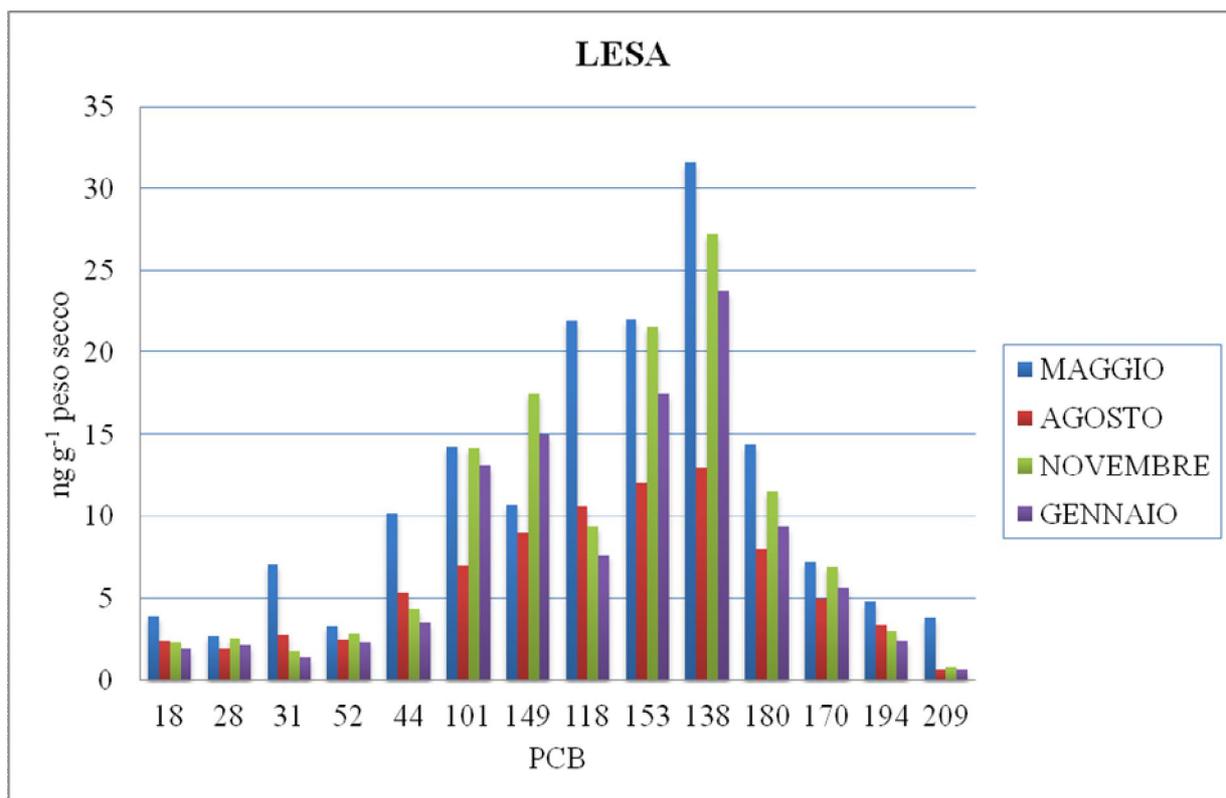


Fig.2.5. Singoli congeneri di PCB nello zooplancton campionato a Lesa. Dati espressi in ng g^{-1} di peso secco.

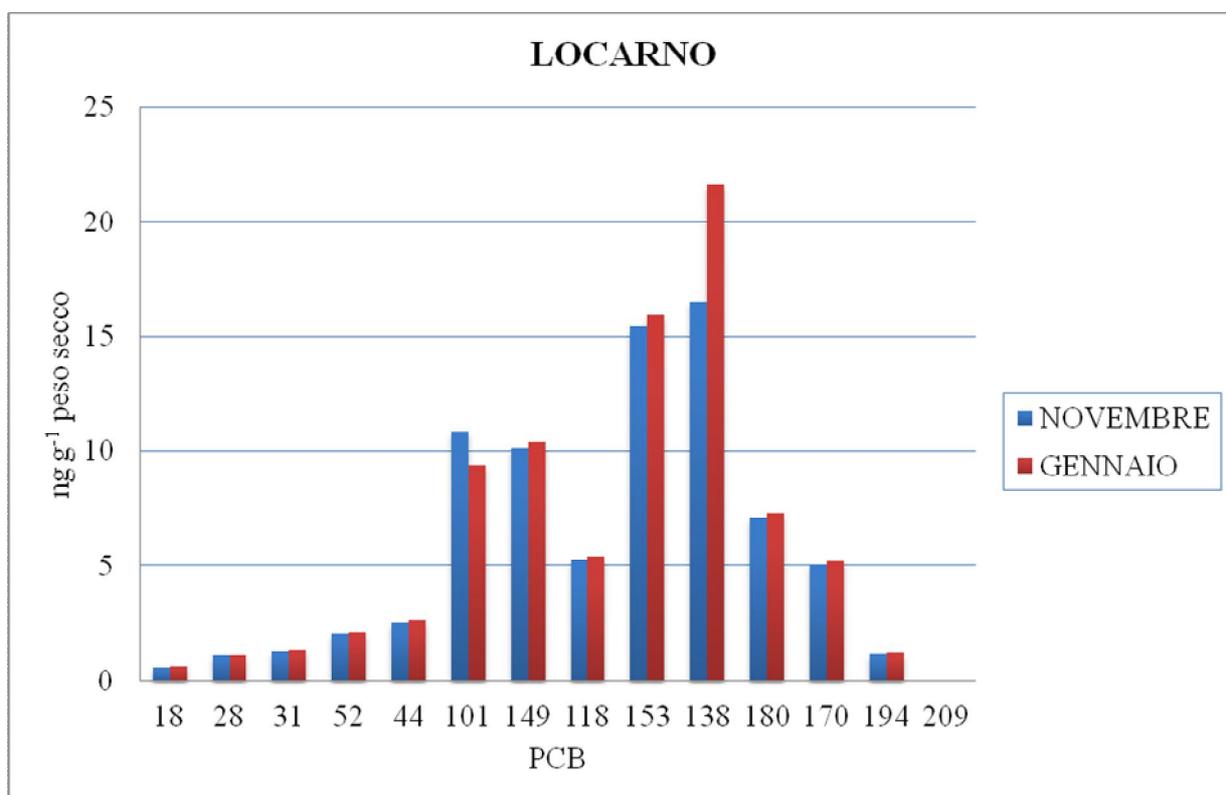


Fig. 2.6. Singoli congeneri di PCB nello zooplancton campionato a Locarno. Dati espressi in ng g^{-1} di peso secco.

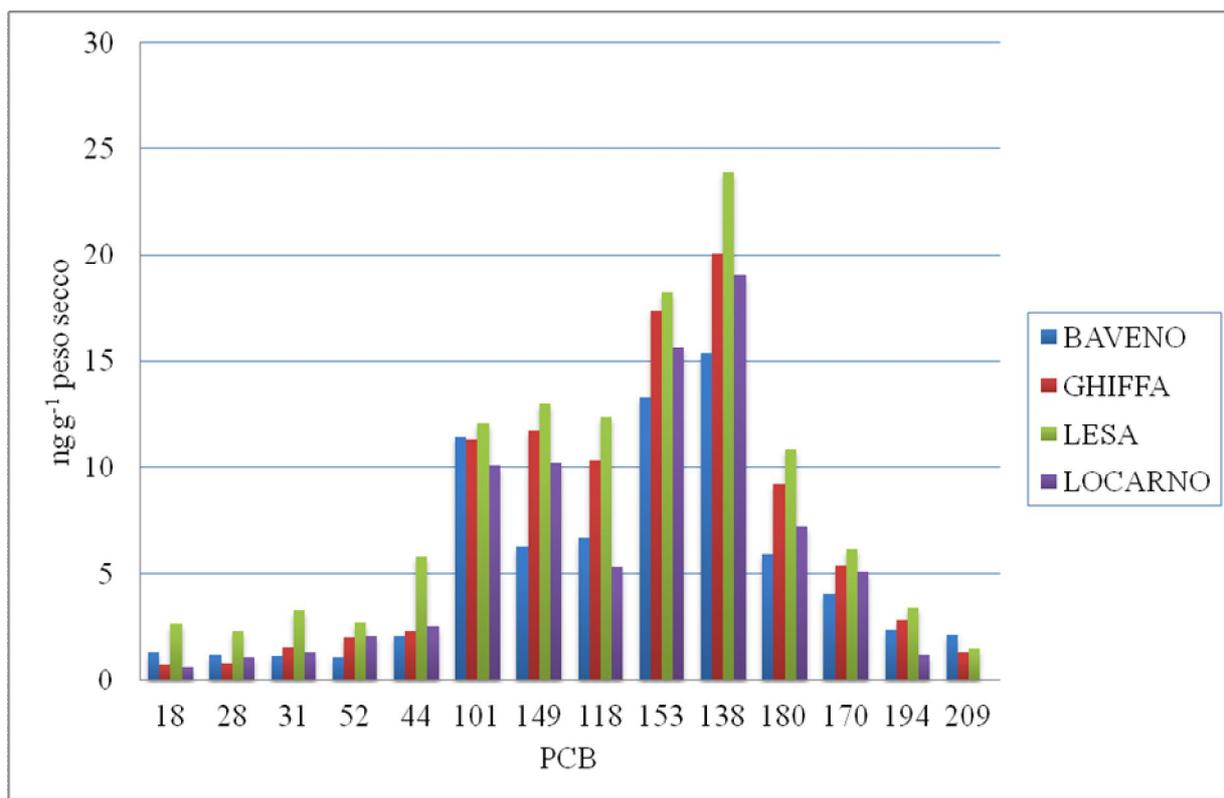


Fig. 2.7. Concentrazione media dei singoli congeneri di PCB nello zooplancton nelle diverse stazioni. Dati espressi in ng g^{-1} di peso secco.

Lo zooplancton di rete è costituito da due componenti differenti per ruolo ecologico, i consumatori primari e quelli secondari. Queste due componenti nel corso dell'anno tendono a succedersi in maniera abbastanza regolare nel tempo; la prima raggiunge il massimo sviluppo numerico, e fornisce il massimo contributo alla biomassa totale, a maggio; la seconda diventa un'importante componente della biomassa del mesozooplancton di rete nel periodo successivo e nel pieno inverno, quando l'omogeneità delle temperature consente ampie migrazioni verticali e una sostanziale omogeneità di prede nello strato d'acqua entro il quale si colloca la maggior parte degli organismi zooplanctonici (0-50 m).

I dati relativi al contributo dei diversi taxa alla biomassa (Fig. 2.8) e alla densità di popolazione totale dello zooplancton di rete nel 2011 hanno messo in luce molto chiaramente come l'importanza dei consumatori primari (indicati in figura nei diversi toni del verde) sia andata riducendosi da maggio 2011 a gennaio 2012, in modo graduale nella stazione di Lesa. Tale riduzione sembra ben collegarsi con il fatto che le concentrazioni di DDT e derivati siano risultate nel loro complesso aumentate da maggio 2011 a gennaio 2012. Più articolata è risultata la situazione relativa alle due stazioni di Baveno e Ghiffa, nelle quali ad un primo decremento nel contributo dei consumatori primari ad agosto, ha fatto seguito in novembre una seconda fase di incremento degli stessi. Tale fase tuttavia, sostanzialmente differiva dalla prima, in quanto a determinarla erano i cladoceri di piccola taglia, quali *Eubosmina longispina* e, in misura nettamente minore, *Diaphanosoma brachyurum*. L'efficienza di trasferimento di materia, energia e presumibilmente, di sostanze tossiche, di questi due taxa è con tutta probabilità differente da quella del grosso filtratore *Daphnia*. Quest'ultimo rappresentava la componente dominante della biomassa del popolamento mesozooplanctonico in maggio.

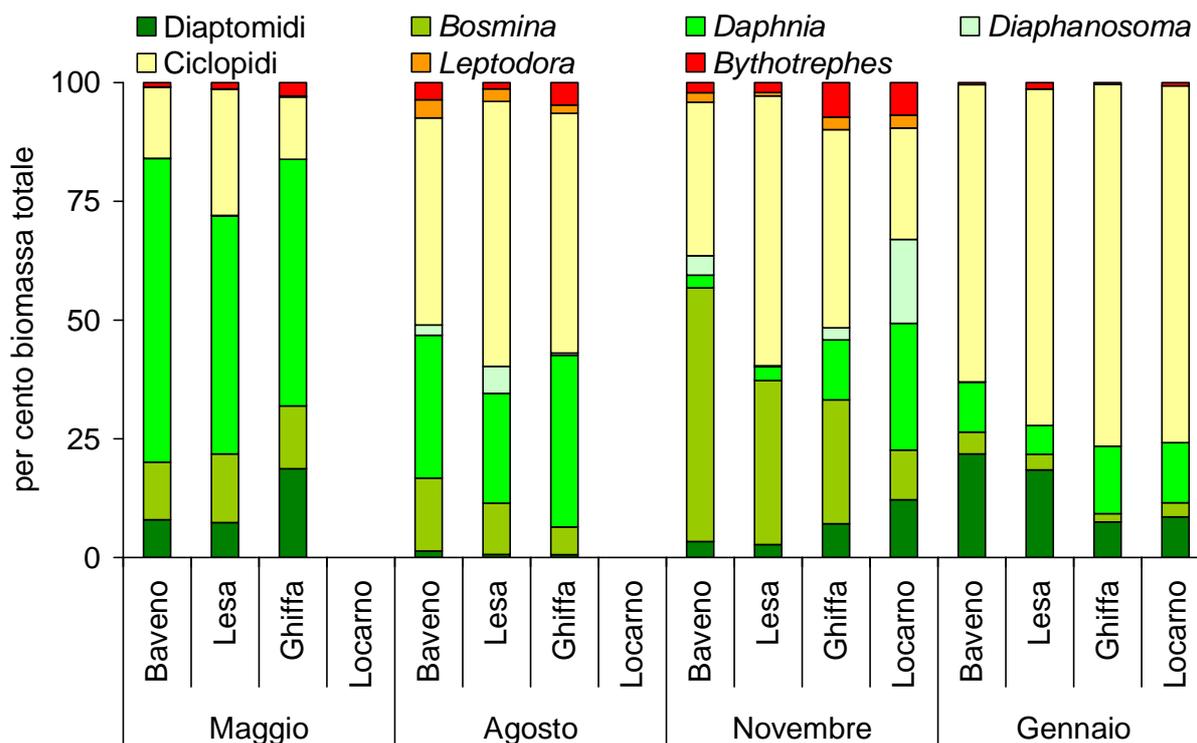


Fig. 2.8. Contributo relativo dei diversi taxa di consumatori primari alla biomassa totale del mesozooplankton ($\geq 450 \mu\text{m}$) del Lago Maggiore nelle diverse stagioni.

Nel loro complesso, i dati relativi al contributo dei consumatori primari alla biomassa totale del mesozooplankton ($\geq 450 \mu\text{m}$) sembrano suggerire come vi sia, pur nella variabilità legata alla stagione e alla stazione di campionamento (in particolare, relativamente a quella di Locarno, risultata tra le quattro quella maggiormente differenziata), un generale collegamento tra la struttura del popolamento zooplanctonico e le concentrazioni totali dei DDT e dei loro derivati misurate tra maggio 2011 e gennaio 2012. Tale collegamento sembra essere non casuale, anche alla luce del fatto che le concentrazioni totali di DDTs e loro derivati sono positivamente correlate con il contributo dei consumatori secondari alla biomassa totale del mesozooplankton (R di Spearman= 0.552; $n=14$; $p<0,05$).

Un parametro che ben rappresenta il diverso ruolo nel trasferimento di materia, energia, e composti tossici persistenti, attraverso il mesozooplankton è il segnale isotopico dell'azoto ($\delta^{15}\text{N}$). Analisi d'isotopi stabili di carbonio e azoto sono state previste nell'ambito delle ricerche limnologiche della CIP AIS per il periodo 2008-2012. Accanto alla stima delle variazioni stagionali dei diversi taxa zooplanctonici sono state eseguite anche analisi dei campioni zooplanctonici prelevati per le misure di composti tossici organici persistenti. In ambiente pelagico, gli organismi zooplanctonici che dipendono da una comune base alimentare possono essere caratterizzati per ruolo trofico attraverso la misura del loro segnale isotopico dell'azoto.

Quest'ultimo è largamente utilizzato in modo sia indiretto (es. per la stima dei cosiddetti fattori trofici, T , e dei coefficienti di arricchimento, Fisk *et al.*, 2001; Villa *et al.*, 2006) sia diretto (es. Broman *et al.*, 1999; Kidd *et al.*, 1995) in equazioni di regressione lineare contro le concentrazioni di inquinanti in differenti organismi.

Trattandosi di misure distruttive, per le quali è necessario sacrificare il materiale raccolto, è stato scelto di effettuare tali analisi sui campioni mesozooplanctonici solamente a seguito del completamento delle analisi microscopiche e chimiche. Così, a oggi sono disponibili solamente i dati relativi all'anno 2010. L'esame del grafico in figura 2.9, nel quale

sono riportati i risultati delle analisi effettuate in quell'anno, consente di tracciare l'andamento stagionale del $\delta^{15}\text{N}$ del mesozooplankton del Lago Maggiore.

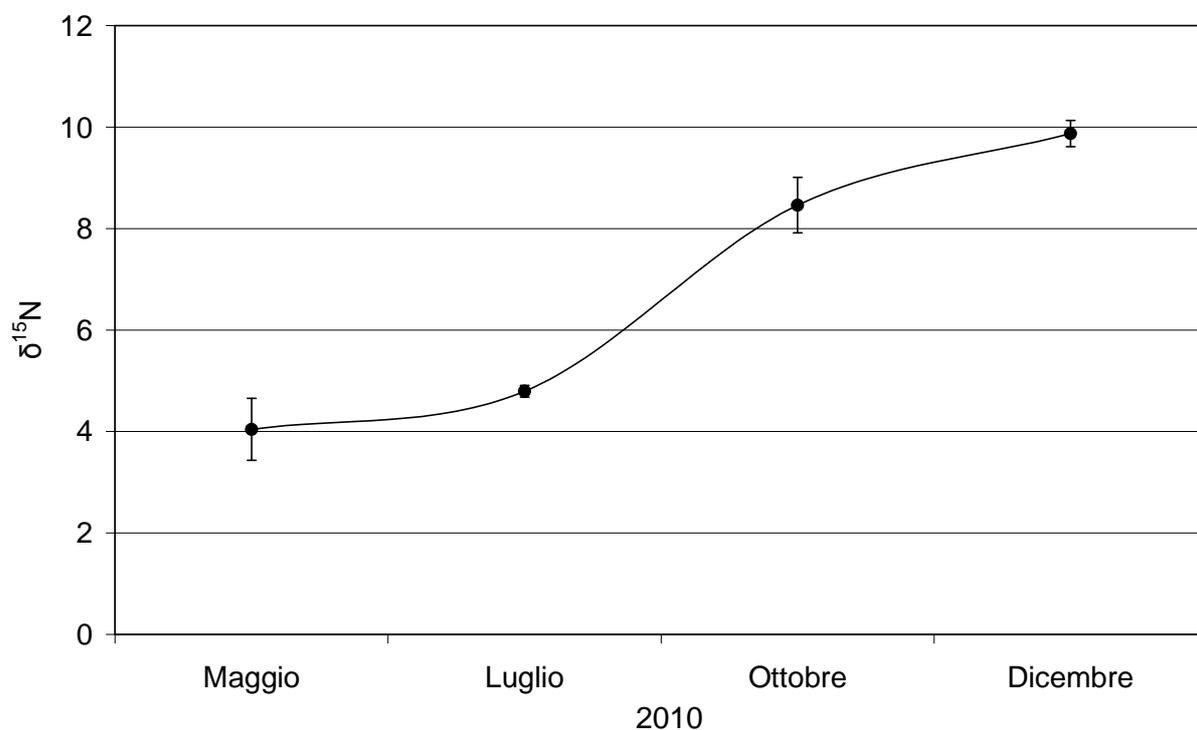


Fig. 2. 9. Grafico esemplificativo (campioni dell'anno 2010) delle variazioni stagionali nel segnale isotopico dell'azoto nel mesozooplankton ($\geq 450 \mu\text{m}$ strato 0-50 m di profondità; materiale fissato in alcol 90% v/v) nelle tre stazioni del Lago Maggiore (media \pm ES).

Ogni punto sul grafico rappresenta la media dei valori ottenuti per le tre stazioni di Baveno, Ghiffa e Lesa (2 repliche/stazione), nel 2010, data la sostanziale omogeneità di segnale nelle stesse. Il grafico consente di evidenziare un ciclo stagionale, con valori più bassi (meno arricchiti nell'isotopo pesante) a maggio, e valori più arricchiti a ottobre e dicembre. L'andamento generale è molto simile a quello tipicamente osservato nei laghi profondi a nord e a sud delle Alpi sebbene i valori assoluti siano anche molto differenti, in quanto in parte dipendenti dalle diverse condizioni di trofia. Il generale andamento riflette le variazioni nel segnale della fonte di azoto costituita dalla materia organica particellata, fortemente relazionata al fitoplancton. Così come osservato in studi precedenti, le variazioni sono riconducibili al fatto che a maggio, la netta dominanza dei consumatori primari e di *Daphnia* in particolare, comporta, tra le altre cose, l'escrezione di N/NH_4 , forma di azoto impoverita nell'isotopo pesante. Al contrario, quando a dominare sono i consumatori secondari, il fitoplancton potrebbe utilizzare in prevalenza N/NO_3 , forma di azoto più arricchita nell'isotopo pesante. A ciò va ad aggiungersi che i diversi gruppi algali che nei differenti momenti dell'anno contribuiscono alla biomassa totale fitoplanctonica (cfr. Morabito *et al.*, in CIP AIS, 2011) sono caratterizzati da valori differenti di frazionamento dell'azoto (Lehmann *et al.*, 2004).

Nel Lago Maggiore, diversamente da quanto osservato in precedenza per il Lemano, il segnale isotopico dell'azoto dello zooplankton in toto ("*pool zooplankton*") è molto ben correlato con quello dei principali taxa che compongono il popolamento nei diversi momenti dell'anno ($p < 0,001-0,002$). Tale apparente differenza di risultati può in larga misura essere attribuita al fatto che i campioni zooplanktonici del Lemano erano stati raccolti con reti a

maglie più fini di quelle utilizzate per il presente studio. Essi dunque recavano un segnale “disturbato” dalla presenza variabile nel corso dell’anno di materiale fitoplanctonico e di organismi di piccola taglia diversi tra loro per ruolo trofico (rotiferi, stadi naupliari di copepodi). L’utilizzo di reti a maglie relativamente larghe (a 450 μm di luce) ha permesso sia di ridurre sensibilmente il rumore di fondo, sia di concentrare l’attenzione sulla componente del popolamento mesozooplanctonico che maggiormente contribuisce alle fonti pelagiche di alimento dei pesci zooplanctivori. L’ottima corrispondenza generale tra i valori misurati alla stessa data di campionamento e nella medesima stazione nel campione pool e in singoli taxa zooplanctonici (prelevati da campioni differenti, secondo quanto previsto dal progetto CIP AIS-Ricerche limnologiche) è il risultato del fatto che i singoli taxa, così come il pool dello zooplancton, riflettono le variazioni stagionali nella linea di base, vale a dire nelle fonti di sostegno della rete trofica pelagica (Fig. 2.9). Tali variazioni sono molto ben tracciate dal segnale di *Daphnia*, organismo che, anche in virtù della natura non selettiva del suo essere filtratore, riflette quello del seston con grande livello di accuratezza (cfr. Manca *et al.*, 2009, 2010 e 2011; CIP AIS 2011). Presi nel loro insieme, i taxa zooplanctonici che svolgono il ruolo di consumatori primari (media dei segnali isotopici di *Daphnia*, *Diaphanosoma*, *Bosmina* e diaptomidi) presentano un segnale isotopico coincidente con quello misurato nel campione pool zooplancton a maggio (Fig. 2.10).

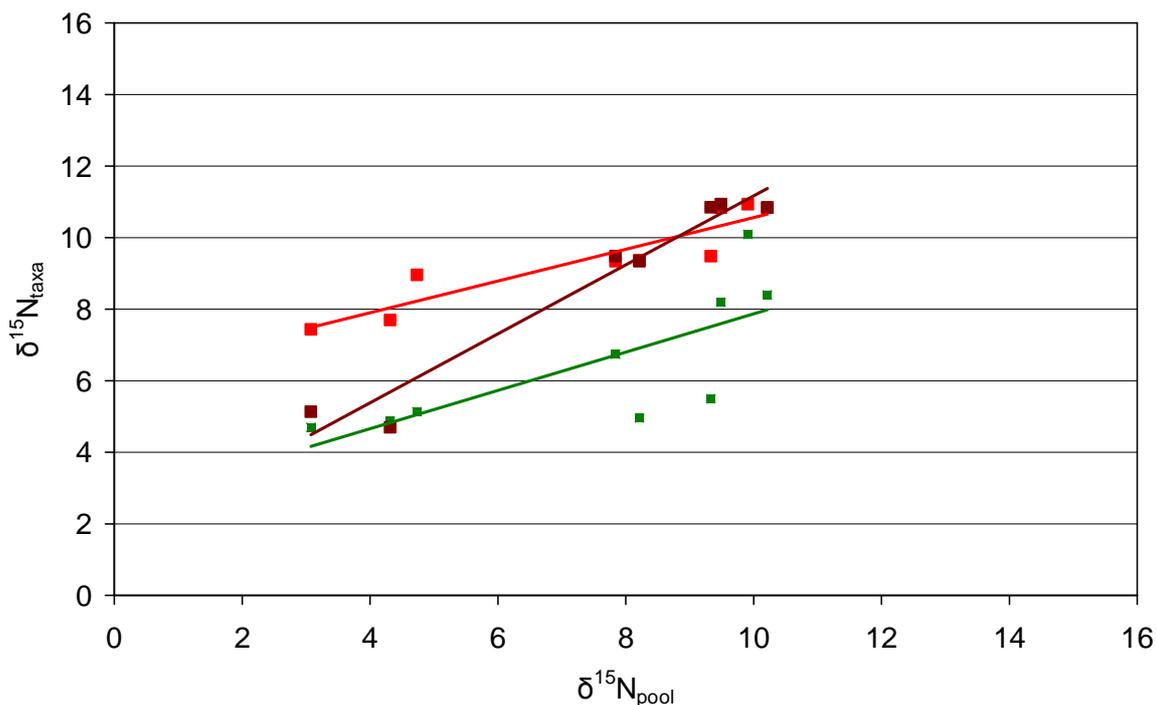


Fig. 2.10. Raffronto tra i segnali isotopici dell'azoto dei campioni di zooplancton pool con i valori medi calcolati dai singoli segnali dei taxa componenti i consumatori primari (in verde) e secondari (in rosso) e con quelli ottenuti mediando i dati dei primi nei campioni di maggio e di quelli dei secondi in ottobre e dicembre. I dati riportati si riferiscono alla campagna di monitoraggio del 2010.

Nel periodo ottobre-dicembre, quest'ultimo è perfettamente coincidente con quello misurato nei consumatori secondari (media dei valori dei taxa ivi presenti). La perfetta corrispondenza dei valori pool con le due diverse componenti del popolamento zooplanctonico rispettivamente, in due diversi periodi stagionali differenti fornisce un dato a supporto dell'importanza del contributo di consumatori primari e secondari zooplanctonici alla biomassa ai fini della valutazione della capacità di accumulo di microinquinanti organici.

Bibliografia

- Bettinetti R., Quadroni S., Manca M., Piscia R., Volta P., Guzzella L., Roscioli C. & Galassi S. 2012. Seasonal fluctuations of DDTs and PCBs in zooplankton and fish of Lake Maggiore (Northern Italy) Seasonal fluctuations of DDTs and PCBs in zooplankton and fish of Lake Maggiore (Northern Italy). *Chemosphere*, doi: 10.1016/j.chemosphere.2012.03.009.
- Bettinetti R., Galassi S., Guzzella L., Quadroni S. & Volta P. 2010. The role of zooplankton in DDT biomagnification in a pelagic food web of Lake Maggiore (Northern Italy). *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 17: 1508-1518.
- Broman D., Di Guardo A. & Calamari D. 1999. Food chain accumulation of DDT and some of its metabolites in fish from Lake Maggiore (Italy) after an accidental release-evaluated by the use of stable isotopes and other biotic parameters. *Organohalogen Compounds* 43: 45-48.
- CIP AIS. 2011. *Indagini su DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. Rapporto annuale 2011*. Ed. Commissione internazionale per la protezione acque italo-svizzere: 134 pp.

- Fisk A.T., Hobson K. & Norstrom R.J. 2001. Influence of Chemical and Biological Factors on Trophic Transfer of Persistent Organic Pollutants in the Northwater Polynya Marine Food Web. *Environmental Science and Technology* 35: 732-738.
- Hoekstra P. F., O'Hara T. M., Fisk A. T., Borgå K., Solomon K. R. & Muir D.C.G. 2003. Trophic transfer of persistent organochlorine contaminants (OCs) within an Arctic marine food web from the southern Beaufort–Chukchi Seas. *Environmental Pollution*, 124: 509–522.
- Kidd K.A., Schindler D.W., Hesslein R.H. & Muir D.C.G. 1995. Correlation between stable nitrogen isotope ratios and concentrations of organochlorines in biota from a freshwater food web. *Science of The Total Environment*, 160/161: 381-390.
- Lehmann M.F., Bernasconi S.M., McKenzie J.A., Barbieri A., Simona M. & Veronesi M. 2004. Seasonal variation of the $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ of particulate and dissolved carbon and nitrogen in Lake Lugano: Constraints on biogeochemical cycling in a eutrophic lake. *Limnol. Oceanogr.* 49: 415–429.
- Manca M., Visconti A., Fadda A., Caroni R., Cerutti I. & Volta P. 2009. Indagini sullo zooplancton e sulla rete trofica pelagica attraverso analisi di isotopi stabili di carbonio e azoto. In: *C.N.R.-I.S.E. Sede di Verbania. Ricerche sull'evoluzione del Lago Maggiore. Aspetti limnologici. Programma quinquennale 2008-2012. Campagna 2008*. Commissione Internazionale per la protezione delle acque italo-svizzere (Ed.): 34-52.
- Manca M., Fadda A. & Visconti A. 2010. Indagini sullo zooplancton e sulla rete trofica pelagica attraverso analisi di isotopi stabili di carbonio e azoto. In: *C.N.R.-I.S.E. Sede di Verbania. Ricerche sull'evoluzione del Lago Maggiore. Aspetti limnologici. Programma quinquennale 2008-2012. Campagna 2009*. Commissione Internazionale per la protezione delle acque italo-svizzere (Ed.): 32-43.
- Manca M., Piscia R. & Visconti A. 2011. Indagini sullo zooplancton e sulla rete trofica pelagica attraverso analisi di isotopi stabili di carbonio e azoto. In: *C.N.R.-I.S.E. Sede di Verbania. Ricerche sull'evoluzione del Lago Maggiore. Aspetti limnologici. Programma quinquennale 2008-2012. Campagna 2010*. Commissione Internazionale per la protezione delle acque italo-svizzere (Ed.): 35-45.
- Morabito G., Oggioni A., Panzani P. & Austoni M. 2011. Struttura dei popolamenti fitoplanctonici. In: *C.N.R.-I.S.E. Sede di Verbania. Ricerche sull'evoluzione del Lago Maggiore. Aspetti limnologici. Programma quinquennale 2008-2012. Campagna 2010*. Commissione Internazionale per la protezione delle acque italo-svizzere (Ed.): 46-55.
- Visconti A., Volta P., Fadda A., Morabito M., Di Guardo A. & Manca M. 2012. Littoral vs. pelagic sources for planktivorous fish: applying a Dynamic Mixing Model to C, N Stable Isotope Analyses in a deep subalpine lake. *Freshwat. Biol.*: submitted.

3. INDAGINI SUI SEDIMENTI LACUSTRI

3.1. Campionamento, preparazione dei campioni e datazione

Aldo Marchetto, Andrea Lami, Stefano Gerli, Piero Guilizzoni, CNR-ISE, Verbania

Nelle nove stazioni prescelte (tre nel Bacino di Pallanza, sei lungo l'asse principale del lago; Fig. 3.1.1) a marzo 2011, sono stati effettuati i previsti campionamenti di carote di sedimento. Questi sono stati effettuati mediante carotatore a gravità (Fig. 3.1.2).

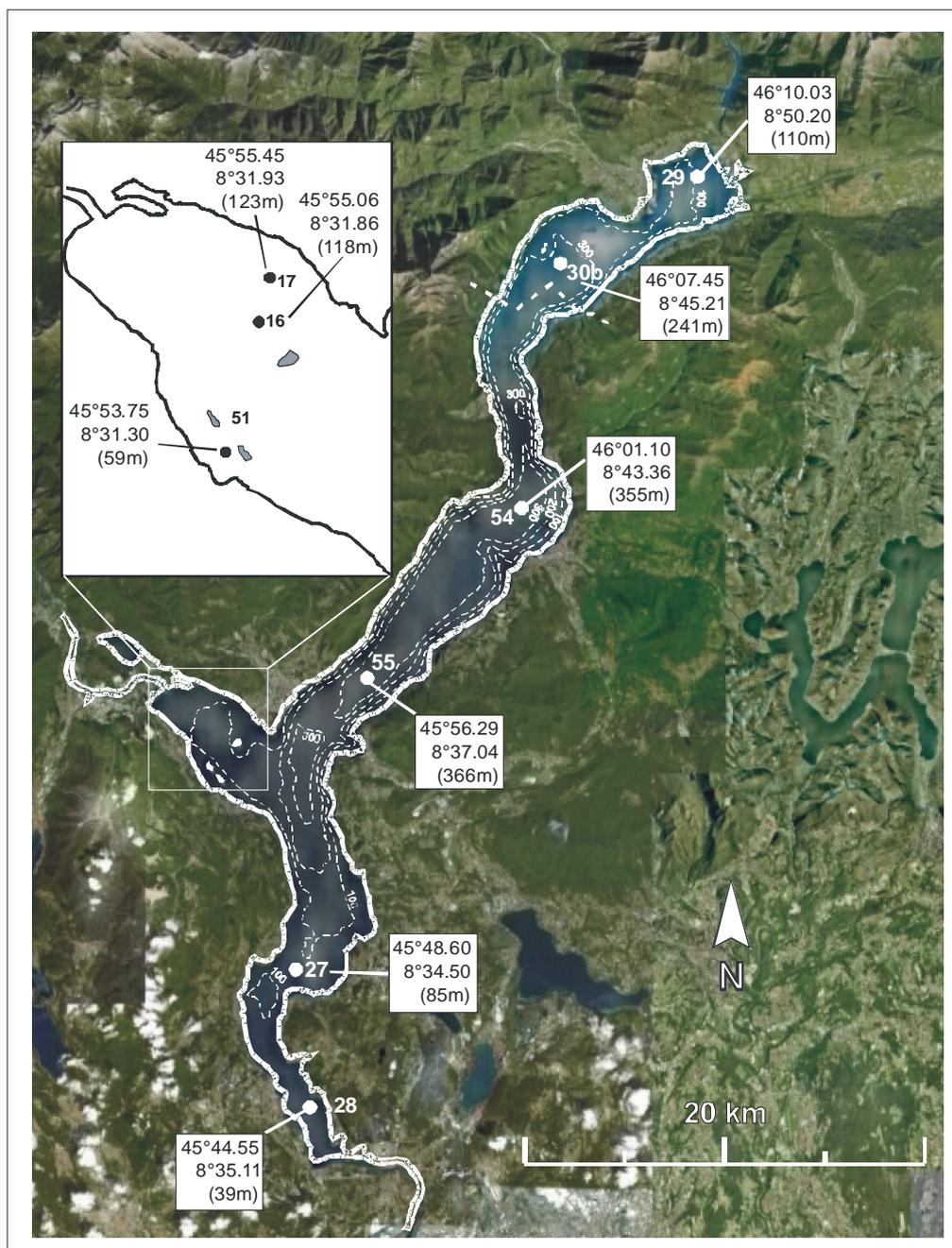


Fig. 3.1.1. Stazioni di campionamento dei sedimenti. In figura sono anche indicate le coordinate geografiche e le profondità di prelievo delle carote di sedimento.

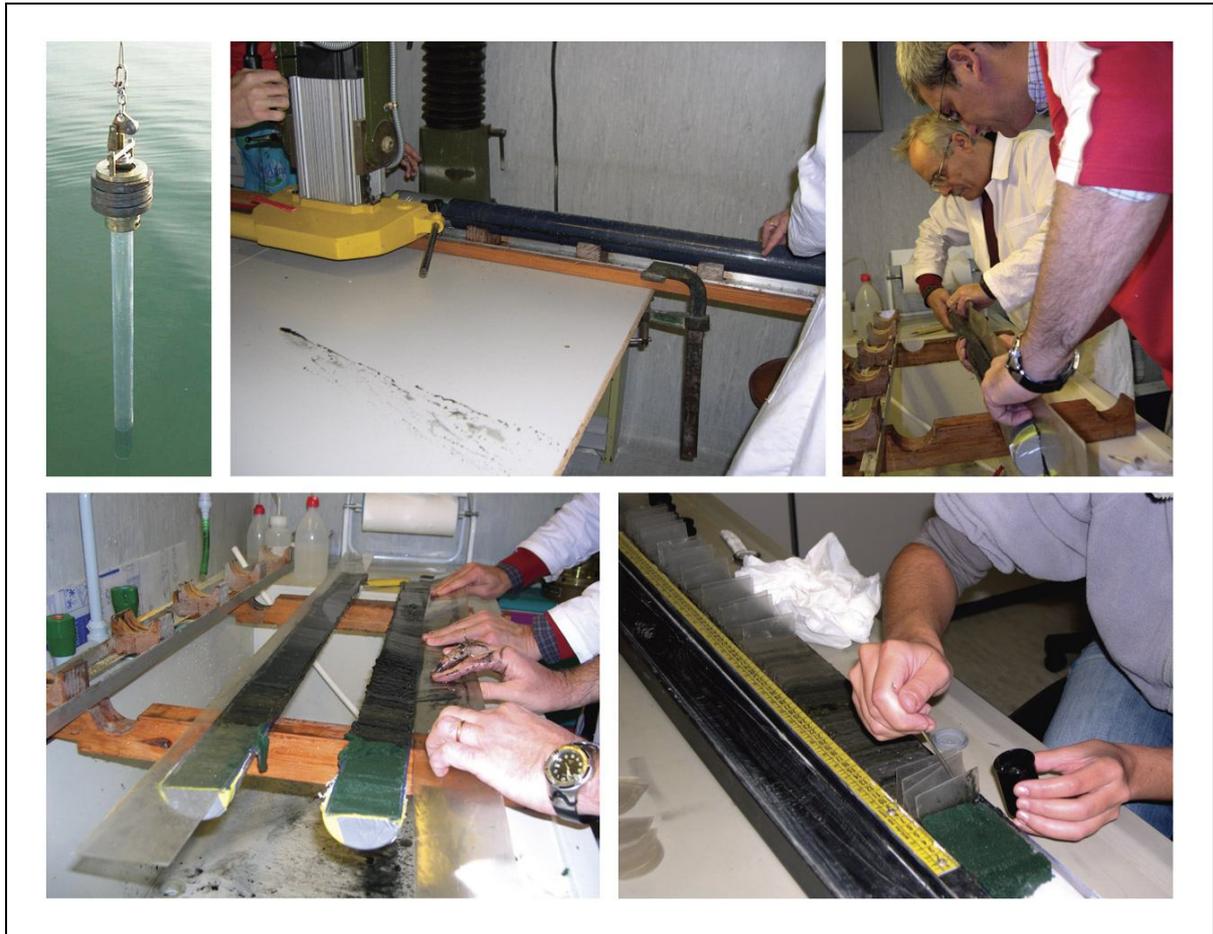


Fig. 3.1.2. Carotatore a gravità, taglio longitudinale e sub campionamento della carota di sedimento.

Una volta raccolte le carote di sedimento sono state sezionate, fotografate (Figg. 3.1.2; 3.1.3) e distribuite ai colleghi dell'IRSA per le analisi dei metalli in traccia e composti organici. Tutte le carote di sedimento sono state analizzate per le diatomee sub-fossili nei primi 5-17 cm; è questo infatti l'intervallo entro il quale si è notato il sensibile cambiamento nei popolamenti a diatomee registrato sia a partire dal 1963, sia dal 1989 (Marchetto *et al.*, 2004). La sub-campionatura riguarda sia lo strato più superficiale della carota, il cui spessore può variare di anno in anno a seconda degli apporti esterni e corrispondente all'ultimo anno di sedimentazione (2009-2010) sia altre due sezioni corrispondenti ai sedimenti depositi a partire dal 2008.

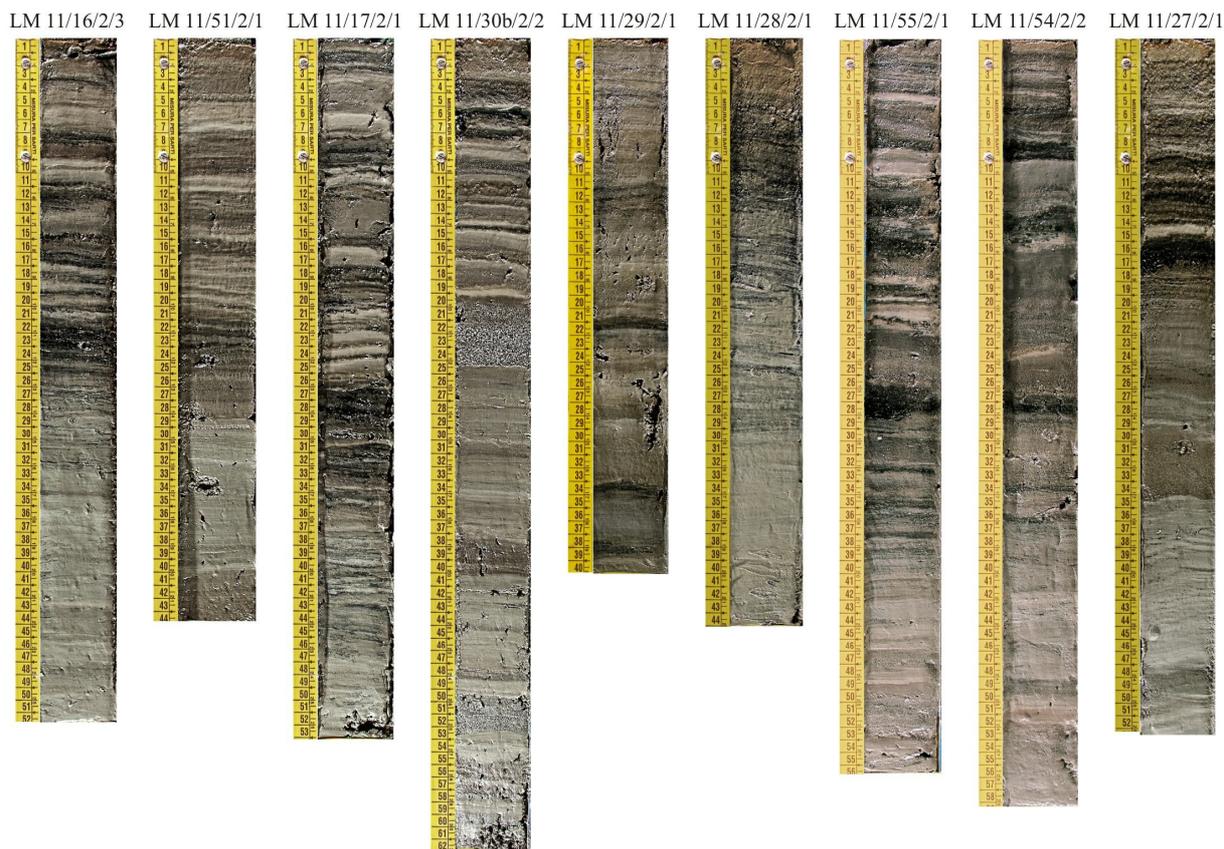


Fig. 3.1.3. Carote del Lago Maggiore prelevate nella primavera del 2011 nelle nove stazioni di campionamento indicate in figura 3.1.1.

I criteri di scelta di tali stazioni sono quelli adottati negli anni precedenti e cioè quelli di avere un quadro il più completo possibile sulla presenza e portata dell'inquinamento. Per ogni stazione si sono raccolte almeno due carote. Al fine di datare e correlare le carote di sedimento si sono condotte anche le previste analisi di diatomee sub-fossili. I tassi di sedimentazione relativi a queste carote sono riportati in tabella 3.1.1. La variabilità dei tassi di sedimentazione a partire dal 2001, anno in cui si è iniziata la raccolta sistematica dei sedimenti, è riportata nella tabella 3.1.2.

Tab. 3.1.1. Tassi di sedimentazione (cm a^{-1}) stimati mediante analisi diatologiche delle carote di sedimento prelevate nel 2008 e nel 2011 nel Lago Maggiore. 1989 è l'anno in cui si sono verificati i cambiamenti nei popolamenti a diatomee (*Stephanodiscus* spp. e *Cyclotella* spp.).

Carota	Transizione <i>Stephanodiscus</i> ---> <i>Cyclotella</i>	
	cm	Tasso di sedimentazione (cm a^{-1}) 2011
LM2011/16/2/3	14	0,64
LM2011/17/2/1	16,5	0,75
LM2011/27/2/1	10	0,45
LM2011/28/2/1	5	0,23
LM2011/29/2/1	20	0,91
LM2011/30b/2/2	10,5	0,48
LM2011/51/2/1	14,5	0,66
LM2011/54/2/2	11	0,50
LM2011/55/2/1	5	0,23

Tab. 3.1.2. Variabilità del tasso di sedimentazione nel tempo e nello spazio nei 9 differenti siti di campionamento del Lago Maggiore. * Dato stimato in base alla presenza di torbidità determinati dall'alluvione del 2000.

Stazione	Transizione <i>Stephanodiscus/Cyclotella</i>				Stazione	Transizione <i>Stephanodiscus/Cyclotella</i>			
	Carota	cm	Tasso sedim. (cm a ⁻¹) escluse torbide			Carota	cm	Tasso sedim. (cm a ⁻¹) escluse torbide	
16	2011	14	0,64	-	29	2011	20	0,91	-
	2008	10	0,53	-		2008	-	1*	-
	2007	14	0,8	-	30b	2011	10,5	0,48	-
	2006/10	11	0,63	-		2008	-	0,33*	-
	2006/03	11,5	0,66	0,55		2006	6	0,34	-
	2005/09	14	0,88	0,84		2005	6	0,38	-
	2005/03	10	0,61	0,46		2004	5,5	0,35	-
	2004	10,5	0,68	-		2003	5	0,36	-
	2003/09	9	0,64	-	2002	5,5	0,29	0,29	
	2003/03	10	0,71	0,63	51	2011	14,5	0,66	-
	2002	17	0,89	0,47		2008	11	0,58	-
17	2011	16,5	0,75	-	54	2011	11	0,5	-
	2008	-	0,5*	-		2008	8	0,42	-
	2007	11,5	0,66	0,43	55	2011	5	0,23	-
	2006/10	14	0,8	0,71		2008	-	0,64*	-
	2006/03	9	0,51	0,5					
	2005/09	16,5	1,03	0,88					
	2005/03	10	0,61	0,49					
	2004	13	0,84	-					
	2003/09	11	0,79	-					
	2003/03	14	1	0,91					
	2002	3	0,16	0,16					
2001	8	0,67	-						
27	2011	10	0,45	-					
	2008	-	0,57*	-					
	2006	3	0,17	-					
	2005	3,5	0,22	-					
	2004	3,5	0,23	-					
	2003	3,5	0,25	-					
2002	-	-	-						
28	2011	5	0,23	-					
	2008	-	0,3*	-					

3.2. Contaminanti nei sedimenti del Lago Maggiore

Durante il mese di marzo 2011 si è provveduto a raccogliere le carote di sedimento nelle stazioni previste dal programma (vedi cap. 3.1).

In base alle conoscenze acquisite negli studi precedenti, per il Bacino di Pallanza (quello più vicino alla sorgente inquinante da DDT), sono state campionate le stesse stazioni (13, 16 e 51) selezionate nel marzo-aprile 2008, distribuite lungo un transetto che unisce idealmente gli abitati di Baveno e di Suna, in modo tale da rappresentare al meglio le diverse caratteristiche sedimentologiche, morfometriche e geografiche dell'area di studio e con lo scopo di seguirne l'evoluzione temporale. Le altre sei stazioni campionate, come nel 2008, lungo l'asse principale del lago sono state posizionate da Locarno (29) ad Arona (28). I dettagli relativi al campionamento e al calcolo della rata di sedimentazione sono riportati nel capitolo 3.1. In questa indagine sono state analizzate tre sezioni per ogni carota prelevata dal lago, che corrispondono a periodi di sedimentazione relativi al periodo 2005-2011.

In questo capitolo vengono riportati i risultati relativi alla determinazione dei principali contaminanti organoclorurati (PCB, DDT) e del mercurio.

Composti organoclorurati (PCB+DDT)

Licia Guzzella, Laura Marziali, Gianni Tartari, Claudio Roscioli, Eleonora Petruzzi, CNR-IRSA, Brugherio (MB)

Roberta Bettinetti, Benedetta Ponti, Università degli Studi dell'Insubria, Como/Varese

Ai fini dell'analisi, i campioni di sedimento sono stati sottoposti ad un trattamento di liofilizzazione. I sedimenti lacustri non sono stati setacciati, essendo composti principalmente da materiale fine. Tutti i campioni sono stati liofilizzati e una quantità variabile (0,2-1 g) è stata estratta con il sistema Soxhlet a caldo BÜCHI B-811 (Flawill, Svizzera), impiegando circa 100 mL di solvente n-esano: acetone 3:1 v/v. Gli estratti sono stati ridotti di volume sotto flusso di azoto nell'evaporatore Turbovap II (Zymark, Massachusetts, U.S.A.) e purificati tramite passaggio su colonna di vetro contenente dalla base verso l'alto: 0,5 g di silice acida (70-30 maglia, acidificata 30% p/p con acido solforico concentrato), 0,5 g di silicato di potassio, 2 g di silice acida e 1 g di Florisil® (granulometria 0,150-0,250 mm, Merck, Germania) attivato.

I composti organoclorurati analizzati sono stati: i congeneri dei PCB 18, 28, 31, 44, 52, 101, 118, 149, 138, 153, 170, 180, 194, 209 e, infine, op'-DDE, pp'-DDE, op'-DDD, pp'-DDD, op'-DDT, pp'-DDT.

Sugli estratti di sedimento l'analisi è stata effettuata, utilizzando un gascromatografo TraceGC 2000 accoppiato a uno spettrometro di massa *Ion-Trap PolarisQ* (ThermoElectron, Austin, Texas) in modalità MS/MS. Il sistema è stato interamente gestito attraverso il software ThermoFinnigan Xcalibur versione 1.4.1. Il volume di iniezione è stato di 2 µL per tutti i campioni; il GC è dotato di un iniettore PTV (*Programmable Temperature Vaporizer*) utilizzato in modalità Splitless. La quantificazione dei composti organoclorurati è stata ottenuta mediante calibrazione con standard esterno (DDT *Pesticides MIX 5*, Dr. Ehrenstorfer, Germania e PCB MIX 19, Dr. Ehrenstorfer, Germania) e lo strumento è stato calibrato per un intervallo compreso tra 5 e 250 µg L⁻¹. Per la validazione è stato utilizzato il seguente materiale certificato: sedimento SRM 1939a del NIST per PCB e DDT.

Le concentrazioni dei composti organoclorurati dei sedimenti raccolti nel Bacino di Pallanza e lungo l'asse Nord-Sud del Lago Maggiore sono riportate nella tabella 3.2.1 per il DDT e nella tabella 3.2.2 per i PCB.

Tab. 3.2.1. Concentrazioni (ng g⁻¹ p.s.) di DDT nei campioni di sedimento del Lago Maggiore.

Campioni	Carota LM 17			Carota LM 16			Carota LM 51		
Sezione (cm)	0-1,5	1,5-3	3-4,5	0-1,2	1,2-2,4	2,4-3,6	0-1,2	1,2-2,4	2,4-3,6
Periodo	2/11-3/09	3/09-3/07	3/07-3/05	2/11-5/09	5/09-7/07	7/07-9/05	2/11-5/09	5/09-7/07	7/07-9/05
op'-DDT	2,70	3,18	10,33	6,30	5,86	1,28	1,62	1,50	13,85
pp'-DDT	10,64	12,74	2,73	36,14	23,34	3,36	3,90	3,70	0,45
op'-DDE	3,98	6,14	3,08	0,92	2,32	< 0,10	2,22	4,72	1,13
pp'-DDE	17,46	19,82	11,61	9,90	9,70	6,96	14,04	22,82	21,32
op'-DDD	14,74	20,80	9,84	7,94	9,42	7,76	7,88	11,46	7,55
pp'-DDD	27,40	30,80	12,58	11,40	10,32	13,52	13,66	21,16	11,41
DDT totale	76,92	93,48	50,18	72,60	60,96	32,88	43,32	65,36	55,71

Campioni	Carota LM 29			Carota LM 30B			Carota LM 54		
Sezione (cm)	0-2	2-4	4-6	0-1	1-2	2-3	0-1	1-2	2-3
Periodo	2/11-1/09	1/09-11/06	11/06-9/04	2/11-2/09	2/09-1/07	1/07-12/04	2/11-3/09	3/09-3/07	3/07-3/05
op'-DDT	< 0,10	< 0,10	< 0,10	1,17	1,51	0,18	< 0,10	< 0,10	< 0,10
pp'-DDT	< 0,10	0,10	0,15	< 0,10	< 0,10	< 0,10	0,41	0,78	0,41
op'-DDE	0,12	< 0,10	0,20	< 0,10	< 0,10	< 0,10	0,70	0,56	2,13
pp'-DDE	0,64	1,05	1,41	0,30	0,92	< 0,10	7,66	1,76	9,20
op'-DDD	0,41	0,58	1,07	0,55	1,20	< 0,10	7,12	3,18	7,98
pp'-DDD	0,66	0,87	2,00	< 0,10	0,50	< 0,10	12,51	4,91	13,96
DDT totale	1,83	2,60	4,82	2,03	4,12	0,18	28,40	11,19	33,68

Campioni	Carota LM 55			Carota LM 27			Carota LM 28		
Sezione (cm)	0-0,5	0,5-1	1-1,5	0-1	1-2	2-3	0-0,5	0,5-1	1-1,5
Periodo	2/11-1/09	1/09-11/06	11/06-9/04	2/11-12/08	12/08-9/06	9/06-6/04	2/11-1/09	1/09-11/06	11/06-9/04
op'-DDT	1,03	0,46	0,41	3,99	3,96	5,38	< 0,10	< 0,10	< 0,10
pp'-DDT	0,72	0,60	0,70	0,74	0,54	0,13	0,64	0,70	1,05
op'-DDE	1,50	1,50	1,47	2,06	2,04	0,51	3,58	5,04	6,48
pp'-DDE	7,16	5,94	8,44	9,36	8,26	7,20	26,66	32,22	40,22
op'-DDD	6,28	5,36	4,74	4,07	5,32	4,41	7,02	9,54	9,61
pp'-DDD	9,76	9,06	7,97	3,43	5,23	2,39	13,50	18,11	25,02
DDT totale	26,44	22,92	23,72	23,65	25,35	20,02	51,40	65,61	82,38

Tab. 3.2.2. Concentrazioni (ng g⁻¹ p.s.) di PCB nei campioni di sedimento del Lago Maggiore.

Campioni	Carota LM 17			Carota LM 16			Carota LM 51		
	Sezione (cm)	0-1,5	1,5-3	3-4,5	0-1,2	1,2-2,4	2,4-3,6	0-1,2	1,2-2,4
Periodo	2/11-3/09	3/09-3/07	3/07-3/05	2/11-5/09	5/09-7/07	7/07-9/05	2/11-5/09	5/09-7/07	7/07-9/05
PCB-18	0,32	0,20	0,22	0,14	0,20	0,48	0,20	0,60	0,74
PCB-31	0,38	0,28	0,38	0,34	0,28	1,96	0,26	0,62	0,90
PCB-28	0,44	0,12	0,26	0,14	0,22	0,94	0,56	0,60	0,56
PCB-52	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10
PCB-44	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10
PCB-101	0,92	1,08	0,78	1,02	0,42	0,80	0,46	0,44	0,78
PCB-149	0,92	0,26	0,60	0,86	< 0,10	0,54	0,34	0,34	0,54
PCB-118	0,70	0,22	0,42	0,62	0,30	0,31	0,54	0,28	0,56
PCB-153	0,94	0,42	1,06	1,34	0,36	0,71	0,38	0,38	0,74
PCB-138	1,40	0,46	1,06	0,52	0,52	0,70	0,46	0,52	1,02
PCB-180	0,50	0,22	0,50	0,20	0,11	0,49	0,42	0,34	0,54
PCB-170	< 0,10	< 0,10	0,26	0,21	0,10	0,31	0,36	0,12	0,32
PCB-194	0,17	< 0,10	0,12	0,14	< 0,10	0,23	0,36	0,12	0,16
PCB-209	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	0,11	0,28	< 0,10	0,10
PCB totale	6,69	3,26	5,66	5,52	2,51	7,58	4,62	4,36	6,96

Campioni	Carota LM 29			Carota LM 30B			Carota LM 54		
	Sezione (cm)	0-2	2-4	4-6	0-1	1-2	2-3	0-1	1-2
Periodo	2/11-1/09	1/09-11/06	11/06-9/04	2/11-2/09	2/09-1/07	1/07-12/04	2/11-3/09	3/09-3/07	3/07-3/05
PCB-18	0,61	< 0,10	0,16	< 0,10	< 0,10	0,10	2,44	0,48	0,38
PCB-31	0,83	0,14	0,20	0,32	0,84	0,19	4,40	1,25	1,52
PCB-28	0,89	0,13	0,32	0,34	0,57	0,27	3,46	0,80	0,95
PCB-52	< 0,10	< 0,10	< 0,10	0,34	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10
PCB-44	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10
PCB-101	1,58	0,54	1,53	0,34	1,88	0,22	3,88	1,25	1,35
PCB-149	2,17	0,93	2,49	0,30	1,86	0,15	3,93	1,22	1,36
PCB-118	1,28	5,08	0,98	0,36	1,79	2,23	2,66	0,46	0,68
PCB-153	2,30	1,37	2,30	0,48	2,37	0,10	4,41	1,56	1,76
PCB-138	2,54	1,70	3,14	0,52	2,38	0,10	4,81	1,63	2,21
PCB-180	1,06	0,43	0,42	0,40	2,06	0,14	4,00	1,13	1,26
PCB-170	0,99	0,29	0,44	0,22	1,25	0,27	3,87	0,95	0,75
PCB-194	0,61	< 0,10	< 0,10	0,24	< 0,10	< 0,10	3,90	0,70	0,36
PCB-209	0,45	< 0,10	< 0,10	0,17	< 0,10	< 0,10	3,66	0,65	0,26
PCB totale	15,29	10,61	11,99	4,03	15,00	3,76	45,43	12,08	12,84

Tab. 3.2.2. Continua.

Campioni	Carota LM 55			Carota LM 27			Carota LM 28			
	Sezione (cm)	0-0,5	0,5-1	1-1,5	0-1	1-2	2-3	0-0,5	0,5-1	1-1,5
Periodo		2/11-1/09	1/09-11/06	11/06-9/04	2/11-12/08	12/08-9/06	9/06-6/04	2/11-1/09	1/09-11/06	11/06-9/04
PCB-18		2,05	0,32	0,31	0,56	0,34	0,22	3,11	0,72	0,31
PCB-31		2,87	0,46	0,32	1,18	0,20	0,20	27,60	10,22	3,53
PCB-28		3,18	0,28	0,18	1,12	< 0,10	< 0,10	18,89	4,98	2,22
PCB-52		< 0,10	< 0,10	< 0,10	4,62	< 0,10	< 0,10	0,51	< 0,10	< 0,10
PCB-44		< 0,10	< 0,10	< 0,10	0,68	< 0,10	< 0,10	< 0,10	2,02	< 0,10
PCB-101		3,40	1,27	0,52	1,04	1,24	1,20	0,41	0,73	1,96
PCB-149		3,60	2,06	0,70	0,86	1,34	0,88	0,34	1,76	1,88
PCB-118		2,56	0,75	0,17	1,40	1,06	0,78	0,30	1,59	1,82
PCB-153		3,32	2,36	1,01	1,06	2,94	1,36	0,54	2,04	2,60
PCB-138		3,42	2,86	1,09	1,46	2,36	1,50	0,54	3,08	3,25
PCB-180		2,45	0,81	0,66	1,04	2,74	0,70	0,35	1,37	2,28
PCB-170		2,19	0,63	0,34	0,92	0,95	0,34	1,24	1,44	1,45
PCB-194		1,68	0,22	0,19	0,74	0,34	0,13	0,75	0,49	0,94
PCB-209		1,41	0,17	0,20	0,58	< 0,10	< 0,10	1,71	0,74	1,23
PCB totale		32,13	12,18	5,70	17,26	13,51	7,31	56,29	31,17	23,48

Per quanto riguarda la contaminazione da DDT (Tab. 3.2.1), si osserva in generale per il Bacino di Pallanza una concentrazione minore di DDT totale nelle sezioni più antiche considerate, riferite cioè agli anni dal 2005 al 2007, periodo in cui la portata media annuale del Fiume Toce (Fig. 3.2.1) è stata significativamente più contenuta ($< 40 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) rispetto sia al 2004 che al periodo successivo (2008-2010).

I valori osservati nei sedimenti più recenti (2007-2011) mediamente si attestano su concentrazioni più elevate, comprese tra 43 e 93 ng g^{-1} p.s.; in particolare, le concentrazioni nei sedimenti superficiali della carota 17 risultano nettamente superiori rispetto a quelle di precedenti indagini condotte nel periodo 2002-2007 e si avvicinano a quelle osservate dopo la piena del 2000 (CIP AIS, 2007), nonostante non si siano osservati, nel periodo considerato, piene importanti del Fiume Toce. Per quanto concerne le altre carote, la 16 evidenzia nei sedimenti recenti (2007-2011) concentrazioni importanti di DDT totale (61-72 ng g^{-1} p.s.) superiori a quelle del periodo 2002-2005 e simili al picco di contaminazione osservato nel 2006 (60 ng g^{-1} p.s.) (CIP AIS, 2007), mentre per la carota 51 non è possibile alcun confronto storico, non essendo stata campionata precedentemente.

I valori di DDT totale misurati nelle sezioni relative al 2005-2007 in queste stazioni sono, inoltre, in buon accordo con quelli prodotti autonomamente dal CNR-IRSA e pubblicati in Guzzella *et al.* (2010) relativi ai sedimenti depositati tra il 2003 e il 2007 e non previsti dal contratto di collaborazione con il CIP AIS. Tale confronto conferma la tendenza recente all'aumento della contaminazione da DDT nel Bacino di Pallanza.

Per quanto concerne la presenza dei metaboliti pp'-DDD e pp'-DDE, è evidente il prevalere del pp'-DDE sul pp'-DDD nelle sezioni della carota 51, mentre nelle stazioni 16 e 17 prevale il pp'-DDD. Tale andamento è in accordo con i risultati pregressi relativi al periodo 2002-2007 (CIP AIS, 2007) in cui, invece, della carota 51, veniva campionata la carota 13.

Particolare è invece l'andamento dei rapporti op'/pp' del DDT e relativi metaboliti: nel periodo 2005-2007, sia per la carota 17 che per la 51 (come esempio si riporta la ripartizione percentuale per la carota 17 nei due periodi 2005-2007 e 2009-2011 a confronto), la concentrazione dell'op'-DDT (Fig. 3.2.2) supera di molto quella del pp'-DDT. Come già evidenziato anche per i sedimenti del Fiume Toce nel 2010 (CIPAIS, 2011), la spiegazione a tale fenomeno è, a nostro parere, da ricercare nel diverso comportamento degli isomeri op' rispetto a quelli pp'. Da dati di letteratura (Turci *et al.*, 2010) è noto che gli isomeri op' del DDT, DDD e DDE sono più solubili in acqua di quelli pp'. Poiché stato prevalente, negli anni 2005-2007, il trasporto del DDT in fase solubilizzata in acqua (evidenziato da basse portate medie annuali del Fiume Toce) rispetto al trasporto per adsorbimento sul materiale particolato, è stata favorita la lisciviazione dal suolo degli isomeri op' rispetto a quelli pp' che costituiscono tuttora la frazione prevalente presente nei suoli contaminati nell'area Syndial. Tale ipotesi sarebbe avvalorata anche dai dati di contaminazione da DDT misurati nelle acque di falda catturate a valle della barriera idraulica presente a Pieve Vergonte in cui gli isomeri op' risultano per DDT e DDD in concentrazioni simili o maggiori dei relativi isomeri pp' (Comunicazione personale, dati ARPA Piemonte- Dipartimento VCO).

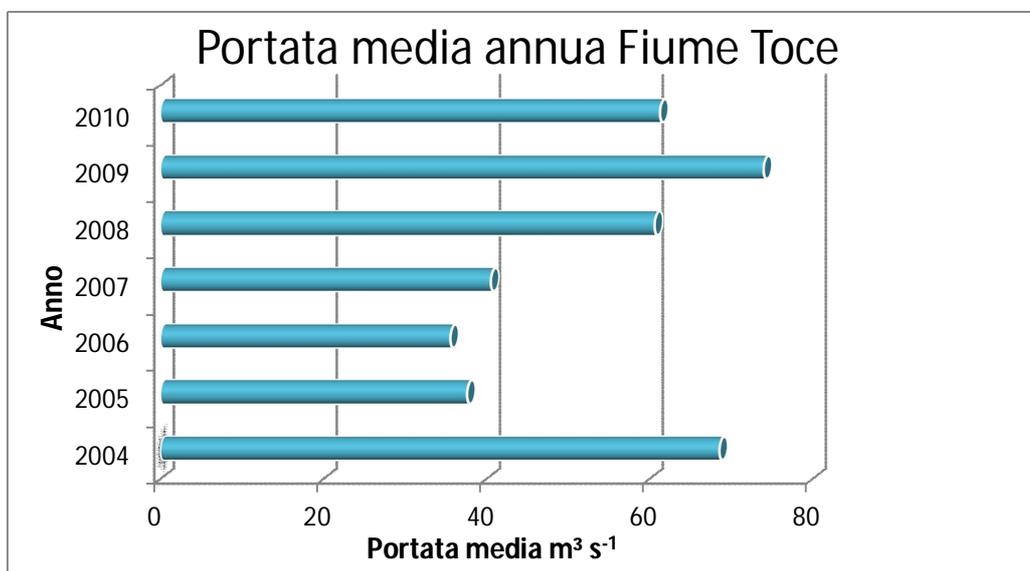


Fig. 3.2.1 – Portata media del Fiume Toce negli anni di indagine considerati.

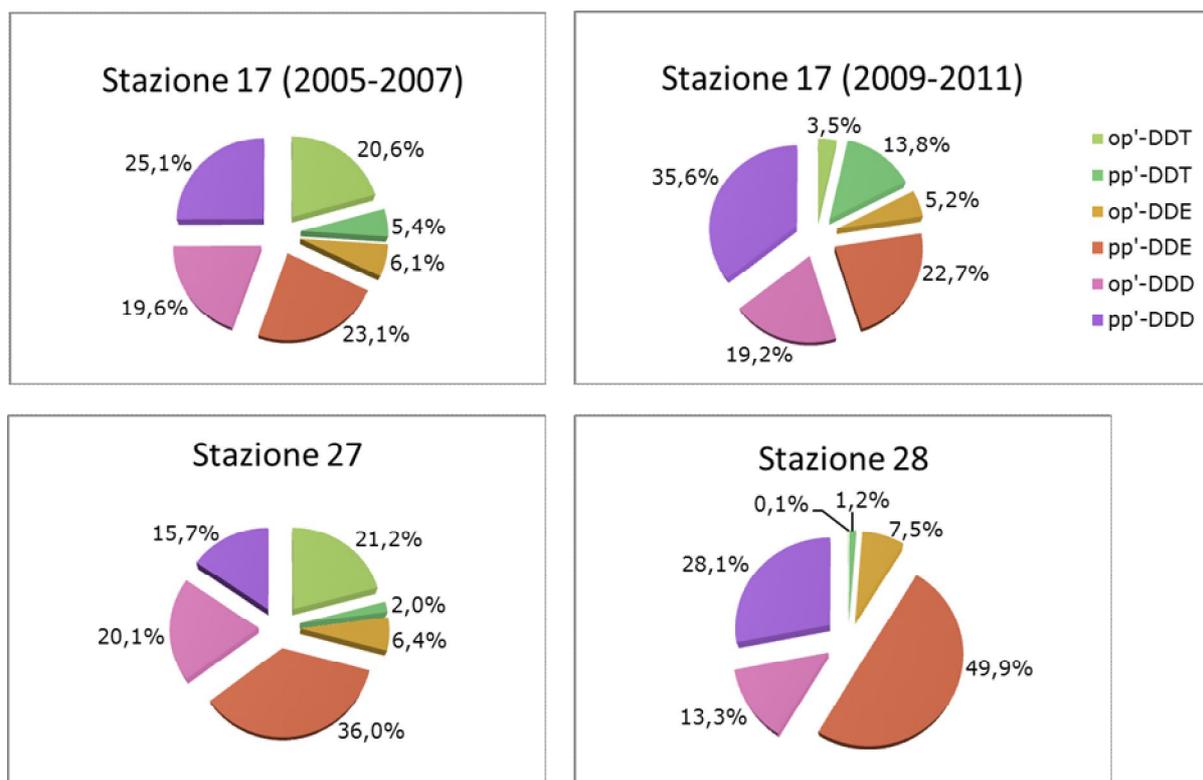


Fig. 3.2.2. Distribuzione percentuale del DDT in alcune carote del Lago Maggiore: alcune sezioni della carota 17 e la media delle tre sezioni considerate per le carote 27 e 28.

Per quanto concerne l'asse Nord-Sud del Lago Maggiore, le carote campionate nel bacino Nord del Lago Maggiore (Fig. 3.1.1), sono caratterizzate da una contaminazione molto contenuta di DDT che si attesta su un valore medio di 2 e 3 ng g⁻¹ p.s. rispettivamente per le carote 30B e 29 rispetto alla rimanente parte del lago. Le concentrazioni nelle carote raccolte nella parte centro-meridionale del lago (carote 54, 55 e 27) si attestano su valori 10 volte più elevati rispetto alla parte settentrionale del lago e mediamente compresi tra 23 e 24 ng g⁻¹ p.s., mentre la carota campionata nella stazione 28, in bacino di chiusura del lago, è decisamente quella più contaminata, con valori medi tripli rispetto alle precedenti carote e pari a 66 ng g⁻¹ p.s. L'arricchimento della contaminazione della carota 28 rispetto alla 27 era già stato evidenziato anche per gli IPA nel 2008 (CIPAIS, 2009) ed è probabilmente da imputare ad un arricchimento in materiale più fine e contaminato che esce dalla cuvetta lacustre trasportato dal flusso d'acqua del Ticino emissario. Per quanto concerne la presenza dei metaboliti pp'-DDD e pp'-DDE, è evidente il prevalere del pp'-DDE sul pp'-DDD e sul pp'-DDT in tutte le carote considerate (come esempio si riportano le medie percentuali di ripartizione nelle carote 27 e 28; Fig. 3.2.2).

Rispetto alle indagini relative al periodo precedente 2000-2007 (CIPAIS, 2007), le concentrazioni osservate di DDT nei sedimenti recenti (2007-2011) dell'asse Nord-Sud del lago sono più contenute anche se il confronto può essere condotto solo per due stazioni (30B e 27).

In conclusione, in un'ideale asse Nord-Sud del lago, l'andamento delle concentrazioni totali di DDT è in aumento ed è pari a: 2-3 ng g⁻¹ p.s. (29 e 30B) → 23-24 ng g⁻¹ p.s. (54, 55 e 27) → 66 ng g⁻¹ p.s. (28), con un arricchimento pari a 1 → 10 → 30 passando da Nord a Sud.

Infine, per quanto concerne i PCB (Tab. 3.2.2), le concentrazioni totali osservate nei sedimenti del Bacino di Pallanza sono molto contenute e mediamente si attestano su 5 ng g⁻¹ p.s. in tutte e tre le carote considerate e non si osservano differenze tra le varie stazioni considerate nel bacino stesso, così come osservato in passato (CIPAIS, 2007). Per quanto

concerne l'asse Nord-Sud del Lago Maggiore, le carote 29, 30B e 27 sono caratterizzate da una contaminazione ancora molto contenuta e compresa tra 7 e 13 ng g⁻¹ p.s. di PCB totale che si attesta su un valore medio di 2 e 3 ng g⁻¹ p.s. rispettivamente per le carote 30B e 29.

Le concentrazioni osservate nelle altre carote raccolte nella parte centrale del lago (carote 54 e 55) e nel bacino sud del lago (carota 28) si attestano su valori maggiori di PCB totali, con valori medi compresi tra 17 e 37 ng g⁻¹ p.s., anche se con notevoli differenze tra le sezioni considerate. In particolare, la sezione più superficiale relativa al periodo di sedimentazione compreso tra il 2009 e il 2011 risulta per tutte e tre le carote quella più contaminata con valori che nella carota 28 superano i 50 ng g⁻¹ p.s. Rispetto alle indagini relative al periodo 2000-2007 (CIPAIS, 2007), le concentrazioni osservate di PCB nei sedimenti recenti (2009-2011) dell'asse Nord-Sud del lago sono molto più elevate rispetto a quelle misurate precedentemente, anche se il confronto può essere condotto solo per le stazioni 30B e 27.

Per quanto concerne i congeneri, in figura 3.2.3 sono riportate, come esempio, le medie delle sezioni relative alle carote 51 e 28 e il sedimento superficiale della carota 55. In generale, il contributo percentuale dei vari congeneri è simile per tutti i sedimenti con un'abbondanza prevalente dei PCB-138 e PCB-153 come prevedibile in base alla composizione dalla miscela commerciale utilizzata (Aroclor 1256 e 1260). Unica differenza è rappresentata dalla carota 28, in cui prevale il contributo dei PCB leggeri, PCB-28 e 31. In questo caso specifico si può ipotizzare che alla contaminazione presente nel lago, si sovrapponga una contaminazione più puntuale e locale di probabile origine industriale che andrebbe approfondita.

Infine, per una valutazione sulla qualità dei sedimenti, non disponendo ancora di una normativa italiana ufficiale, è utile il riferimento ai *Consensus Based SQG (Sediment Quality Guideline)* sviluppati da MacDonald *et al.* (2000). I *Consensus Based SQG* per gli ecosistemi d'acqua dolce e marina, negli Stati Uniti sono stati applicati per stimare le concentrazioni ad effetto tossico di alcuni inquinanti prioritari. Tali valori permettono di definire la qualità dei sedimenti e di stimarne il rischio ecologico (Long & MacDonald, 1998). La scelta dei valori guida più appropriati per la valutazione della qualità dei sedimenti risulta, infatti, essere molto difficile; ciò è dovuto alle incertezze relative alla biodisponibilità dei contaminanti associati ai sedimenti e alla stima degli effetti causati dalle miscele chimiche.

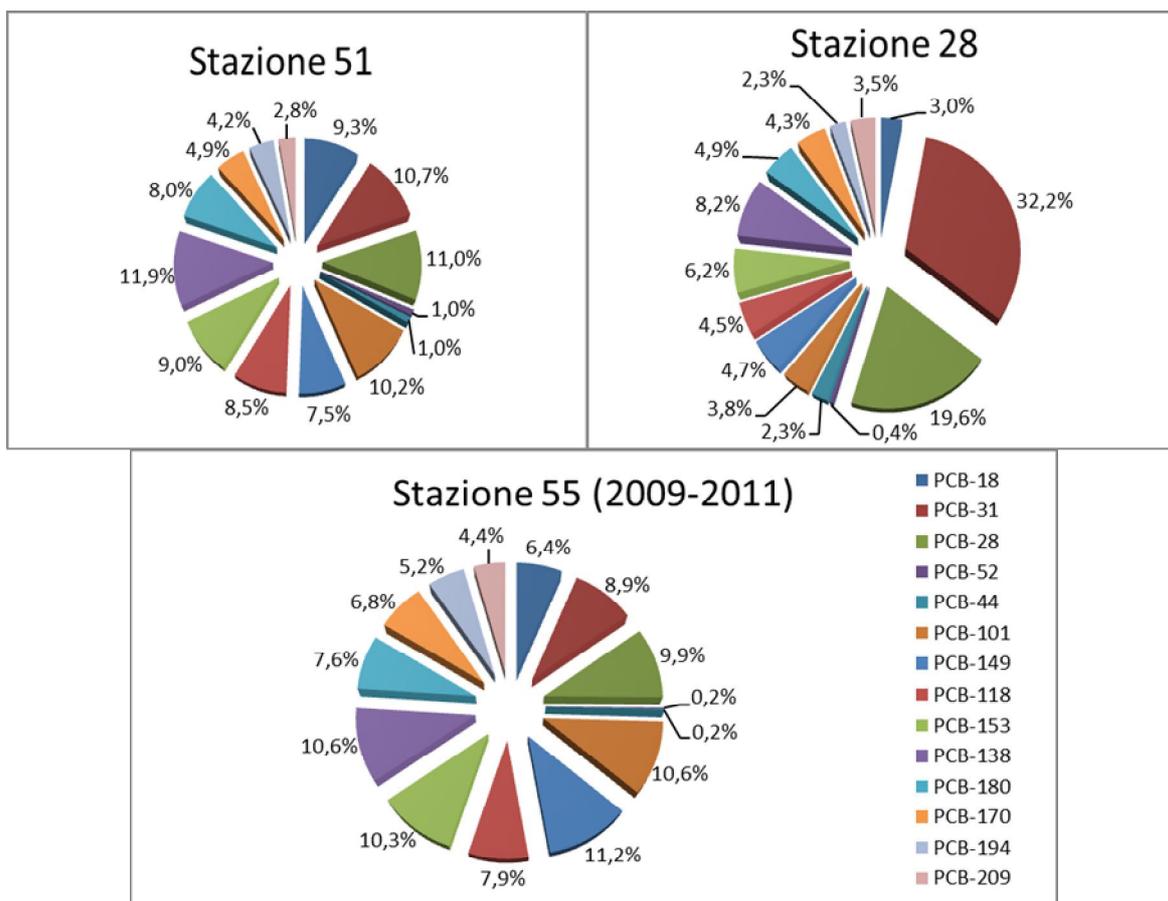


Fig. 3.2.3. Distribuzione percentuale dei PCB in alcune carote del Lago Maggiore: una sezione della carota 55 e la medie delle tre sezioni per le carote 51 e 28.

MacDonald *et al.* (2000) hanno effettuato la stima di due differenti parametri:

- TEC (*Threshold Effect Concentration*) o concentrazione al di sotto della quale non si dovrebbero avere effetti tossici;
- PEC (*Probabile Effect Concentration*) o concentrazione al di sopra della quale è probabile avere effetti tossici.

Questi due parametri sono stati determinati utilizzando la media geometrica di diversi SQG, in precedenza elaborati da altri autori, applicando una combinazione di approcci teorici ed empirici, per questo vengono indicati come *Consensus Based SQG*. In tabella 3.2.3 sono riportati i valori guida di TEC e PEC così ottenuti, per quanto concerne i PCB totali, il DDT totale, la somma di o,p'- e p,p'-DDT, di o,p'- e p,p'-DDD e di o,p'- e p,p'-DDE.

Tab. 3.2.3. Valori guida di CB-TEC e CB-PEC per sedimenti di acque dolci per quanto concerne i PCB, il DDT e i suoi metaboliti e isomeri (MacDonald *et al.*, 2000)

Composto	TEC (ng g ⁻¹ s.s.)	PEC (ng g ⁻¹ s.s.)
PCB totali	59,80	676,0
op' + pp'-DDE	3,16	31,3
op' + pp'-DDD	4,88	28,0
op' + pp'-DDT	4,16	62,9
DDT totale	5,28	572,0

Per quanto riguarda i PCB, le concentrazioni osservate nei sedimenti del Lago Maggiore non raggiungono né i valori di CB-TEC, né quelli di CB-PEC, anche se i sedimenti superficiali della carota 28 si avvicinano ai valori di CB-TEC. Al momento, quindi, non è stimabile un potenziale rischio tossico associato a questi contaminanti.

Per quanto riguarda il DDT, i sedimenti, con l'esclusione di quelli relativi alle stazioni 29 e 30B, superano tutti i valori di CB-TEC; nel caso dei sedimenti del Bacino di Pallanza e di quelli della carota relativa alla stazione 28 vengono superati anche i valori CB-PEC per la somma di op' + pp'-DDE e di op' + pp'-DDD. E' quindi possibile ipotizzare per questi sedimenti un rischio di effetti tossici a carico della fauna macrobentonica.

Mercurio totale

Davide A.L. Vignati, Laura Marziali, Gianni Tartari, Licia Guzzella, CNR-IRSA, Brugherio (MB)

Per ogni carota di sedimento, sono stati determinati i livelli di mercurio in tre sezioni consecutive rappresentative del periodo 2005-2011 (Tab. 3.2.4).

Aliquote di sedimento liofilizzato e omogenizzato (30–100 mg in base al livello di contaminazione atteso) sono state analizzate per il contenuto di mercurio totale secondo la procedura US EPA 7473 (U.S. EPA, 2007) utilizzando lo strumento AMA254 (*Automated Mercury Analyzer*, FKV, Bergamo). La precisione delle misure è stata verificata analizzando in triplo dodici dei ventisette campioni disponibili. Il coefficiente di variazione (C.V.) tra le tre repliche è sempre stato inferiore al 5%. Per il controllo dell'accuratezza, sono stati impiegati i materiali di riferimento: GBW07305 del *National Standard Centre of China* (valore certificato: 0,1 mg kg⁻¹ p.s.), BCR 280 del *Bureau Communautaire de Référence* (0,670 ± 0,019 mg kg⁻¹ p.s.) e S7 utilizzato nel progetto AQUACON coordinato dal *Joint Research Centre* di ISPRA (1,72 ± 0,04 mg kg⁻¹ p.s.). Per tutti i materiali, i valori misurati non si sono discostati da quelli attesi in misura superiore al 10%.

Per quanto concerne i sedimenti del Bacino di Pallanza (Fig. 3.1.1), spiccano le elevate concentrazioni misurate nelle sezioni corrispondenti al periodo 2005–2007 per le carote 51 e 17 (Fig. 3.2.3 e Tab. 3.2.4), periodo in cui le portate medie annuali del Toce sono state relativamente contenute (< 40 m³ s⁻¹) come riportato in figura 3.2.1. Per le sezioni relative ai periodi 2007–2009 e 2009–2011, prevale, invece, una relativa omogeneità tra le tre diverse sezioni delle carote (16, 17 e 51) con una concentrazione media per le tre carote pari a 0,296 ± 0,055 mg kg⁻¹ p.s. (C.V.= 19 %, n= 6). In pratica negli ultimi quattro anni gli apporti di Hg derivanti dal Fiume Toce e da altri tributari del Bacino di Pallanza si sono distribuiti in modo uniforme nelle varie stazioni considerate.

Tab. 3.2.4. Concentrazioni (mg kg^{-1}) di mercurio nei campioni di sedimento del Lago Maggiore.

Campioni	Carota LM 17			Carota LM 16			Carota LM 51		
Sezione (cm)	0-1,5	1,5-3	3-4,5	0-1,2	1,2-2,4	2,4-3,6	0-1,2	1,2-2,4	2,4-3,6
Periodo	2/11- 3/09	3/09- 3/07	3/07- 3/05	2/11- 5/09	5/09- 7/07	7/07- 9/05	2/11- 5/09	5/09- 7/07	7/07- 9/05
Hg	0,301	0,267	4,130	0,270	0,242	0,186	0,400	0,295	0,839

Campioni	Carota LM 29			Carota LM 30B			Carota LM 54		
Sezione (cm)	0-2	2-4	4-6	0-1	1-2	2-3	0-1	1-2	2-3
Periodo	2/11- 1/09	1/09- 11/06	11/06- 9/04	2/11- 2/09	2/09- 1/07	1/07- 12/04	2/11- 3/09	3/09- 3/07	3/07- 3/05
Hg	0,039	0,027	0,033	0,085	0,104	0,070	0,204	0,225	0,246

Campioni	Carota LM 55			Carota LM 27			Carota LM 28		
Sezione (cm)	0-0,5	0,5-1	1-1,5	0-1	1-2	2-3	0-0,5	0,5-1	1-1,5
Periodo	2/11- 1/09	1/09- 11/06	11/06- 9/04	2/11- 12/08	12/08- 9/06	9/06- 6/04	2/11- 1/09	1/09- 11/06	11/06- 9/04
Hg	0,348	0,395	0,967	0,461	0,455	0,469	1,162	1,053	1,622

Considerando, invece, l'asse principale del lago, le concentrazioni di Hg crescono progressivamente spostandosi da Nord a Sud, dalla carota 29 alla 28 (Fig. 3.2.4). I livelli misurati nelle carote 29 e 30B sono assimilabili alle concentrazioni di fondo per la parte settentrionale del lago ($<0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ p.s., Vignati & Guilizzoni, 2011). Nella zona centrale (carote 54 e 55), si osserva un lieve incremento delle concentrazioni nella carota 54 e un netto aumento delle stesse nella carota 55 relativamente allo strato corrispondente agli anni 2004-2006. Per entrambe le carote, in corrispondenza delle sezioni 2007-2009 e 2009-2011, i livelli di Hg sono confrontabili a quelli misurati nel Bacino di Pallanza. Infine, nella parte meridionale del lago (Fig. 3.1.1) la carota 27 presenta una contaminazione da Hg confrontabile con quella della 55 e quindi con il Bacino di Pallanza, mentre la zona della carota 28 (quella più a sud) appare come la più contaminata dell'intero lago (fatto salvo il picco della carota 17). Per le carote 55, 17 e 51, si segnala anche la brusca diminuzione del livello di Hg tra sezioni relative al 2005-2007 e quelle sovrastanti.

L'insieme dei dati sperimentali permette di formulare le seguenti conclusioni e ipotesi:

- l'inquinamento da mercurio non è circoscritto al Bacino di Pallanza, ma interessa anche la parte centrale e meridionale del lago;
- i livelli di fondo di Hg sono inferiori a $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ p.s. sia nel Bacino di Pallanza, (Vignati & Guilizzoni, 2011) sia nelle zone centrale e meridionale dell'asse Nord-Sud (dati non pubblicati);
- l'inquinamento attuale è sicuramente ascrivibile a fonti antropiche di tipo industriale. Le attività di estrazione aurifera fiorite nel bacino del Toce nel XIX secolo hanno lasciato tracce visibili nella geocronologia della contaminazione da mercurio nei sedimenti lacustri (Marchese, 2010). Tuttavia, i livelli di base determinati da Vignati & Guilizzoni (2011) mostrano che la presenza di rocce aurifere non determina innalzamenti nei livelli di mercurio nei sedimenti in assenza di perturbazioni antropiche. Poiché le attività estrattive sono state abbandonate alla fine del XIX

secolo, gli apporti industriali restano la sola causa possibile degli attuali livelli di Hg superiori ai valori di fondo;

- d) le caratteristiche della dinamica deposizionale del Fiume Toce (Damiani, 1972; Ambrosetti *et al.*, 2012) sono tali da sopportare l'ipotesi che il mercurio associato alle particelle fini veicolate da questo fiume possa essere trasportato al di fuori del Bacino di Pallanza e quindi possa distribuirsi nell'intero bacino lacustre;
- e) il punto precedente ha importanti implicazioni per la ri-definizione delle aree esterne al sito di interesse nazionale di Pieve Vergonte. Attualmente, tali aree non comprendono, infatti, la zona meridionale del lago, cioè la zona dove sembrano accumularsi in modo preferenziale gli apporti di mercurio associati alle particelle fini trasportate dal Fiume Toce. Una valutazione del rischio da mercurio in queste zone dovrebbe essere intrapresa a completamento delle attività sinora svolte;
- f) il confronto tra concentrazioni misurate e valori guida (CB-TEC e CB-PEC; MacDonald *et al.*, 2000) evidenzia situazioni di rischio potenziale, in quanto viene sempre superato il CB-TEC e in alcuni casi anche il CB-PEC per il mercurio soprattutto nella parte meridionale del lago e nel Bacino di Pallanza. La soglia CB-TEC definisce la concentrazione di Hg al di sotto della quale sono statisticamente improbabili effetti avversi legati alla contaminazione da Hg, mentre il valore di CB-PEC identifica situazioni in cui è molto probabile che la contaminazione da Hg possa avere effetti avversi sul biota. Per concentrazioni intermedie, si raccomandano appropriati approfondimenti sui possibili effetti biologici della contaminazione da mercurio.

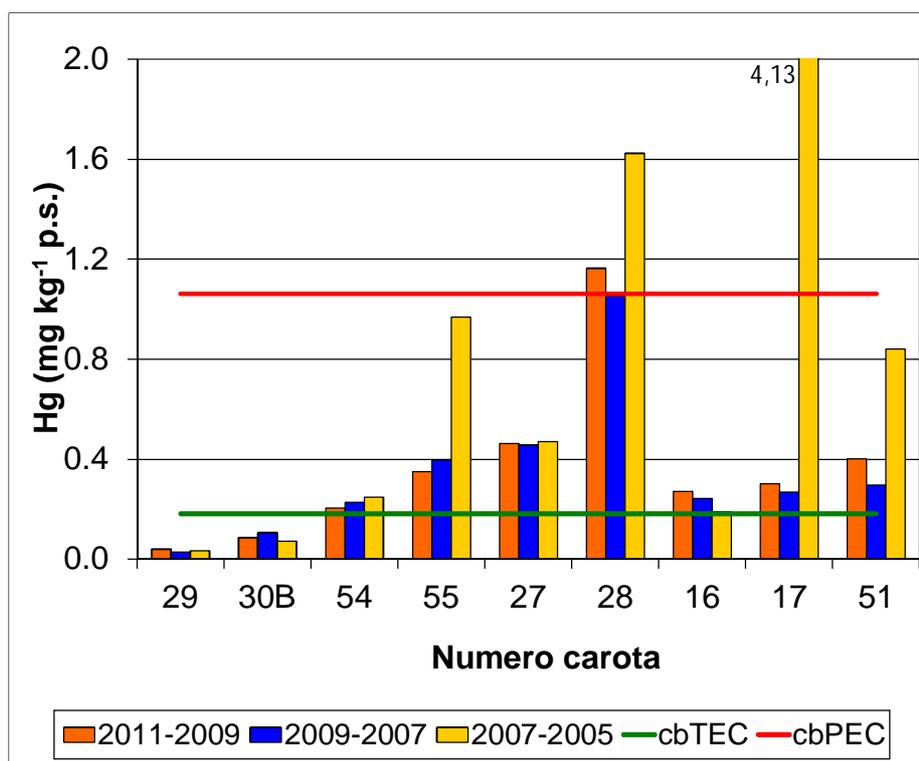


Fig. 3.2.4. Concentrazione di mercurio totale (mg kg^{-1} p.s.) nelle sezioni delle carote prelevate nell'asse Nord-Sud del Lago Maggiore e nel Bacino di Pallanza. In legenda, l'indicazione del periodo di sedimentazione corrispondente alle sezioni è approssimata per motivi di chiarezza grafica. Le linee orizzontali corrispondono ai valori guida CB-TEC (*Consensus-Based Threshold Effect Concentration*; linea verde) e CB-PEC (*Consensus-Based Probable Effect Concentration*; linea rossa).

Bibliografia

- Ambrosetti W., Barbanti L., Rolla A., Castellano L. & Sala N. 2012. Hydraulic path 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. Limnol.*, 71: 23–33.
- CIP AIS. 2007. *Monitoraggio della presenza del DDT e di altri contaminanti nell'ecosistema del Lago Maggiore campagna 2006–2007. Rapporto finale 2001–2007*. Ed. Commissione Internazionale per la protezione delle acque italo-svizzere, 102 pp.
- CIP AIS. 2009. *Indagini su DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. Rapporto annuale 2008*. Ed. Commissione internazionale per la protezione acque italo-svizzere, 85 pp.
- CIP AIS. 2011. *Indagini su DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. Rapporto annuale 2010* Ed. Commissione internazionale per la protezione acque italo-svizzere, 134 pp.
- Damiani V. 1972. Studio di un ambiente fluvio-lacustre sulla base di una analisi granulometrica dei sedimenti: Fiume Toce e Bacino delle Isole Borromee (Lago Maggiore). *Mem. Ist. Ital. Idrobiol.*, 29: 37–95.
- Guzzella L., Poma G., De Paolis A., Roscioli C., Gulizzoni P., & Volta P. 2010. Composti organici persistenti nel Lago Maggiore. *Acqua & Aria*, 2: 38-44.
- Long E.R. & MacDonald D.D. 1998. Recommended uses of empirically-derived sediment quality guidelines for marine & estuarine ecosystems. *Human Ecol. Risk Asses.*, 4: 1019-1039.
- Marchese G. 2010. *L'inquinamento da mercurio nel Lago Maggiore: situazione attuale, evoluzione temporale e confronto con altri laghi subalpini*. Tesi di Laurea Magistrale dell'Università degli Studi di Milano, 118 pp.
- MacDonald D.D., Ingersoll C.G. & Berger T.A. 2000. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 39: 20–31.
- US EPA 2007. Method 7473. Mercury in solids and solutions by thermal decomposition, amalgamation, & atomic absorption spectrophotometry. 17 pp. disponibile sul sito: <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/7473.pdf>; ultimo accesso il 27 aprile 2012.
- Turci R., Businaro J., Minoia C., Sturchio E., Ficociello B., Signorini S., Colosio C. & Imbriani M. 2010. Interferenti endocrini schede monografiche. *G.ITA MED Larv ERG*, 32:2: 93-144.
- Vignati D.A.L. & Guilizzoni P. 2011. Metalli nel Lago Maggiore: livelli naturali e antropici. *Acqua & Aria*, 1: 22–27.

4. INDAGINE SUI SEDIMENTI DEI TRIBUTARI

Misura delle concentrazioni di microinquinanti organici

Licia Guzzella, Claudio Roscioli, Eleonora Petruzzi, Giulia Poma, CNR-IRSA, Brugherio, MB

I composti oggetto della presente indagine sono stati: DDT e relativi metaboliti e isomeri, PCB, PBDE e IPA. Gli inquinanti organoclorurati, DDT e PCB, sono stati oggetto anche della precedente indagine quinquennale (CIPAIS, 2007), mentre i PBDE e gli IPA sono stati considerati solo in questo nuovo progetto. Per quanto concerne le principali fonti di contaminazione da IPA e da PBDE e l'importanza di ricercare questi composti nei sedimenti, si faccia riferimento a quanto riportato nel Rapporto 2010 (CIPAIS, 2009; 2011).

Campionamento e analisi di base

Il campionamento dei fiumi è stato condotto a marzo/aprile e ottobre 2011 per Ticino immissario, Margorabbia, Tresa, Bardello, Boesio, Toce e Ticino emissario e anche a luglio 2011 per Margorabbia, Tresa, Bardello e Toce. Il prelievo dei sedimenti di tutti i fiumi, tranne che nel caso del Fiume Toce, è stato condotto con la pala meccanica da riva, raccogliendo almeno 10 sub-campioni nelle aree di sedimentazione dei fiumi. Il Toce è stato campionato in aree di deposizione del fiume con l'utilizzo di un'imbarcazione e con una Draga Ponar. Sono stati raccolti complessivamente 2 kg di materiale che è stato liofilizzato in laboratorio, setacciato sino a separare la frazione fine (argilla e limo) del sedimento (< 0,05 mm) che è stata sottoposta ad analisi. Al momento del campionamento è stato annotato il regime idrologico del fiume. Sul campione di sedimento liofilizzato e setacciato è stata condotta la determinazione del carbonio organico, avvenuta per ossidazione del sedimento secco mediante bicromato di potassio e acido solforico concentrato secondo il metodo Walkley Black (Jackson, 1958).

I risultati relativi al regime idrologico e al contenuto in carbonio organico sono riportati in tabella 4.1. Il regime osservato è stato prevalentemente quello di morbida in tutti i campionamenti dell'aprile 2011, di morbida/piena in quelli di luglio 2011 e di magra in quelli di ottobre 2011. I campionamenti sono così stati ripartiti nei diversi regimi idrologici di portate possibili.

Tab. 4.1. Regime idrologico e contenuto di carbonio organico (%) nei campioni di sedimento dei tributari (- = campionamento non previsto).

Fiumi	Aprile 2011	Luglio 2011	Ottobre 2011
Ticino immissario	morbida	-	magra\morbida
Margorabbia	magra\morbida	piena	magra
Tresa	morbida	piena	magra\morbida
Bardello	morbida	morbida\piena	magra
Boesio	morbida	-	magra
Toce	morbida	morbida\piena	magra
Ticino emissario	morbida	-	magra

Ticino immissario	0,6	-	0,4
Margorabbia	9,1	1,8	5,4
Tresa	3,2	0,8	4,2
Bardello	3,1	3,5	3,2
Boesio	3,9	-	7,8
Toce	4,2	1,3	1,5
Ticino emissario	6,6	-	6,7

Per quanto concerne il contenuto di carbonio organico, le percentuali maggiori sono state misurate nei sedimenti dei fiumi Boesio, Margorabbia e Ticino emissario; le minori nei fiumi Ticino immissario e Toce. I risultati confermano quanto già evidenziato tra il 2008 e il 2010 (CIPAIS, 2009, 2010, 2011), anche se il contenuto in carbonio organico in quest'anno di campionamento è molto variabile nelle tre campagne eseguite, in accordo anche con i differenti regimi idrologici osservati.

Misura delle concentrazioni di inquinanti organici

Il trattamento del sedimento dopo la setacciatura è stato identico a quello riportato nel Rapporto del 2008 (CIPAIS, 2009): estrazione mediante Soxhlet BÜCHI B-811 (Flawill, Svizzera), utilizzando il programma di estrazione a caldo. L'estratto è stato poi purificato con passaggio su una colonnina contenente circa 2 g di una fase composta da silice, allumina neutra e basica per la determinazione degli IPA, mentre su una colonnina impaccata con silice acida, silicato di potassio e Florisil® attivato per la determinazione di DDT, PCB e PBDE. Per la determinazione analitica si è seguita per gli IPA la metodica di analisi in GC-MS con acquisizione in SIM e per PCB, DDT e PBDE quella in GC-MS/MS

In figura 4.1 sono riportati i risultati relativi al pp'-DDT e agli altri metaboliti e isomeri. La scala di rappresentazione grafica utilizzata nella figura 4.1 è di 14 ng g⁻¹ per tutti i fiumi ad eccezione del Fiume Toce e del Fiume Ticino emissario, per i quali è stata utilizzata una scala di 40 ng g⁻¹, essendo queste concentrazioni più elevate di quelle degli altri fiumi considerati.

I valori riportati per tutti i fiumi, ad eccezione dei fiumi Toce e Ticino emissario, sono contenuti e in linea con quelli osservati sia nel periodo 2001-2010 (CIPAIS, 2007, 2009, 2010, 2011). Unica vera anomalia è rappresentata dal Fiume Margorabbia in cui la somma dei valori di DDT totale è da ricondurre principalmente alla presenza dell'isomero op'-DDD, come già verificatosi nel campionamento del luglio 2010. Non è possibile spiegare per ora il fenomeno osservato, in quanto in nessun altro campione, sia precedente che di altri fiumi, è stata mai osservata una tale singolarità. Si cercherà di approfondire questo aspetto nel 2012.

Considerando i valori di DDT totale normalizzati rispetto al contenuto di sostanza organica, i sedimenti dei tributari sono sempre inferiori a 0,2 ng mg⁻¹, ad eccezione di quelli del Ticino emissario che mediamente si collocano sui 0,3 ng mg⁻¹ e del Fiume Toce con un valore medio di 0,5 ng mg⁻¹; nel caso di quest'ultimo fiume i valori assoluti sono compresi, invece, tra 5 e 33 ng g⁻¹ con il valore massimo (come nel 2010) osservato nell'aprile 2011.

Se si ordinano in grafico (Fig. 4.2) le concentrazioni di DDT dei sedimenti raccolti nel Fiume Toce dall'inizio di questa indagine (2008) al 2011, è evidente come vi sia stato un periodo di 10 mesi (tra il luglio 2009 e l'aprile 2010) in cui le concentrazioni totali di DDT sono risultate molto elevate, seguite da un periodo tra luglio e ottobre 2010 in cui le concentrazioni erano più contenute per poi aumentare ancora al campionamento dell'aprile 2011. La conclusione è che per il Fiume Toce esiste, tuttora, una fonte attiva di contaminazione da DDT imputabile sia al dilavamento dei suoli contaminati esterni all'area Syndial che al trasporto di sedimenti contaminati da DDT presenti in aree di deposizione del Fiume Toce localizzate tra il Rio Marmazza e la sua foce.

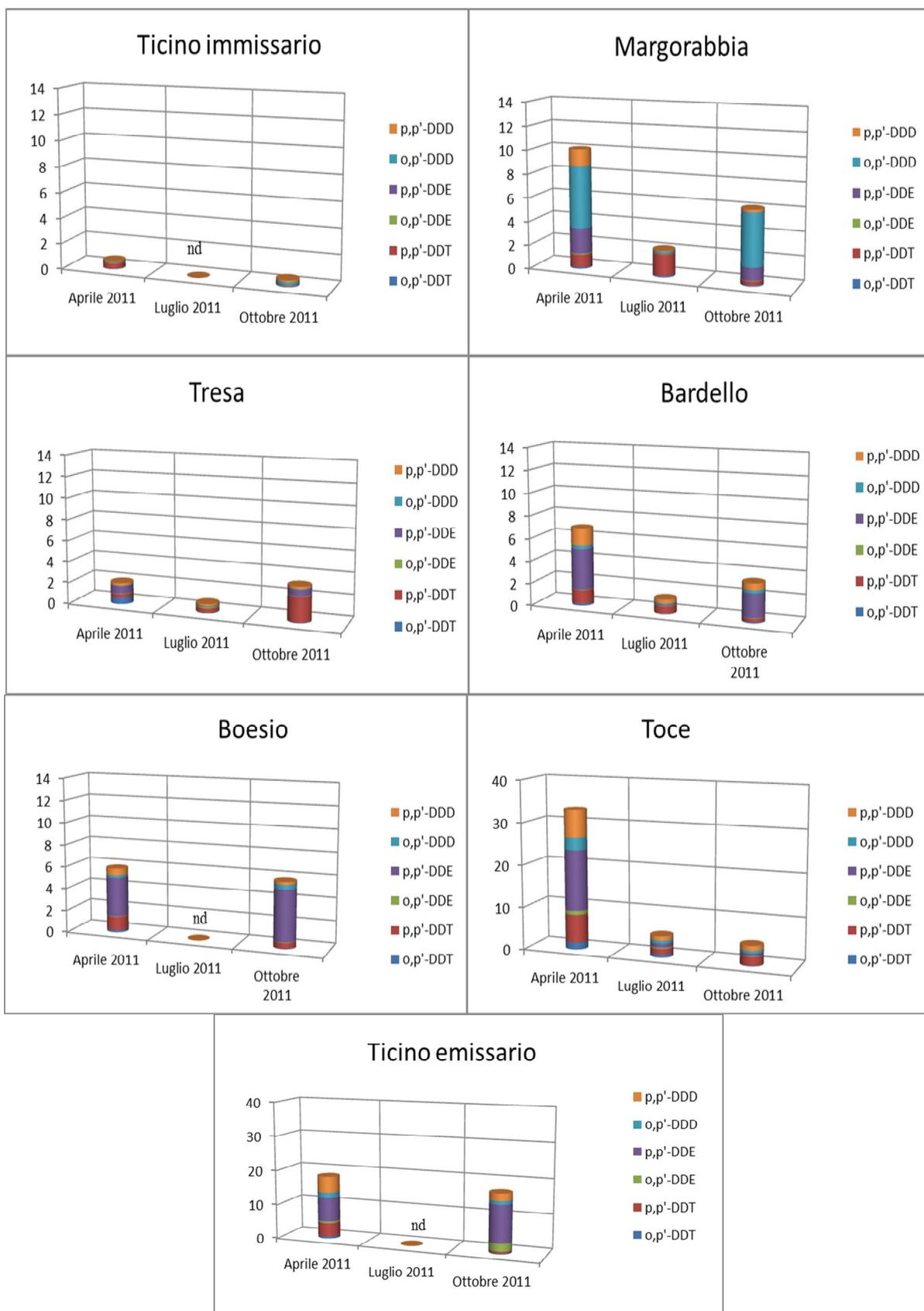


Fig. 4.1. Concentrazione di DDT e relativi isomeri e metaboliti (ng g^{-1} p.s.) nei sedimenti dei tributari del lago e nel Ticino emissario.

Tale affermazione è sostenuta anche dalla presenza significativa, in questi campioni, proprio del composto parentale, pp'-DDT e del suo isomero op'-DDT (Fig. 4.2), che in passato erano quasi del tutto scomparsi; la presenza di pp'-DDT è, infatti, evidente in tutti i campioni in cui il DDT totale è elevato, tra il 20% e il 69% del totale e si avvicina alla composizione media del formulato tecnico, in passato prodotto nel sito industriale. Il trasporto attivo di DDT dal Fiume Toce al Bacino di Pallanza potrebbe, inoltre, essere stato favorito anche dalle abbondanti precipitazioni che per tutto il 2009 hanno dilavato i suoli, senza che si siano verificati particolari eventi di piena; è stato perciò favorito il trasporto di DDT per solubilizzazione in acqua rispetto al trasporto per adsorbimento su particolato inquinato; tale andamento è confermato anche dalla portata media annuale del Toce che nel 2009 è stata particolarmente consistente (Fig. 4.3)

Inoltre, è evidente in tutti i campioni di sedimento raccolti nei vari tributari che si è assistito negli ultimi anni ad un crescente contributo degli isomeri op' rispetto a quelli pp', sia a livello di metaboliti (specialmente nel caso del DDD) che del composto parentale (DDT).

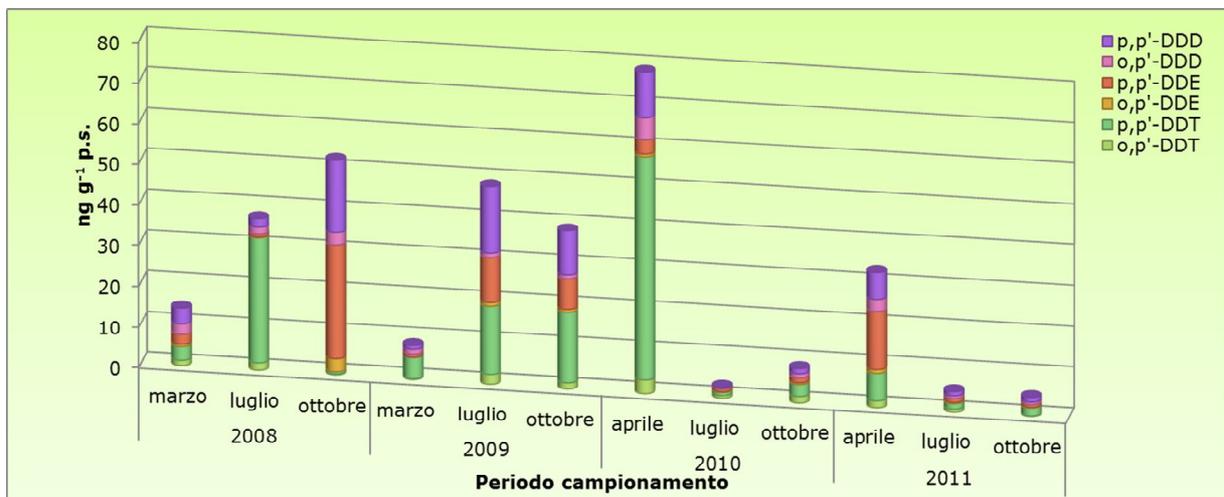


Fig. 4.2. Concentrazione di DDT e relativi isomeri e metaboliti (ng g⁻¹) nei sedimenti del Toce dal 2008 al 2011.

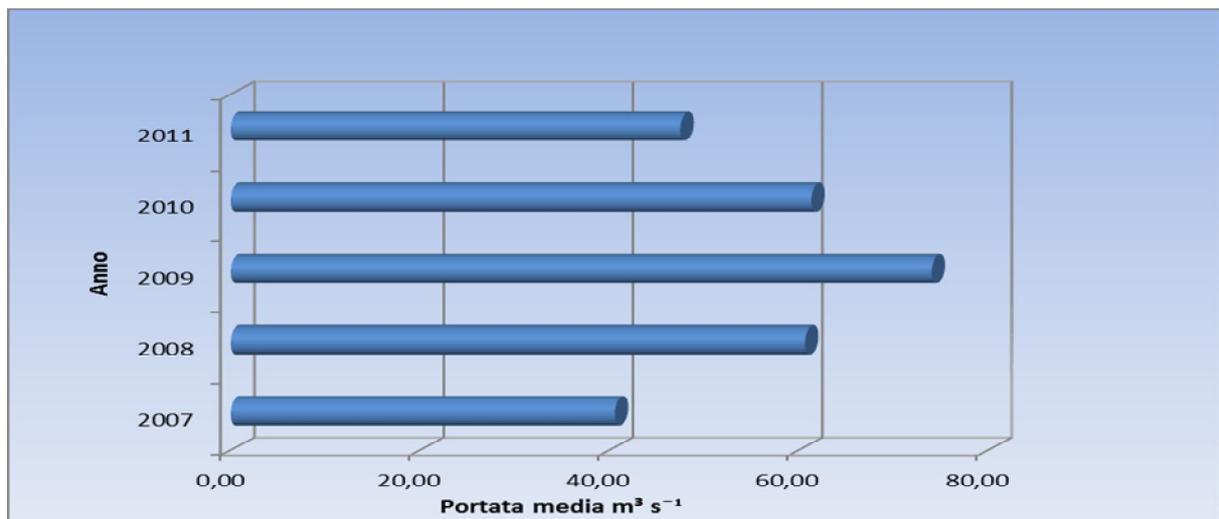


Fig. 4.3. Portata media annuale (m³ sec⁻¹) del Fiume Toce dal 2007 al 2011.

Come illustrato nel precedente rapporto (CIP AIS, 2011) la spiegazione di tale fenomeno è da ricercare nel diverso comportamento degli isomeri. Da dati di letteratura (Turci *et al.*, 2010) è noto che gli isomeri op' del DDT, DDD e DDE sono più solubili in acqua di quelli pp'. Essendo stato prevalente, negli ultimi anni, il trasporto del DDT in fase solubilizzata in acqua rispetto al trasporto per adsorbimento sul particolato (negli ultimi anni non si sono osservate piene significative del Fiume Toce) la conclusione è che sia stata favorita la lisciviazione dal suolo degli isomeri op' rispetto a quelli pp' che costituiscono tuttora la frazione prevalente presente nei suoli contaminati nell'area Syndial.

Nelle figure 4.4, 4.5 e 6 e nelle tabelle da 4.2 a 4.8 sono, invece, riportati i valori di PCB, PBDE e IPA per i diversi fiumi espressi sia rispetto al peso secco del campione che rispetto al contenuto di carbonio organico.

Per quanto concerne i PCB (Fig. 4.4), i fiumi Bardello, Boesio e Ticino emissario sono, come già evidenziato in passato (CIP AIS, 2007, 2009, 2010, 2011), i fiumi caratterizzati dalle maggiori concentrazioni, soprattutto nel campionamento di aprile 2011, mentre il Ticino immissario da quelle più contenute; queste differenze permangono anche dopo la normalizzazione rispetto al contenuto di carbonio organico, evidenziando la possibile presenza di fonti locali di contaminazione nei bacini di questi fiumi. Tutti i campioni raccolti nel mese di luglio e ottobre 2011 sono, invece, sostanzialmente più bassi di quelli osservati nell'aprile 2011, ad eccezione dei fiumi Tresa e Margorabbia.

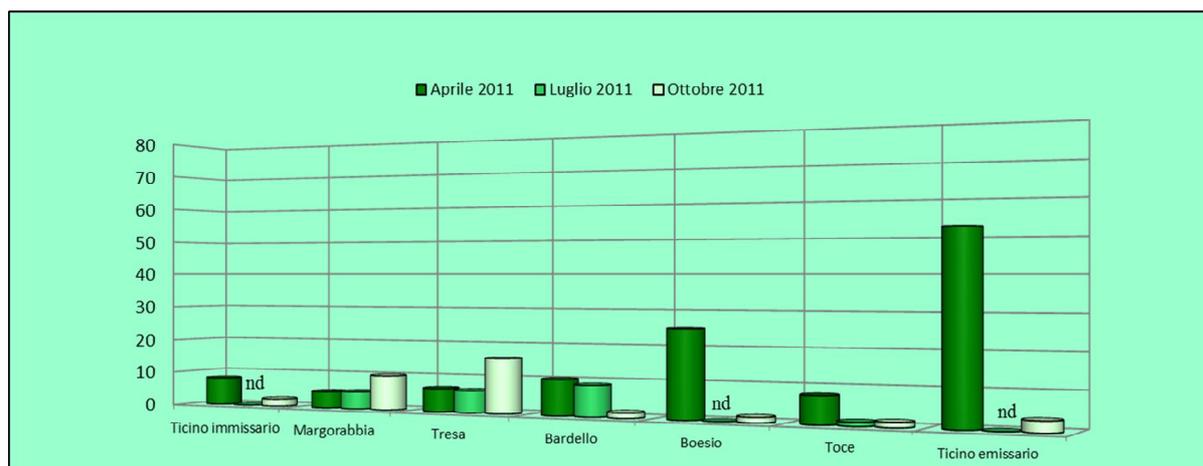


Fig. 4.4. Concentrazioni totali di PCB (ng g⁻¹ p.s.) nei campioni di sedimento dei tributari.

Le concentrazioni di PBDE (Fig. 4.5) sono mediamente più elevate di quelle osservate per i PCB e maggiori nei sedimenti dei fiumi Bardello e Boesio. In particolare, le massime concentrazioni osservate nel Fiume Bardello sono circa doppie rispetto a quelle osservate nell'anno precedente (CIP AIS, 2011). Come già pubblicato in Guzzella *et al.* (2008) e osservato nei campioni raccolti nel 2008-2010, questi due fiumi sono caratterizzati da una elevata contaminazione da BDE-209, il composto decabromurato principale componente della miscela tecnica Deca-BDE, la sola miscela commerciale ancora in uso in Europa. Il congenere BDE-209 rappresenta il 99% del totale dei PBDE misurati nei sedimenti.

Tali elevate concentrazioni andrebbero spiegate attraverso un'indagine territoriale sulle fonti locali di contaminazione esistenti nei bacini fluviali, al fine stabilirne le possibili cause. Tale indagine è stata proposta al CIP AIS nel Progetto relativo alle indagini 2013-2015. Principalmente, si suppone che la causa principale di tale contaminazione possa essere attribuibile a scarichi di tipo industriale, come a industrie che utilizzano materiale tessile

sintetico, materiale plastico o producano cavi elettrici o altri prodotti (es. poliuretano espanso) in cui questi additivi vengono utilizzati.

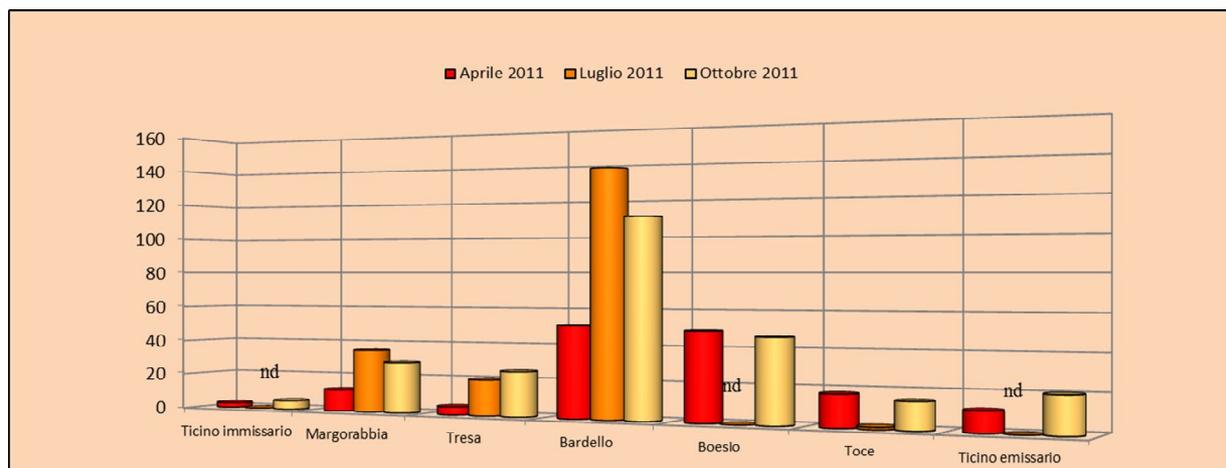


Fig. 4.5. Concentrazioni totali di PBDE (ng g⁻¹ p.s.) nei campioni di sedimento dei tributari.

In figura 4.6 sono riportate, infine, le concentrazioni totali di IPA nei sedimenti dei tributari. Le concentrazioni più elevate si osservano nei fiumi Tresa e nel Ticino emissario, come osservato nel 2008-2010 (CIPAIS, 2009, 2010, 2011). I risultati sono in accordo con quanto riscontrato nei sedimenti lacustri (CIPAIS, 2009) con massimi osservati nella carota 54, campionata di fronte all'immissione del Tresa e Margorabbia e nella carota 28, campionata in uscita dal Lago Maggiore.

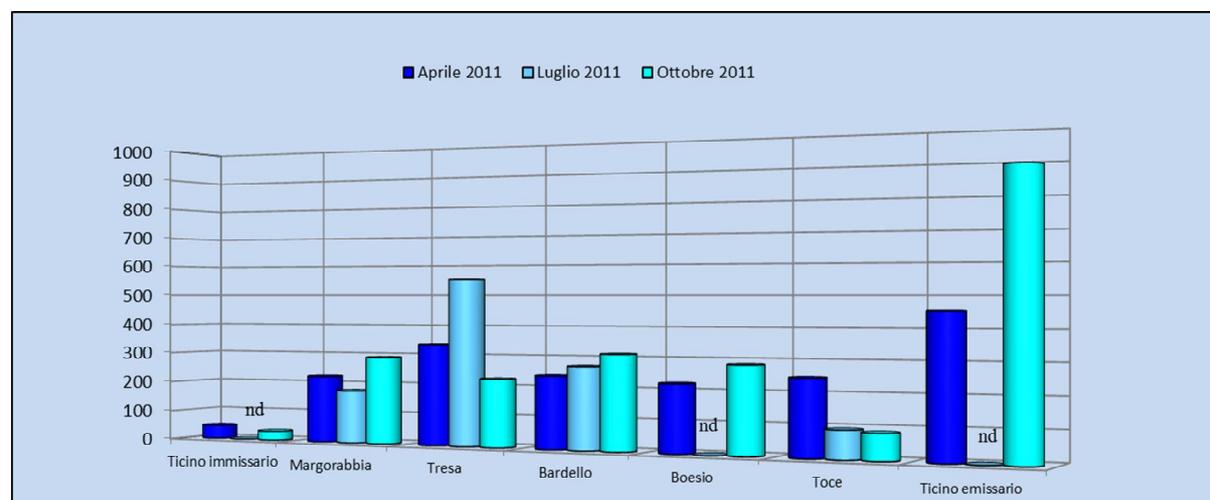


Fig. 4.6. Concentrazioni totali di IPA (ng g⁻¹ p.s.) nei campioni di sedimento dei tributari.

I composti prevalenti sono risultati essere il fluorantene, il pirene, il naftalene, il dibenzo-antarcene e il fenantrene, tutti composti di origine petrogenica, anche se per il fluorantene non si può escludere l'origine naturale nei sedimenti profondi.

Tab. 4.2. Concentrazioni di PCB, PBDE e IPA nei sedimenti del Ticino immissario (– = campionamento non previsto).

Ticino immissario	aprile 2011	luglio 2011	ottobre 2011	aprile 2011	luglio 2011	ottobre 2011
PCB	Concentrazioni riferite al peso secco di sedimento (ng g ⁻¹)			Concentrazioni normalizzate sul contenuto di carbonio organico (ng mg ⁻¹)		
PCB-18	< 0,10	-	< 0,10	<0,001	-	<0,001
PCB-28	0,36	-	0,11	0,060	-	0,027
PCB-31	0,32	-	0,20	0,053	-	0,050
PCB-52	0,64	-	< 0,10	0,107	-	<0,001
PCB-44	0,38	-	< 0,10	0,063	-	<0,001
PCB-101	1,09	-	0,21	0,182	-	0,052
PCB-149	0,55	-	0,20	0,092	-	0,050
PCB-118	0,23	-	< 0,10	0,038	-	<0,001
PCB-153	0,91	-	0,28	0,152	-	0,071
PCB-138	1,12	-	0,32	0,187	-	0,080
PCB-180	1,16	-	0,23	0,193	-	0,059
PCB-170	0,84	-	0,20	0,140	-	0,050
PCB-194	0,26	-	0,12	0,043	-	0,031
PCB-209	0,11	-	< 0,10	0,018	-	<0,001
PCB totale	7,97	-	1,87	1,327	-	0,470
PBDE	Concentrazioni riferite al peso secco di sedimento (ng g ⁻¹)			Concentrazioni normalizzate sul contenuto di carbonio organico (ng mg ⁻¹)		
BDE-28	< 0,10	-	< 0,10	<0,001	-	<0,001
BDE-47	1,14	-	< 0,10	0,190	-	<0,001
BDE-99	0,13	-	< 0,10	0,022	-	<0,001
BDE-100	< 0,10	-	< 0,10	<0,001	-	<0,001
BDE-153	< 0,10	-	0,13	<0,001	-	0,022
BDE-154	< 0,10	-	< 0,10	<0,001	-	<0,001
BDE-183	0,66	-	< 0,10	0,110	-	<0,001
BDE-209	0,46	-	4,40	0,077	-	0,733
PBDE totale	2,39	-	4,53	0,399	-	0,755
IPA	Concentrazioni riferite al peso secco di sedimento (ng g ⁻¹)			Concentrazioni normalizzate sul contenuto di carbonio organico (ng mg ⁻¹)		
Naftalene	1,51	-	< 0,10	0,252	-	<0,001
2-Metilnaftalene	< 0,10	-	< 0,10	<0,001	-	<0,001

Tab. 4.2. Continua.

1-Metilnaftalene	0,53	-	< 0,10	0,088	-	<0,001
Acenaftilene	1,82	-	< 0,10	0,304	-	<0,001
Acenaftene	0,72	-	0,20	0,120	-	0,050
Fluorene	0,76	-	< 0,10	0,127	-	<0,001
Fenantrene	0,36	-	0,74	0,060	-	0,184
Antracene	< 0,10	-	0,54	<0,001	-	0,135
Fluorantene	< 0,10	-	1,57	<0,001	-	0,392
Pirene	1,27	-	2,54	0,212	-	0,636
Benzo[<i>a</i>]antracene	5,68	-	< 0,10	0,947	-	<0,001
Crisene	< 0,10	-	< 0,10	<0,001	-	<0,001
Benzo[<i>b</i>]fluorantene	4,90	-	7,09	0,817	-	1,773
Benzo[<i>k+j</i>]fluorantene	1,74	-	< 0,10	0,290	-	<0,001
Benzo[<i>e</i>]pirene	< 0,10	-	< 0,10	<0,001	-	<0,001
Benzo[<i>a</i>]pirene	8,70	-	3,67	1,450	-	0,918
Perilene	2,84	-	< 0,10	0,473	-	<0,001
Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pirene	< 0,10	-	13,83	<0,001	-	3,458
Dibenzo[<i>a,h</i>]antracene	5,74	-	< 0,10	0,957	-	<0,001
Benzo[<i>ghi</i>]perilene	10,04	-	< 0,10	1,673	-	<0,001
IPA totale	46,62	-	30,18	7,769	-	7,544

Tab. 4.3. Concentrazioni di PCB, PBDE e IPA nei sedimenti del Fiume Margorabbia.

Margorabbia	aprile 2011	luglio 2011	ottobre 2011	aprile 2011	luglio 2011	ottobre 2011
PCB	Concentrazioni riferite al peso secco di sedimento (ng g ⁻¹)			Concentrazioni normalizzate sul contenuto di carbonio organico (ng mg ⁻¹)		
PCB-18	0,26	< 0,10	0,57	0,003	<0,001	0,011
PCB-28	0,30	< 0,10	0,59	0,003	<0,001	0,011
PCB-31	0,18	< 0,10	0,93	0,002	<0,001	0,017
PCB-52	0,17	< 0,10	< 0,10	0,002	<0,001	<0,001
PCB-44	0,18	0,18	0,25	0,002	0,010	0,005
PCB-101	0,26	0,28	0,81	0,003	0,016	0,015
PCB-149	0,38	0,52	0,77	0,004	0,029	0,014
PCB-118	< 0,10	0,36	0,43	<0,001	0,020	0,008
PCB-153	0,52	0,64	1,25	0,006	0,036	0,023
PCB-138	0,98	0,68	1,44	0,011	0,038	0,027
PCB-180	0,82	1,12	0,92	0,009	0,062	0,017
PCB-170	0,38	0,40	0,73	0,004	0,022	0,014
PCB-194	0,17	0,51	0,65	0,002	0,028	0,012
PCB-209	0,12	0,10	0,59	0,001	0,006	0,011
PCB totale	4,71	4,78	9,94	0,052	0,266	0,184

Tab. 4.3. Continua.

PBDE	Concentrazioni riferite al peso secco di sedimento (ng g ⁻¹)			Concentrazioni normalizzate sul contenuto di carbonio organico (ng mg ⁻¹)		
BDE-28	< 0,10	< 0,10	0,35	<0,001	<0,001	0,006
BDE-47	1,78	< 0,10	0,40	0,020	<0,001	0,007
BDE-99	0,19	< 0,10	< 0,10	0,002	<0,001	<0,001
BDE-100	1,38	0,24	< 0,10	0,015	0,013	<0,001
BDE-153	0,16	< 0,10	0,98	0,002	<0,001	0,018
BDE-154	0,14	0,16	< 0,10	0,002	0,009	<0,001
BDE-183	1,30	< 0,10	3,72	0,014	<0,001	0,069
BDE-209	7,18	34,85	22,82	0,079	1,936	0,423
PBDE totale	12,13	35,25	28,27	0,133	1,958	0,524

IPA	Concentrazioni riferite al peso secco di sedimento (ng g ⁻¹)			Concentrazioni normalizzate sul contenuto di carbonio organico (ng mg ⁻¹)		
Naftalene	< 0,10	< 0,10	15,66	<0,001	<0,001	0,290
2-Metilnaftalene	< 0,10	< 0,10	1,05	<0,001	<0,001	0,019
1-Metilnaftalene	< 0,10	0,94	0,54	<0,001	0,052	0,010
Acenaftilene	< 0,10	1,56	0,13	<0,001	0,087	0,002
Acenaftene	1,44	< 0,10	0,50	0,016	<0,001	0,009
Fluorene	2,02	< 0,10	< 0,10	0,022	<0,001	<0,001
Fenantrene	23,34	8,36	12,70	0,256	0,464	0,235
Antracene	< 0,10	< 0,10	2,46	<0,001	<0,001	0,046
Fluorantene	25,60	12,84	20,33	0,281	0,713	0,377
Pirene	17,24	17,42	19,68	0,189	0,968	0,364
Benzo[a]antracene	11,06	6,80	0,29	0,122	0,378	0,005
Crisene	17,10	8,50	4,91	0,188	0,472	0,091
Benzo[b]fluorantene	27,74	18,60	25,82	0,305	1,033	0,478
Benzo[k+j]fluorantene	7,60	7,42	20,39	0,084	0,412	0,378
Benzo[e]pirene	< 0,10	< 0,10	< 0,10	<0,001	<0,001	<0,001
Benzo[a]pirene	18,40	34,36	16,14	0,202	1,909	0,299
Perilene	12,52	14,22	19,18	0,138	0,790	0,355
Indeno[1,2,3-cd]pirene	5,58	32,74	29,72	0,061	1,819	0,550
Dibenzo[a,h]antracene	38,20	3,42	46,52	0,420	0,190	0,861
Benzo[ghi]perilene	15,84	9,28	53,77	0,174	0,516	0,996
IPA totale	223,68	176,46	289,80	2,458	9,803	5,367

Tab. 4.4. Concentrazioni di PCB, PBDE e IPA nei sedimenti del Fiume Tresa.

Tresa	aprile 2011	luglio 2011	ottobre 2011	aprile 2011	luglio 2011	ottobre 2011	
PCB	Concentrazioni riferite al peso secco di sedimento (ng g ⁻¹)			Concentrazioni normalizzate sul contenuto di carbonio organico (ng mg ⁻¹)			
	PCB-18	0,20	< 0,10	0,89	0,006	<0,001	0,021
	PCB-28	0,28	< 0,10	1,18	0,009	<0,001	0,028
	PCB-31	0,24	0,32	1,52	0,008	0,040	0,036
	PCB-52	0,30	0,28	1,63	0,009	0,035	0,039
	PCB-44	0,24	0,34	1,01	0,008	0,043	0,024
	PCB-101	1,14	0,54	1,13	0,036	0,068	0,027
	PCB-149	0,84	0,54	1,46	0,026	0,068	0,035
	PCB-118	0,15	0,60	1,81	0,005	0,075	0,043
	PCB-153	0,70	0,68	1,64	0,022	0,085	0,039
	PCB-138	1,18	0,92	0,43	0,037	0,115	0,010
	PCB-180	0,74	0,86	1,22	0,023	0,108	0,029
	PCB-170	0,44	0,48	1,23	0,014	0,060	0,029
	PCB-194	0,13	0,39	0,54	0,004	0,049	0,013
	PCB-209	0,10	0,26	< 0,10	0,003	0,033	<0,001
	PCB totale	6,68	6,21	15,69	0,209	0,777	0,374
PBDE	Concentrazioni riferite al peso secco di sedimento (ng g ⁻¹)			Concentrazioni normalizzate sul contenuto di carbonio organico (ng mg ⁻¹)			
	BDE-28	< 0,10	< 0,10	< 0,10	<0,001	<0,001	<0,001
	BDE-47	0,44	< 0,10	< 0,10	0,014	<0,001	<0,001
	BDE-99	< 0,10	0,13	0,92	<0,001	0,016	0,022
	BDE-100	0,20	0,13	< 0,10	0,006	0,016	<0,001
	BDE-153	0,32	0,42	0,38	0,010	0,053	0,009
	BDE-154	0,30	< 0,10	0,51	0,009	<0,001	0,012
	BDE-183	< 0,10	< 0,10	0,66	<0,001	<0,001	0,016
	BDE-209	3,06	19,08	22,26	0,096	2,385	0,530
	PBDE totale	4,32	19,76	24,74	0,135	2,470	0,589
IPA	Concentrazioni riferite al peso secco di sedimento (ng g ⁻¹)			Concentrazioni normalizzate sul contenuto di carbonio organico (ng mg ⁻¹)			
	Naftalene	1,74	21,24	0,71	0,054	2,655	0,017
	2-Metilnaftalene	< 0,10	< 0,10	0,32	<0,001	<0,001	0,008
	1-Metilnaftalene	2,18	3,86	< 0,10	0,068	0,483	<0,001

Tab. 4.4. Continua.

Acenaftilene	3,28	10,66	0,81	0,103	1,333	0,019
Acenaftene	0,54	3,38	0,60	0,017	0,423	0,014
Fluorene	2,48	2,02	< 0,10	0,078	0,253	<0,001
Fenantrene	27,30	24,40	11,32	0,853	3,050	0,270
Antracene	< 0,10	< 0,10	4,55	<0,001	<0,001	0,108
Fluorantene	28,80	4,18	26,74	0,900	0,523	0,637
Pirene	10,18	9,28	26,21	0,318	1,160	0,624
Benzo[<i>a</i>]antracene	17,16	3,98	5,76	0,536	0,498	0,137
Crisene	18,42	12,92	7,93	0,576	1,615	0,189
Benzo[<i>b</i>]fluorantene	29,24	18,04	25,43	0,914	2,255	0,605
Benzo[<i>k+j</i>]fluorantene	15,10	38,52	12,93	0,472	4,815	0,308
Benzo[<i>e</i>]pirene	< 0,10	< 0,10	< 0,10	<0,001	<0,001	<0,001
Benzo[<i>a</i>]pirene	37,32	47,86	15,62	1,166	5,983	0,372
Perilene	39,24	92,36	16,99	1,226	11,545	0,405
Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pirene	4,75	53,18	32,88	0,149	6,648	0,783
Dibenzo[<i>a,h</i>]antracene	45,20	15,94	36,08	1,413	1,993	0,859
Benzo[<i>ghi</i>]perilene	53,10	191,52	< 0,10	1,659	23,940	<0,001
IPA totale	336,03	553,34	224,89	10,50	69,17	5,35

Tab. 4.5. Concentrazioni di PCB, PBDE e IPA nei sedimenti del Fiume Bardello.

Bardello	aprile 2011	luglio 2011	ottobre 2011	aprile 2011	luglio 2011	ottobre 2011
PCB	Concentrazioni riferite al peso secco di sedimento (ng g ⁻¹)			Concentrazioni normalizzate sul contenuto di carbonio organico (ng mg ⁻¹)		
PCB-18	0,42	0,54	< 0,10	0,014	0,015	<0,001
PCB-28	1,06	0,88	0,20	0,034	0,025	0,006
PCB-31	1,46	0,56	0,34	0,047	0,016	0,011
PCB-52	1,12	0,40	< 0,10	0,036	0,011	<0,001
PCB-44	0,42	0,32	< 0,10	0,014	0,009	<0,001
PCB-101	1,36	0,68	< 0,10	0,044	0,019	<0,001
PCB-149	0,70	0,56	< 0,10	0,023	0,016	<0,001
PCB-118	0,31	0,94	< 0,10	0,010	0,027	<0,001
PCB-153	0,70	0,86	0,23	0,023	0,025	0,007
PCB-138	1,20	1,20	< 0,10	0,039	0,034	<0,001
PCB-180	0,68	0,78	< 0,10	0,022	0,022	<0,001
PCB-170	0,42	0,46	< 0,10	0,014	0,013	<0,001
PCB-194	0,19	0,40	0,20	0,006	0,011	0,006
PCB-209	0,14	0,24	< 0,10	0,004	0,007	<0,001
PCB totale	10,17	8,82	0,98	0,328	0,252	0,031

Tab. 4.5. Continua.

PBDE	Concentrazioni riferite al peso secco di sedimento (ng g ⁻¹)			Concentrazioni normalizzate sul contenuto di carbonio organico (ng mg ⁻¹)		
BDE-28	< 0,10	< 0,10	0,72	<0,001	<0,001	0,022
BDE-47	3,10	0,92	0,71	0,100	0,026	0,022
BDE-99	0,56	0,34	1,39	0,018	0,010	0,043
BDE-100	0,30	0,74	0,94	0,010	0,021	0,029
BDE-153	0,22	0,20	< 0,10	0,007	0,006	<0,001
BDE-154	0,40	< 0,10	0,70	0,013	<0,001	0,022
BDE-183	0,66	1,32	0,81	0,021	0,038	0,025
BDE-209	45,90	133,50	105,30	1,481	3,814	3,291
PBDE totale	51,14	137,02	110,57	1,650	3,915	3,455

IPA	Concentrazioni riferite al peso secco di sedimento (ng g ⁻¹)			Concentrazioni normalizzate sul contenuto di carbonio organico (ng mg ⁻¹)		
Naftalene	8,72	< 0,10	2,88	0,281	<0,001	0,090
2-Metilnaftalene	< 0,10	< 0,10	2,24	<0,001	<0,001	0,070
1-Metilnaftalene	0,50	0,32	1,48	0,016	0,009	0,046
Acenaftilene	1,48	0,11	1,25	0,048	0,003	0,039
Acenaftene	2,38	< 0,10	0,19	0,077	<0,001	0,006
Fluorene	2,02	< 0,10	< 0,10	0,065	<0,001	<0,001
Fenantrene	21,82	3,56	10,15	0,704	0,102	0,317
Antracene	< 0,10	< 0,10	1,89	<0,001	<0,001	0,059
Fluorantene	27,52	17,34	20,36	0,888	0,495	0,636
Pirene	21,14	13,80	19,05	0,682	0,394	0,595
Benzo[a]antracene	13,84	17,68	7,30	0,446	0,505	0,228
Crisene	10,22	14,96	13,69	0,330	0,427	0,428
Benzo[b]fluorantene	5,62	32,52	38,95	0,181	0,929	1,217
Benzo[k+j]fluorantene	16,46	19,48	14,59	0,531	0,557	0,456
Benzo[e]pirene	< 0,10	< 0,10	< 0,10	<0,001	<0,001	<0,001
Benzo[a]pirene	22,80	42,38	25,65	0,735	1,211	0,802
Perilene	17,52	30,12	30,87	0,565	0,861	0,965
Indeno[1,2,3-cd]pirene	16,22	28,12	33,79	0,523	0,803	1,056
Dibenzo[a,h]antracene	36,04	29,26	56,04	1,163	0,836	1,751
Benzo[ghi]perilene	14,86	21,34	30,83	0,479	0,610	0,963
IPA totale	239,16	270,99	311,21	7,715	7,743	9,725

Tab. 4.6. Concentrazioni di PCB, PBDE e IPA nei sedimenti del Fiume Boesio (– = campionamento non previsto).

Boesio	aprile 2011	luglio 2011	ottobre 2011	aprile 2011	luglio 2011	ottobre 2011	
PCB	Concentrazioni riferite al peso secco di sedimento (ng g ⁻¹)			Concentrazioni normalizzate sul contenuto di carbonio organico (ng mg ⁻¹)			
	PCB-18	0,70	-	< 0,10	0,018	-	<0,001
	PCB-28	2,26	-	0,21	0,058	-	0,003
	PCB-31	2,48	-	0,44	0,064	-	0,006
	PCB-52	2,12	-	< 0,10	0,054	-	<0,001
	PCB-44	0,78	-	0,20	0,020	-	0,003
	PCB-101	2,00	-	< 0,10	0,051	-	<0,001
	PCB-149	1,44	-	< 0,10	0,037	-	<0,001
	PCB-118	1,44	-	< 0,10	0,037	-	<0,001
	PCB-153	3,44	-	< 0,10	0,088	-	<0,001
	PCB-138	4,46	-	< 0,10	0,114	-	<0,001
	PCB-180	2,20	-	< 0,10	0,056	-	<0,001
	PCB-170	1,16	-	< 0,10	0,030	-	<0,001
	PCB-194	0,42	-	0,10	0,011	-	0,001
	PCB-209	0,20	-	0,10	0,005	-	0,001
PCB totale	25,10	-	1,04	0,644	-	0,013	
PBDE	Concentrazioni riferite al peso secco di sedimento (ng g ⁻¹)			Concentrazioni normalizzate sul contenuto di carbonio organico (ng mg ⁻¹)			
	BDE-28	< 0,10	-	< 0,10	<0,001	-	<0,001
	BDE-47	1,64	-	< 0,10	0,042	-	<0,001
	BDE-99	0,82	-	< 0,10	0,021	-	<0,001
	BDE-100	1,48	-	< 0,10	0,038	-	<0,001
	BDE-153	0,13	-	3,74	0,003	-	0,048
	BDE-154	0,26	-	0,59	0,007	-	0,008
	BDE-183	2,06	-	0,67	0,053	-	0,009
	BDE-209	42,82	-	41,30	1,098	-	0,529
	PBDE totale	49,21	-	46,29	1,262	-	0,593
IPA	Concentrazioni riferite al peso secco di sedimento (ng g ⁻¹)			Concentrazioni normalizzate sul contenuto di carbonio organico (ng mg ⁻¹)			
	Naftalene	< 0,10	-	2,71	<0,001	-	0,035
2-Metilnaftalene	< 0,10	-	3,59	<0,001	-	0,046	

Tab. 4.6. Continua.

1-Metilnaftalene	< 0,10	-	1,69	<0,001	-	0,022
Acenaftilene	< 0,10	-	1,15	<0,001	-	0,015
Acenaftene	0,22	-	0,70	0,006	-	0,009
Fluorene	0,94	-	< 0,10	0,024	-	<0,001
Fenantrene	27,98	-	10,74	0,717	-	0,138
Antracene	0,84	-	1,47	0,022	-	0,019
Fluorantene	21,56	-	20,01	0,553	-	0,257
Pirene	17,02	-	23,88	0,436	-	0,306
Benzo[<i>a</i>]antracene	9,86	-	5,61	0,253	-	0,072
Crisene	22,96	-	1,74	0,589	-	0,022
Benzo[<i>b</i>]fluorantene	2,14	-	34,25	0,055	-	0,439
Benzo[<i>k+j</i>]fluorantene	18,08	-	15,99	0,464	-	0,205
Benzo[<i>e</i>]pirene	< 0,10	-	< 0,10	<0,001	-	<0,001
Benzo[<i>a</i>]pirene	0,88	-	23,85	0,023	-	0,306
Perilene	1,88	-	14,34	0,048	-	0,184
Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pirene	17,02	-	38,78	0,436	-	0,497
Dibenzo[<i>a,h</i>]antracene	35,00	-	52,19	0,897	-	0,669
Benzo[<i>ghi</i>]perilene	45,46	-	31,57	1,166	-	0,405
IPA totale	221,84	-	284,27	5,688	-	3,644

Tab. 4.7. Concentrazioni di PCB, PBDE e IPA nei sedimenti del Fiume Toce.

Toce	aprile 2011	luglio 2011	ottobre 2011	aprile 2011	luglio 2011	ottobre 2011
PCB	Concentrazioni riferite al peso secco di sedimento (ng g ⁻¹)			Concentrazioni normalizzate sul contenuto di carbonio organico (ng mg ⁻¹)		
PCB-18	0,13	< 0,10	0,17	0,003	<0,001	0,011
PCB-28	0,28	< 0,10	0,29	0,007	<0,001	0,020
PCB-31	0,24	< 0,10	< 0,10	0,006	<0,001	<0,001
PCB-52	< 0,10	0,28	< 0,10	<0,001	0,022	<0,001
PCB-44	< 0,10	< 0,10	< 0,10	<0,001	<0,001	<0,001
PCB-101	1,26	0,11	0,10	0,030	0,008	0,007
PCB-149	1,06	< 0,10	< 0,10	0,025	<0,001	<0,001
PCB-118	0,10	0,14	< 0,10	0,002	0,010	<0,001
PCB-153	1,14	< 0,10	0,15	0,027	<0,001	0,010
PCB-138	1,60	< 0,10	0,18	0,038	<0,001	0,012
PCB-180	0,98	0,10	0,14	0,023	0,008	0,009
PCB-170	0,66	< 0,10	< 0,10	0,016	<0,001	<0,001
PCB-194	0,19	< 0,10	< 0,10	0,004	<0,001	<0,001
PCB-209	< 0,10	< 0,10	< 0,10	<0,001	<0,001	<0,001
PCB totale	7,64	0,62	1,04	0,182	0,048	0,069

Tab. 4.7. Continua.

PBDE	Concentrazioni riferite al peso secco di sedimento (ng g ⁻¹)			Concentrazioni normalizzate sul contenuto di carbonio organico (ng mg ⁻¹)		
BDE-28	< 0,10	< 0,10	< 0,10	<0,001	<0,001	<0,001
BDE-47	0,46	< 0,10	< 0,10	0,011	<0,001	<0,001
BDE-99	< 0,10	0,11	< 0,10	<0,001	0,009	<0,001
BDE-100	0,78	0,14	< 0,10	0,019	0,011	<0,001
BDE-153	< 0,10	< 0,10	< 0,10	<0,001	<0,001	<0,001
BDE-154	0,24	< 0,10	< 0,10	0,006	<0,001	<0,001
BDE-183	1,76	0,82	< 0,10	0,042	0,063	<0,001
BDE-209	14,20	< 0,10	14,50	0,338	<0,001	0,967
PBDE totale	17,44	1,07	14,50	0,415	0,082	0,967

IPA	Concentrazioni riferite al peso secco di sedimento (ng g ⁻¹)			Concentrazioni normalizzate sul contenuto di carbonio organico (ng mg ⁻¹)		
Naftalene	3,32	< 0,10	1,96	0,079	<0,001	0,131
2-Metilnaftalene	< 0,10	< 0,10	2,26	<0,001	<0,001	0,151
1-Metilnaftalene	2,18	1,40	1,57	0,052	0,108	0,105
Acenaftilene	1,72	4,68	0,44	0,041	0,360	0,029
Acenaftene	6,00	0,86	0,13	0,143	0,066	0,009
Fluorene	2,32	0,71	0,68	0,055	0,054	0,045
Fenantrene	17,42	17,65	7,63	0,415	1,358	0,508
Antracene	< 0,10	< 0,10	17,98	<0,001	<0,001	1,198
Fluorantene	16,78	10,51	14,71	0,400	0,808	0,981
Pirene	20,00	7,91	14,74	0,476	0,609	0,983
Benzo[a]antracene	12,94	4,62	3,84	0,308	0,356	0,256
Crisene	16,12	5,78	8,07	0,384	0,445	0,538
Benzo[b]fluorantene	23,70	5,28	5,45	0,564	0,406	0,363
Benzo[k+j]fluorantene	41,06	3,13	< 0,10	0,978	0,241	<0,001
Benzo[e]pirene	< 0,10	< 0,10	< 0,10	<0,001	<0,001	<0,001
Benzo[a]pirene	12,20	3,02	< 0,10	0,290	0,232	<0,001
Perilene	13,04	1,58	< 0,10	0,310	0,122	<0,001
Indeno[1,2,3-cd]pirene	13,17	< 0,10	< 0,10	0,314	<0,001	<0,001
Dibenzo[a,h]antracene	36,68	2,48	4,47	0,873	0,191	0,298
Benzo[ghi]perilene	8,68	21,94	< 0,10	0,207	1,688	<0,001
IPA totale	247,33	91,55	83,93	5,889	7,043	5,595

Tab. 4.8. Concentrazioni di PCB, PBDE e IPA nei sedimenti del Ticino emissario (- = campionamento non previsto).

Ticino emissario	aprile 2011	luglio 2011	ottobre 2011	aprile 2011	luglio 2011	ottobre 2011	
PCB	Concentrazioni riferite al peso secco di sedimento (ng g ⁻¹)			Concentrazioni normalizzate sul contenuto di carbonio organico (ng mg ⁻¹)			
	PCB-18	0,11	-	0,20	0,002	-	0,003
	PCB-28	0,16	-	0,37	0,002	-	0,005
	PCB-31	0,14	-	0,67	0,002	-	0,010
	PCB-52	3,12	-	< 0,10	0,047	-	<0,001
	PCB-44	1,08	-	< 0,10	0,016	-	<0,001
	PCB-101	5,14	-	< 0,10	0,078	-	<0,001
	PCB-149	6,90	-	< 0,10	0,105	-	<0,001
	PCB-118	8,83	-	< 0,10	0,134	-	<0,001
	PCB-153	8,47	-	0,20	0,128	-	0,003
	PCB-138	10,44	-	0,33	0,158	-	0,005
	PCB-180	4,14	-	0,25	0,063	-	0,004
	PCB-170	2,86	-	0,39	0,043	-	0,006
	PCB-194	0,98	-	0,21	0,015	-	0,003
	PCB-209	0,20	-	0,20	0,003	-	0,003
PCB totale	52,58	-	2,82	0,797	-	0,042	
PBDE	Concentrazioni riferite al peso secco di sedimento (ng g ⁻¹)			Concentrazioni normalizzate sul contenuto di carbonio organico (ng mg ⁻¹)			
	BDE-28	< 0,10	-	0,13	<0,001	-	0,002
	BDE-47	2,78	-	< 0,10	0,042	-	<0,001
	BDE-99	0,40	-	< 0,10	0,006	-	<0,001
	BDE-100	0,48	-	< 0,10	0,007	-	<0,001
	BDE-153	< 0,10	-	< 0,10	<0,001	-	<0,001
	BDE-154	0,11	-	< 0,10	0,002	-	<0,001
	BDE-183	0,60	-	0,53	0,009	-	0,008
	BDE-209	6,72	-	19,32	0,102	-	0,288
	PBDE totale	11,09	-	19,98	0,168	-	0,298

IPA	Concentrazioni riferite al peso secco di sedimento (ng g ⁻¹)			Concentrazioni normalizzate sul contenuto di carbonio organico (ng mg ⁻¹)		
Naftalene	13,26	-	3,42	0,201	-	0,051
2-Metilnaftalene	1,36	-	1,96	0,021	-	0,029
1-Metilnaftalene	2,14	-	0,84	0,032	-	0,013
Acenaftilene	1,26	-	3,11	0,019	-	0,046
Acenaftene	3,48	-	1,60	0,053	-	0,024
Fluorene	2,68	-	5,41	0,041	-	0,081
Fenantrene	11,30	-	59,19	0,171	-	0,883
Antracene	0,70	-	3,58	0,011	-	0,053
Fluorantene	23,74	-	100,35	0,360	-	1,498
Pirene	25,24	-	90,58	0,382	-	1,352
Benzo[a]antracene	19,72	-	20,04	0,299	-	0,299
Crisene	24,16	-	54,95	0,366	-	0,820
Benzo[b]fluorantene	36,72	-	74,97	0,556	-	1,119
Benzo[k+j]fluorantene	32,92	-	34,49	0,499	-	0,515
Benzo[e]pirene	< 0,10	-	< 0,10	<0,001	-	<0,001
Benzo[a]pirene	32,16	-	43,62	0,487	-	0,651
Perilene	29,96	-	18,89	0,454	-	0,282
Indeno[1,2,3-cd]pirene	42,28	-	67,28	0,641	-	1,004
Dibenzo[a,h]antracene	135,62	-	181,06	2,055	-	2,702
Benzo[ghi]perilene	16,50	-	121,19	0,250	-	1,809
IPA totale	455,20	-	886,55	6,897	-	13,232

Per valutare la qualità dei sedimenti in ecosistemi d'acqua dolce e marina, negli Stati Uniti sono stati applicati valori guida (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).

Questi studiosi 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. Per lo studio qui in discussione, i valori di PEC vengono superati soltanto per il Fiume Toce da op'+pp' DDD, op'+pp' DDE, op'+pp' DDT. Altri ricercatori (Long *et al.*, 2006) propongono, inoltre, l'applicazione della media dei quozienti PEC, ottenuti per più sostanze, allo scopo di definire la tossicità di miscele di contaminanti contenute 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-PEC > 0,5 il rischio di tossicità diventa elevato.

Il valore di PEC-Q (Quoziente di PEC) per questo gruppo di composti organici non supera la soglia di 0,1 con alcune differenze: per il Fiume Toce esso si attesta mediamente su un valore di 0,04 e per il Ticino emissario su un valore di 0,06. Le concentrazioni osservate nel Toce e nel Ticino emissario sono, quindi, da considerarsi, relativamente a questi composti, debolmente tossiche per il macrobenthos acquatico.

Misura delle concentrazioni di mercurio e di altri elementi in traccia

*Davide A.L. Vignati, Luca Ghislanzoni, Laura Marziali, Gianni Tartari, CNR-IRSA, Brugherio (MB)
Benedetta Ponti, Roberta Bettinetti, Università degli Studi dell'Insubria, Como/Varese*

Le determinazioni del mercurio e degli altri elementi in traccia (As, Cd, Cu, Ni, Pb) sono state effettuate sui medesimi campioni prelevati per l'analisi dei microinquinanti organici. La misura del mercurio è stata eseguita direttamente su aliquote di campioni solidi (precedentemente liofilizzati e omogeneizzati manualmente o tramite micromulino a biglie), utilizzando lo strumento AMA254 (*Automated Mercury Analyzer*, FKV, Bergamo). Per la determinazione di As, Cd, Cu, Ni e Pb, aliquote dei medesimi campioni sono state digerite con una miscela di 6 mL di HNO₃ concentrato ad elevata purezza + 2 mL di acqua ultrapura in crogioli di Teflon e mineralizzate in un forno a microonde (Preekem EU Excel 2000). Al termine della mineralizzazione, le soluzioni sono state diluite a 50 mL con acqua ultrapura e conservate al buio a 4 °C fino al momento dell'analisi. As, Cd, Cu, Ni e Pb sono stati quantificati tramite spettroscopia di assorbimento atomico con fornetto di grafite (GFAAS, Perkin Elmer, AA600). Il recupero per As, Cd, Cu, Ni e Pb è stato calcolato, utilizzando il materiale di riferimento S7 ed è risultato compreso tra l'80 e il 110% per tutti gli elementi analizzati. Per il mercurio sono stati impiegati anche i materiali certificati GBW07305 del *National Standard Centre of China* e BCR 280 del Bureau Communautaire de Référence. I valori ottenuti si sono attestati nell'intervallo 100 – 105% dei livelli certificati per GBW07305 e BCR280 e intorno al 120% per S7.

Il confronto tra le concentrazioni misurate nei sedimenti del Ticino immissario e del Ticino emissario in marzo e ottobre 2011 (Tab. 4.9) indica la presenza di fonti di Cd, Cu, Hg e Pb nel bacino del Lago Maggiore. In entrambi i periodi si osservano, infatti, netti incrementi di concentrazione tra i due siti: circa 10 volte per Cd, Cu e Pb e da 10 a 30 volte per Hg. Per quest'ultimo elemento, l'elevata concentrazione misurata in ottobre suggerisce che l'inquinamento da mercurio può, almeno periodicamente, essere condotto a valle della cuvetta lacustre. Questa ipotesi è avvalorata da studi sulle correnti lacustri effettuati mediante l'uso di traccianti (Ambrosetti *et al.*, 2012). Tali studi hanno dimostrato che traccianti introdotti nel Bacino di Pallanza (o che vi entrano dalla parte settentrionale del lago) possono essere trasportati verso la parte meridionale ed essere successivamente esportati dallo stesso. Inoltre, l'elevato livello di Hg nel Ticino emissario in ottobre 2011 contrasta con i risultati degli anni precedenti, quando le concentrazioni più alte erano state registrate nel campionamento di marzo. In questo caso, le condizioni meteorologiche del 2011, caratterizzate da periodi invernali e primaverili relativamente siccitosi e da successive piogge nel periodo estivo, possono aver determinato uno sfasamento nel trasporto dei contaminanti dal bacino del Fiume Toce e dal Bacino di Pallanza verso la parte meridionale del lago. Questa ipotesi trova conferma anche nelle osservazioni relative al biomonitoraggio con *Dreissena polymorpha* (v. Capitolo 5.1) che, eccezionalmente, mostra livelli di contaminazione da Hg e microinquinanti organici più elevati in settembre 2011 anziché in maggio 2011. Il Ni, infine, mostra valori confrontabili in tutte le stazioni analizzate, mantenendosi al di sotto dei valori di fondo del bacino. Tuttavia, è documentato in letteratura che questo elemento presenta molte anomalie geologiche nella zona delle Alpi, pertanto risulta difficile stimare quali quantità possono eventualmente essere attribuite a cause antropiche (Amorosi *et al.*, 2002). A ottobre 2011 è stato riscontrato un valore molto elevato di Ni nel Ticino emissario che richiede conferma.

Negli altri tributari esaminati (Tresa, Margorabbia, Bardello, Boesio e Toce), i livelli sono sostanzialmente omogenei per Cd e, con l'eccezione del Toce in luglio, per Pb (Tab. 4.9). Questa relativa uniformità tra i diversi tributari documenta una situazione di apporti antropici di tipo diffuso e di modesta entità. Diversa, invece, la situazione per l'arsenico e il rame, le cui concentrazioni sono più elevate nel Tresa e nel Toce rispetto a Bardello, Boesio e, in misura minore, Margorabbia (Tab.4.9). L'arsenico nel Toce rispecchia i valori di fondo del bacino ed è confrontabile con quelli riscontrati nel Ticino Immissario. Tuttavia, la presenza di

fonti antropiche di As nel Toce, storicamente legate alla produzione di acido solforico, è già stata discussa nei precedenti rapporti (CIP AIS, 2009, 2010, 2011). Nel caso del Tresa, Pfeifer *et al.* (2004) hanno documentato la presenza di rocce contenenti elevati livelli di As nella parte nord-occidentale del bacino del Lago di Lugano con possibile introduzione di materiale particolato naturalmente ricco in As nel bacino di Ponte Tresa di detto lago e da lì nel Fiume Tresa.

Il rame mostra, invece, valori molto elevati nel Fiume Boesio, mentre nel Toce supera significativamente i valori di fondo solamente a marzo 2011.

Le concentrazioni del mercurio nei sedimenti del Fiume Toce, nel cui bacino sono localizzate fonti antropiche, mostrano, contrariamente al 2010, una forte variabilità stagionale sottolineata dall'elevata concentrazione nel campione di marzo 2011. Questo campione si caratterizza per un contenuto di carbonio organico (4,2%) di circa 3 volte più elevato rispetto ai prelievi di luglio (1,3%) e ottobre (1,5%). Inoltre, anche il regime idrologico del Toce, caratterizzato da una piena nel luglio 2011 (Ciampitiello, com. pers.), ha probabilmente contribuito a diminuire le concentrazioni di contaminanti tra marzo 2011 e i successivi periodi di campionamento. L'effetto della piena del luglio 2011 è visibile anche nella diminuzione delle concentrazioni degli altri elementi in traccia, anche se in modo meno marcato (Tab. 4.9).

Tab. 4.9. Concentrazioni dei elementi in traccia (mg kg^{-1} peso secco) nei sedimenti dei tributari per le campagne del 2011 (– = campionamento non previsto).

	Ticino immissario			Tresa			Margorabbia		
	marzo 2011	luglio 2011	ottobre 2011	marzo 2011	luglio 2011	ottobre 2011	marzo 2011	luglio 2011	ottobre 2011
Hg	0,012	-	0,044	0,098	0,087	0,149	0,075	0,065	0,080
As	26,5	-	29,2	52,9	44,9	34,7	11,6	8,60	8,20
Cd	0,251	-	0,295	0,430	0,197	0,269	0,301	0,228	0,311
Pb	14,9	-	9,80	61,4	22,0	34,4	40,4	58,4	38,2
Ni	32,2	-	20,1	33,0	49,6	29,0	19,6	26,4	20,7
Cu	33,8	-	37,4	51,5	34,3	50,5	40,6	28,1	39,9
	Bardello			Boesio			Toce		
	marzo 2011	luglio 2011	ottobre 2011	marzo 2011	luglio 2011	ottobre 2011	marzo 2011	luglio 2011	ottobre 2011
Hg	0,211	0,345	0,240	0,140	-	0,288	0,749	0,046	0,158
As	5,27	5,23	3,08	3,86	-	3,94	28,6	16,9	13,3
Cd	0,350	0,363	0,312	0,250	-	0,313	0,378	0,147	0,189
Pb	28,9	31,4	25,2	57,4	-	66,4	35,0	9,40	35,2
Ni	25,1	26,8	24,4	30,3	-	20,3	49,9	36,4	37,0
Cu	55,3	63,0	68,9	111	-	102	84,0	31,7	58,3
	Ticino emissario			Livelli di fondo					
	marzo 2011	luglio 2011	ottobre 2011	(Vignati & Guilizzoni, 2011)					
Hg	0,147	-	1,31	0,044 ± 0,026					
As	23,5	-	13,9	34,3 ± 3,0					
Cd	1,33	-	3,41	0,163 ± 0,021					
Pb	137	-	112	22,9 ± 2,9					
Ni	32,2	-	412	82,0 ± 2,0					
Cu	315	-	567	55,0 ± 1,7					

Per il Ticino immissario, i livelli di mercurio si mantengono decisamente su valori di fondo. Nel Tresa e nel Margorabbia, le concentrazioni di Hg si attestano su valori leggermente superiori e mostrano modeste fluttuazioni stagionali. Una situazione simile si riscontra anche nel Bardello e nel Boesio, dove le concentrazioni di Hg si scostano, però, in modo più marcato dai livelli di fondo, suggerendo la presenza di fonti antropiche di mercurio anche in questi bacini.

Come per gli altri anni del presente quinquennio di indagine, sono stati calcolati i *Probable Effect Concentration Quotients* (PEC-Q) (Long *et al.*, 2006) per ottenere indicazioni sul possibile rischio ecologico associato alla contaminazione da elementi in traccia nei sedimenti dei tributari studiati. La procedura prevede che, per un dato sito, le concentrazioni di ciascun elemento siano divise per il corrispondente criterio di qualità (Long *et al.*, 2006). I valori così ottenuti per ogni elemento sono, quindi, addizionati tra di loro e la sommatoria risultante è divisa a sua volta per il numero di elementi misurati. In formule si ottiene:

$$PEC - Q = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{Me_i}{CB - PEC_i}}{n} \quad (1)$$

dove Me_i è la concentrazione misurata nel sedimento per un dato elemento, $CB-PEC_i$ è il corrispondente criterio di qualità ed n è il numero degli elementi inclusi nella sommatoria. I PEC per gli elementi esaminati sono i seguenti (in $mg\ kg^{-1}$ peso secco): Hg = 1,06; As = 33; Cd = 4,98; Pb = 128; Ni = 48,6; Cu = 149 (MacDonald *et al.*, 2000). Il confronto tra PEC e valori di fondo per i sedimenti del Bacino di Pallanza (Vignati & Guilizzoni, 2011; Tab. 4.9) indica che i valori di PEC riportati in letteratura per Ni e As potrebbero non essere adeguati per i tributari del Lago Maggiore. Nel caso del nichel, si ricordi anche che, lungo l'arco alpino, i livelli di fondo di questo elemento possono essere naturalmente elevati a causa della presenza di rocce mafiche ed ultramafiche (Amorosi *et al.*, 2002). Per queste ragioni, i valori di PEC-Q sono presentati escludendo il nichel dal relativo calcolo definito nella formula (1).

Applicando l'approccio PEC-Q ai dati dell'anno 2011, si ottengono valori compresi tra circa 0,2 e 1,2 unità (Fig. 4.7). 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 entrambi i campioni del Ticino emissario e raggiunto per il Tresa e il Toce nel marzo 2011. Per i campionamenti di luglio e ottobre, i sedimenti del Tresa e del Toce appaiono meno contaminati e solo i campioni del Tresa superano 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 (Fig. 4.7). In generale, il quadro per il 2011 concorda con quello relativo al 2010 (CIP AIS, 2011) e conferma che i sedimenti del Tresa e, in particolare, del Ticino emissario sono quelli che risentono maggiormente della contaminazione da elementi in traccia. L'elevato valore di Ni riscontrato nel Ticino emissario in ottobre 2011 andrà confermato dalla campagna del 2012.

Per ragioni sia scientifiche sia gestionali, si ricorda che l'approccio PEC-Q non è adeguato alla valutazione dei rischi potenziali dovuti alla contaminazione da Hg; rischi legati soprattutto alla biomagnificazione di questo elemento lungo la catena trofica e non, come per gli altri elementi, ad una tossicità diretta per gli organismi bentonici. In questo senso, la zona del Ticino emissario dovrebbe essere inclusa tra le aree a rischio potenziale da contaminazione da Hg insieme al Fiume Toce, al Bacino di Pallanza e ad alcune zone della cuvetta lacustre (vedi Hg nei sedimenti lacustri, presente rapporto).

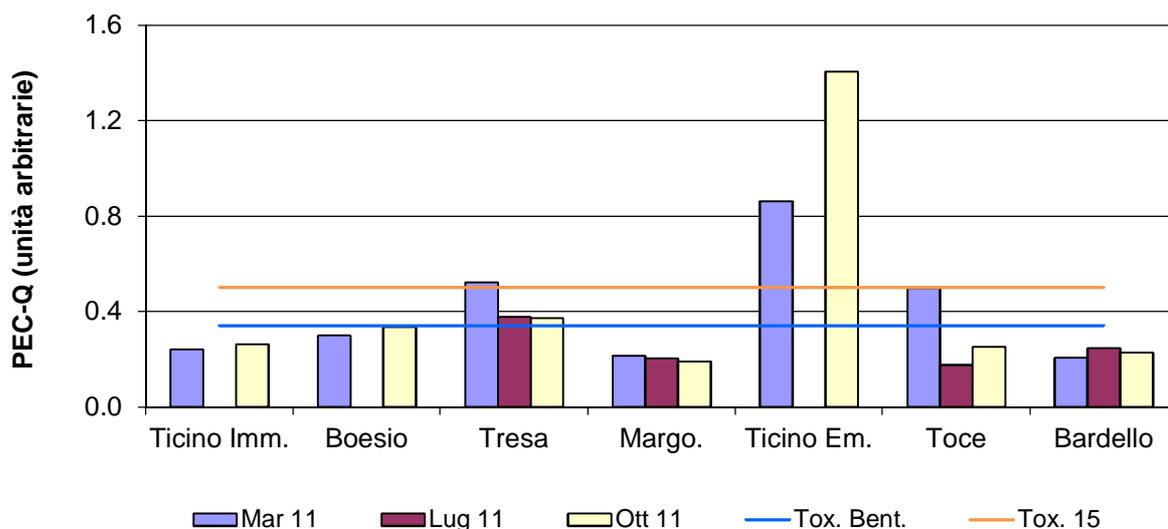


Fig. 4.7. Valori di *Probable Effect Concentration Quotients* (PEC-Q) calcolati per i sedimenti dei tributari del Lago Maggiore nei diversi periodi di campionamento. I valori di PEC-Q sono stati calcolati prendendo in considerazione le concentrazioni di As, Cd, Cu, Hg e Pb. Non è stato considerato il Ni (Per Tox. 15 e Tox. Bent. = vedi testo. Margo = Margorabbia).

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 S-E Po plain. *Sedimentary Geology*, 151: 273–292.
- Ambrosetti W., Barbanti L., Rolla A., Castellano L. & Sala N. 2012. Hydraulic path 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.
- CIPAIS. 2007. *Monitoraggio della presenza del DDT e di altri contaminanti nell'ecosistema Lago Maggiore - Campagna 2006–2007. Rapporto finale 2001–2007*. Ed. Commissione Internazionale per la protezione delle acque italo-svizzere, 102 pp.
- CIPAIS. 2009. *Indagini su DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. Rapporto annuale 2008*. Ed. Commissione internazionale per la protezione acque italo-svizzere, 85 pp.
- CIPAIS. 2010. *Indagini su DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. Rapporto annuale 2009*. Ed. Commissione internazionale per la protezione acque italo-svizzere, 112 pp.
- CIPAIS. 2011. *Indagini su DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. Rapporto annuale 2010*. Ed. Commissione internazionale per la protezione acque italo-svizzere, 134 pp.
- 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
- Jackson M.L. 1958. *Soil Chemical Analysis*. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ.
- Long E.R., Ingersoll C.G. & MacDonald D.D. 2006. Calculation and uses of mean sediment quality guideline quotients: a critical review. *Environ. Sci. Technol.*, 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. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 39: 20–31.

- 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.
- Turci R., Businaro J., Minoia C., Sturchio E., Ficociello B., Signorini S., Colosio C. & Imbriani M. 2010. Interferenti endocrini schede monografiche. *G.ITA MED Larv ERG*, 32:2: 93-144.
- Vignati D.A.L. & Guilizzoni P. 2011. Metalli nel Lago Maggiore: livelli naturali e antropici. *Acqua & Aria*, 1: 22–27.

5. CONTAMINANTI NEGLI ORGANISMI INDICATORI

5.1. Biomonitoraggio dei molluschi nel Lago Maggiore mediante l'analisi di un organismo indicatore (*Dreissena polymorpha*, mollusco bivalve)

Composti organoclorurati

Andrea Binelli, Marco Parolini, Università degli Studi di Milano

Campionamento e determinazione analitica

Alcune centinaia di esemplari di *Dreissena polymorpha* sono state prelevate a una profondità di 5-6 m per entrambi i periodi di campionamento (maggio e settembre 2011) da un subacqueo in ciascuna delle otto diverse stazioni. Il campionamento è stato effettuato nell'arco di una sola giornata per evitare che condizioni meteorologiche o fisiologiche del bivalve potessero modificare il processo di bioaccumulo e il successivo confronto tra i dati. I bivalvi sono stati separati dalle rocce alle quali erano adesi, lavati con acqua di lago, avvolti in carta stagnola e trasferiti in laboratorio, all'interno di borse refrigerate, dove sono stati posti in congelatore a -20 °C fino al momento delle analisi. Gli otto siti di campionamento (Fig. 5.1.1) per la valutazione dello stato di contaminazione del bacino lacustre sono stati scelti per coprire il più uniformemente possibile il perimetro del lago, con particolare riguardo alla zona vicina al Bacino di Pallanza, ritenuta l'area a maggiore rischio ambientale.

Area settentrionale: **Brissago**

Centro: **Pallanza (Villa Taranto), Luino, Laveno**

Bacino di Pallanza: **Baveno, Suna**

Area meridionale: **Brebbia, Ranco**

I composti prioritari analizzati sono stati: il pp'DDT e i cinque rispettivi composti omologhi, 14 policlorobifenili (PCB), 18 idrocarburi policiclici aromatici (IPA), l'esaclorobenzene (HCB), il lindano (γ -HCH) con i rispettivi 3 isomeri (α , β , δ), oltre a due composti organofosforati: il chlorpyrifos con il suo metabolita chlorpyrifos-oxon e il carbaryl, per un totale di 46 composti analizzati. Il campione è stato pesato, liofilizzato ed estratto mediante solventi per ottenere la frazione lipidica contenente i campioni 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 di *D. polymorpha* è stata intervallata dall'analisi di campioni di bianco (uno ogni quattro campioni). Nei bianchi sono state rilevate solamente tracce di tre degli IPA più volatili (naftalene, 1-metilnaftalene e 2-metilnaftalene). Per tale ragione, ai campioni sono sempre stati sottratti i 3 IPA ritrovati nei bianchi. Sia ai campioni biologici sia ai bianchi è stato iniettato prima dell'estrazione uno standard interno deuterato a concentrazione nota, il DDE D8 (pp'DDE D8); sono stati accettati i campioni che mostravano 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) per ogni composto analizzato. Tutti i campioni sono stati estratti in triplo, eseguendo poi due distinte iniezioni per ciascuno di essi. I risultati verranno, dunque, mostrati come media delle tre repliche.



Fig. 5.1.1. Siti di campionamento utilizzati per il prelievo di *D. polymorpha*.

Parametri morfo-fisiologici degli esemplari utilizzati per il monitoraggio

Nelle tabelle 5.1.1 e 5.1.2 sono mostrati i parametri morfo-fisiologici degli esemplari dei bivalvi impiegati nel biomonitoraggio, per le due stagioni considerate. La temperatura del prelievo del campionamento primaverile è stata molto uniforme, con valori variabili tra 14 e 16 °C, con un unico valore più elevato (19 °C) riscontrato a Suna. La percentuale lipidica riflette il classico andamento riscontrato nel periodo pre-riproduttivo del bivalve, con valori sempre superiori all'11% su peso secco. La lunghezza media degli esemplari selezionati per le analisi è fondamentale, in quanto riflette l'età dei bivalvi. Infatti, negli esperimenti di biomonitoraggio, è necessario che gli organismi abbiano raggiunto una condizione di equilibrio con la matrice acquosa e, inoltre, dovrebbero avere circa la stessa età, o lunghezza della conchiglia, perché non ci siano delle differenze nel bioaccumulo dei composti lipofili tali da determinare delle differenze in termini di concentrazione dovute solamente a differenze fisiologiche degli animali scelti e non a una reale differenza sito-specifica. Come si può notare dalle tabelle 5.1.1 e 5.1.2, in entrambi i periodi di campionamento, gli organismi selezionati possedevano una lunghezza della conchiglia molto simile, compresa tra 1,7 e 2,0 cm.

Tab. 5.1.1. Parametri morfo-fisiologici degli esemplari di *D. polymorpha* campionati a maggio 2011 e temperatura dell'acqua al momento del prelievo.

stazione di campionamento	temperatura di prelievo (°C)	lunghezza media degli esemplari (cm ± d.s.)	peso lipidico (g)	frazione lipidica (% su peso secco)
BRISAGO	15	1,9±0,2	0,168	16,6
LUINO	14	1,8±0,2	0,186	18,3
PALLANZA	14	1,7±0,2	0,177	17,3
LAVENO	16	2,0±0,2	0,185	17,7
BAVENO	16	1,9±0,2	0,123	11,9
SUNA	19	2,0±0,2	0,153	15,0
BREBBIA	16	2,0±0,2	0,168	16,4
RANCO	16	2,0±0,2	0,203	19,3

La temperatura misurata nelle otto stazioni di campionamento nel mese di settembre è invece decisamente superiore a quella misurate durante il prelievo primaverile, in quanto l'intervallo è compreso tra i 19 °C (Suna) e i 22 °C, rilevati a Luino, Laveno e Baveno (Tab. 5.1.2). La percentuale lipidica è più bassa rispetto ai corrispondenti valori primaverili, a seguito dell'evento riproduttivo estivo che, oltre a espellere i gameti, determina una sorta di "depurazione biologica", legata al rilascio di una notevole quantità di lipidi, presenti appunto nei gameti. La frazione lipidica tardo-estiva, infatti, si attesta su valori compresi tra 8,4 e 10,7 (% p.s.). E' importante però sottolineare come tali percentuali lipidiche siano superiori rispetto a quelle misurate nelle stesse stazioni negli anni precedenti. Ciò è probabilmente da imputare alle particolari condizioni meteorologiche del 2011, dove abbiamo avuto un periodo siccitoso particolarmente lungo nei mesi di aprile e maggio, seguiti da un'estate caratterizzata invece da una forte piovosità, soprattutto localizzata nei mesi di giugno e luglio, e da un agosto e settembre con scarse piogge. L'elevata temperatura rilevata a settembre nel Verbano sembrerebbe, infatti, indicare la possibile presenza di fioriture algali, che costituiscono la dieta principale di *D. polymorpha*. Questa ricchezza di cibo tardo-estiva potrebbe essere la responsabile dell'elevata frazione lipidica osservata.

Tab. 5.1.2. Parametri morfo-fisiologici degli esemplari di *D. polymorpha* campionati a settembre 2011 e temperatura dell'acqua al momento del prelievo.

stazione di campionamento	temperatura di prelievo (°C)	lunghezza media degli esemplari (cm ± d.s.)	peso lipidico (g)	frazione lipidica (% su peso secco)
BRISSAGO	21	1,9±0,2	0,051	9,9
LUINO	22	1,9±0,2	0,044	8,4
PALLANZA	21	1,7±0,2	0,050	9,8
LAVENO	22	1,7±0,2	0,053	10,7
BAVENO	22	2,0±0,3	0,045	8,5
SUNA	19	1,8±0,2	0,053	10,3
BREBBIA	21	2,0±0,3	0,052	9,9
RANCO	22	1,8±0,2	0,043	8,4

Contaminazione da DDT

Campionamento primaverile (maggio 2011)

La contaminazione da DDT osservata nel maggio 2011 (Fig. 5.1.2) ricalca molto da vicino l'andamento rilevato negli scorsi anni. Infatti, la stazione di campionamento maggiormente interessata a tale inquinamento è risultata ancora una volta Baveno, nella quale sono stati misurati 702 ng g⁻¹ lipidi per la somma dei sei composti omologhi del pp'DDT. La zona settentrionale del Verbano presenta, invece, una contaminazione inferiore di circa il 40% rispetto a Baveno, mentre la parte della cuvetta lacustre meno interessata dall'inquinamento di questo gruppo di contaminanti ambientali è risultata la parte più meridionale, dove sono stati misurati circa 240 ng g⁻¹ lipidi a Brebbia e poco più di 250 ng g⁻¹ lipidi nel sito di prelievo più meridionale di Ranco. L'analisi statistica effettuata sulla somma dei sei omologhi mostra come Baveno sia effettivamente significativamente differente (p<0,05) da tutte le altre stazioni di prelievo. Inoltre, le stazioni settentrionali e centrali (Brissago, Luino, Pallanza, Laveno e Suna) non presentano alcuna differenza significativa, come d'altronde Brebbia e

Ranco, rappresentanti della zona più meridionale della cuvetta. Al contrario, questi due ultimi siti sono significativamente differenti rispetto a tutti gli altri, tranne che Luino e Suna.

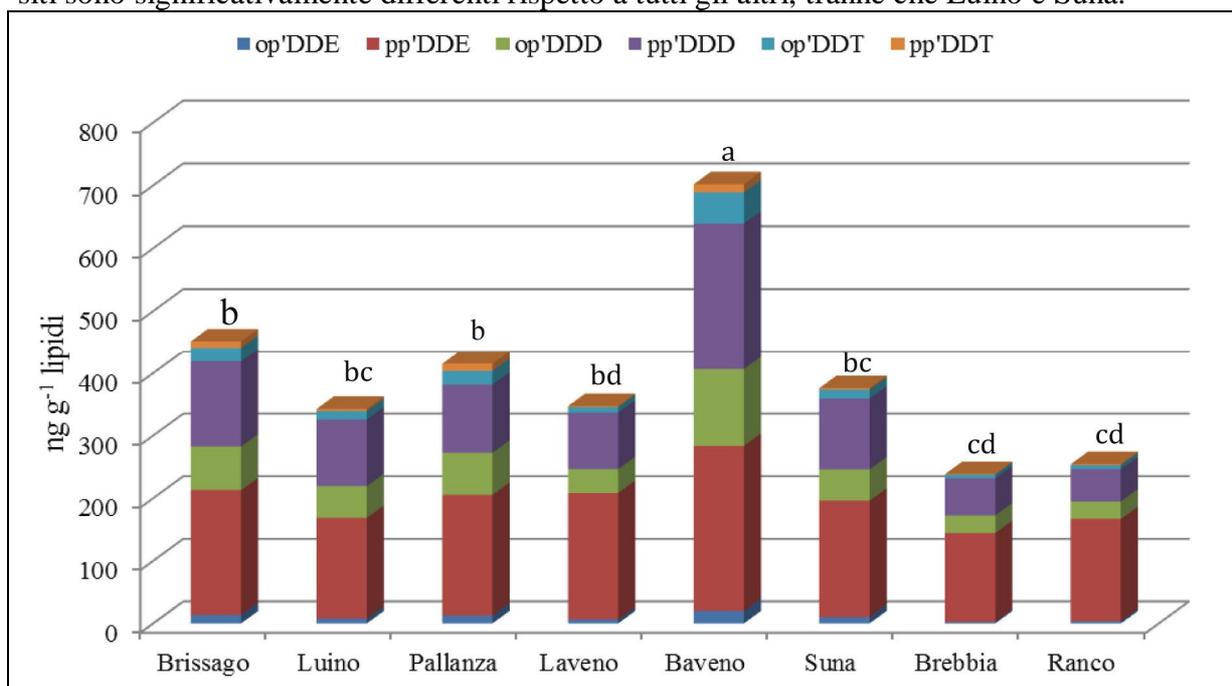


Fig. 5.1.2. Concentrazione dei DDT totali misurata nelle otto stazioni di campionamento nel mese di maggio 2011, con i rispettivi valori isomerici. Per l'analisi statistica (ANOVA, Bonferroni post-hoc test, $p < 0,05$), lettere differenti indicano una differenza significativa tra stazioni.

La figura 5.1.2 mette in evidenza come gli isomeri pp'-sostituiti rappresentino sicuramente la percentuale maggiore, anche se l'op'DDT presenta in tutte le stazioni di campionamento una percentuale superiore rispetto al composto parentale pp'DDT. Questo dato conferma i risultati ottenuti nel campionamento eseguito nel maggio 2010, nel quale avevamo rilevato per la prima volta questo particolare comportamento (CIP AIS, 2010). Una possibile spiegazione potrebbe essere legata al fatto che l'isomero op'DDT resta legato maggiormente al materiale particolato sospeso più fine rispetto al pp'DDT, venendo trasportato più facilmente e velocemente in assenza di nuovi rilasci del composto parentale. Inoltre, questa sua caratteristica, gli consente di rimanere in sospensione per un tempo superiore ai composti che invece si legano prevalentemente al materiale sospeso più grossolano, che tende a sedimentare più rapidamente. Infine, anche il processo di parziale circolazione tardo-invernale, che porta le più contaminate acque ipolimniche in superficie, facilita la risalita del materiale sospeso più fine. Tutti questi meccanismi potrebbero essere i responsabili del fatto che, mediamente, nel mese di maggio 2011 abbiamo rilevato una percentuale di op'DDT cinque volte superiore a quella del composto parentale (Fig. 5.1.3). Come si può notare, l'isomero pp'DDE rappresenta quasi il 50% dell'intero pattern di contaminazione, seguito dal pp'DDD (29%) e dall'op'DDD (15%). Gli altri isomeri presentano, invece, percentuali quasi trascurabili.

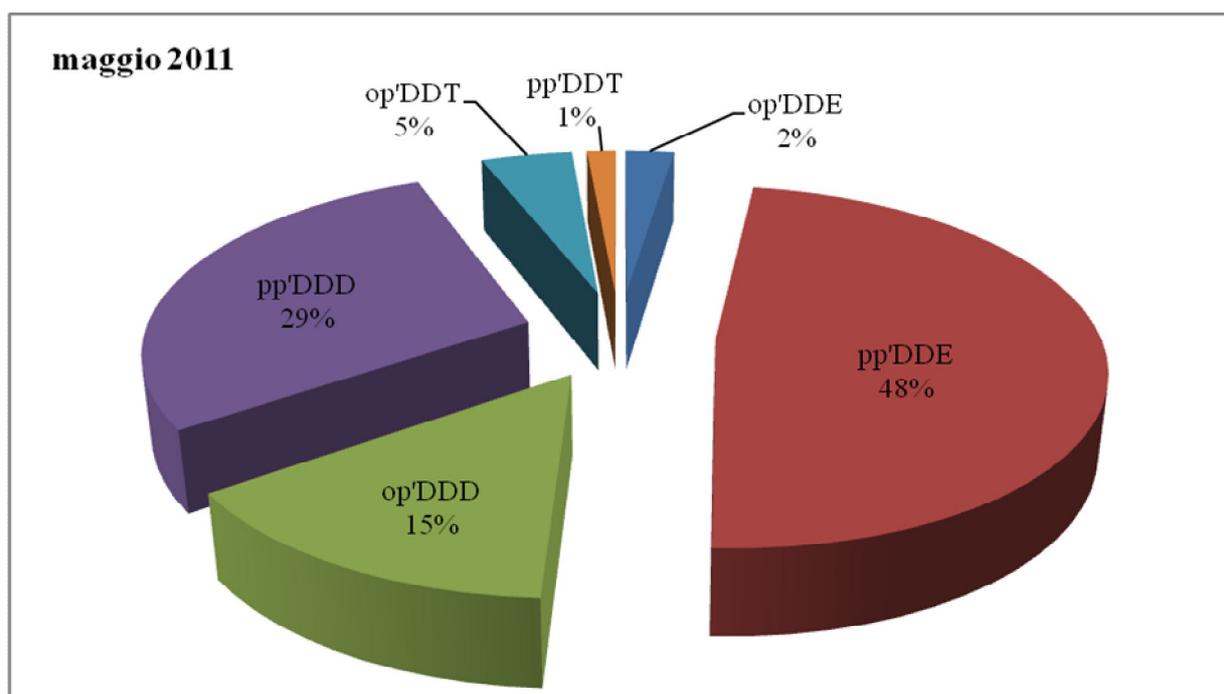


Fig. 5.1.3. Percentuali medie dei diversi composti omologhi del pp'DDT misurate nelle otto stazioni di campionamento.

Per valutare se la contaminazione da DDT è di tipo pregresso o recente, è possibile ricorrere ai diversi rapporti isomerici (Tab. 5.1.3), in particolare a quello pp'DDT/pp'DDE. Tale rapporto viene, infatti, utilizzato come utile indicatore sia per avere informazioni sulle trasformazioni del composto parentale, sia per valutare la datazione dell'inquinamento: qualora si ottenga un valore che supera la soglia di 0,33 si ritiene che la contaminazione sia avvenuta recentemente, in caso contrario è da considerarsi pregressa. Anche il rapporto isomerico pp'DDE/pp'DDD permette di valutare se la degradazione del pp'DDT avviene in ambiente aerobio o anaerobio: se il valore è >1 , il contributo della degradazione aerobica è maggiore rispetto a quello della degradazione anaerobica. Com'è possibile osservare dalla tabella 5.1.3, il rapporto isomerico pp'DDT/pp'DDE è sempre decisamente inferiore al limite di 0,33, indicando una contaminazione ormai del tutto pregressa dei DDT. Questi risultati sono in controtendenza rispetto a quelli ottenuti nel maggio 2010, in cui avevamo riscontrato un rapporto isomerico superiore a 0,33 nelle stazioni di Baveno e Suna, probabilmente a seguito di un nuovo recente sversamento di composto parentale dal F. Toce. I dati 2011 sembrerebbero, quindi, indicare, una completa assenza di nuove immissioni da parte di questo tributario, anche a seguito delle particolari condizioni meteorologiche, particolarmente siccitose, che hanno preceduto il nostro prelievo di bivalvi.

Il rapporto pp'DDE/pp'DDD indica, invece, che nel Verbano prevale la degradazione aerobica di tali composti, in quanto esso è sempre superiore all'unità. Solamente nel sito di Baveno abbiamo ottenuto un valore di 1,1 che potrebbe indicare come la degradazione anaerobica, che spesso si realizza nei sedimenti lacustri e fluviali, possa giocare un ruolo importante nella degradazione del pp'DDT.

Tab. 5.1.3. Rapporti isomerici per la valutazione della degradazione del pp'DDT, calcolati per le otto diverse stazioni di campionamento.

Sito di campionamento	pp'DDT/pp'DDE	pp'DDE/pp'DDD
Brissago	0,05	1,5
Luino	0,02	1,5
Pallanza	0,06	1,8
Laveno	0,008	2,2
Baveno	0,05	1,1
Suna	0,01	1,7
Brescia	0,006	2,4
Ranco	0,01	3,1

Grazie al fatto che le due stazioni di Baveno e Pallanza (Villa Taranto) sono state costantemente monitorate fin dal 1996, possiamo confrontare i dati di DDT totali ottenuti nel maggio 2011 con la lunga serie storica a disposizione (Fig. 5.1.4). I livelli di contaminazione 2011 proseguono l'andamento decrescente osservato a partire dal 2008, con l'unica eccezione del dato di Baveno 2009, legato a un nuovo rilascio del composto parentale dal F. Toce e probabilmente proveniente dall'area industriale di Pieve Vergonte, unica sorgente di pp'DDT individuata su tale tributario. I valori rilevati sia a Baveno sia a Pallanza sono in assoluto i più bassi misurati nei quindici anni di monitoraggio compiuto con *D. polymorpha*, anche se restano superiori ai livelli di background degli altri grandi laghi subalpini (Riva *et al.*, 2007).

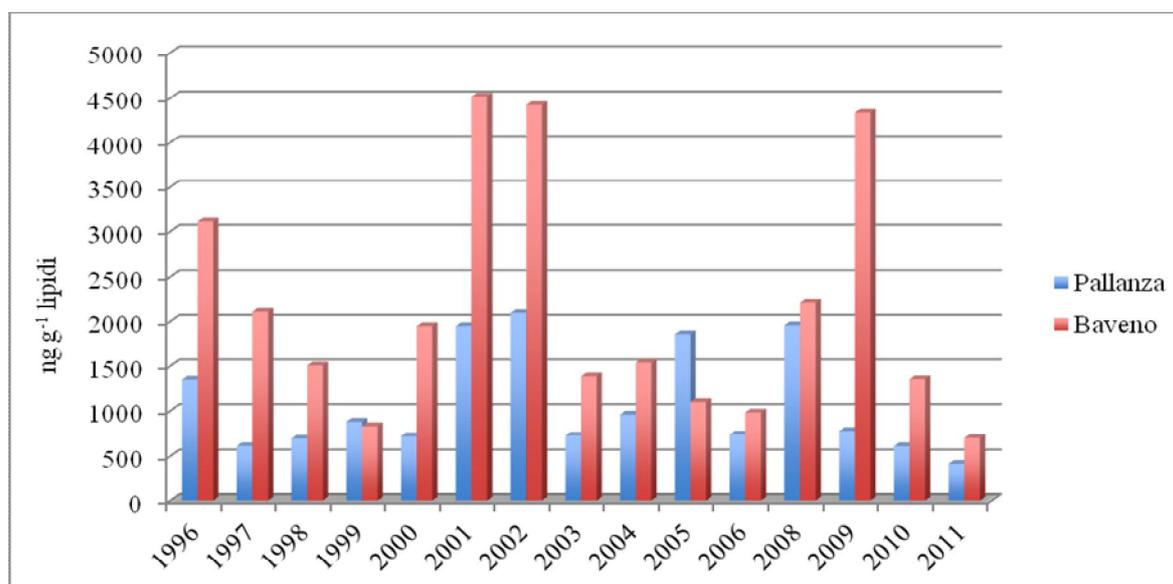


Fig. 5.1.4. Confronto pluriennale tra le concentrazioni di DDT totali (mese di maggio) per le stazioni di campionamento di Baveno e Pallanza (Villa Taranto).

Campionamento tardo-estivo (settembre 2011)

I dati ottenuti per i DDT totali nel campionamento tardo-estivo sono piuttosto differenti rispetto a quelli osservati negli scorsi anni, a testimonianza del fatto che le particolari condizioni meteorologiche riscontrate nel periodo primaverile-estivo hanno inciso sia sulla riproduzione dei bivalvi sia sul rilascio di contaminanti dal bacino. La figura 5.1.5 mostra, infatti, come solamente la stazione di Brissago abbia mostrato una differenza significativa tra i DDT totali misurati nelle due stagioni, mentre in tutti gli altri siti i livelli di contaminazione

rimangono pressoché identici. Per le stazioni di Suna, Brebbia e Ranco, i livelli di DDT totali sono addirittura leggermente superiori a quelli misurati nel campionamento primaverile. Nel 2010, ad esempio, ben cinque stazioni su otto avevano invece mostrato differenze statisticamente significative tra le due stagioni (CIP AIS, 2010). Normalmente, infatti, il prelievo tardo-estivo dei bivalvi è fortemente interessato dall'evento riproduttivo che, come già sottolineato, diminuisce enormemente la quantità di lipidi e, quindi, di composti lipofili persistenti nei tessuti molli di tali bivalvi. Inoltre, il fatto che durante l'estate si evidenzia un netto termoclinio, sicuramente impedisce il rimescolamento delle più contaminate acque ipolimniche con quelle epilimniche. Lo strano comportamento osservato, invece, nel 2011 sembrerebbe indicare un rilascio di DDT dal bacino del Verbano successivo al prelievo di maggio, grazie alle abbondanti piogge avvenute nel periodo giugno-luglio. Tale aumento della contaminazione è stato, quindi, rilevato da tale bioindicatore solamente nel campionamento avvenuto a settembre.

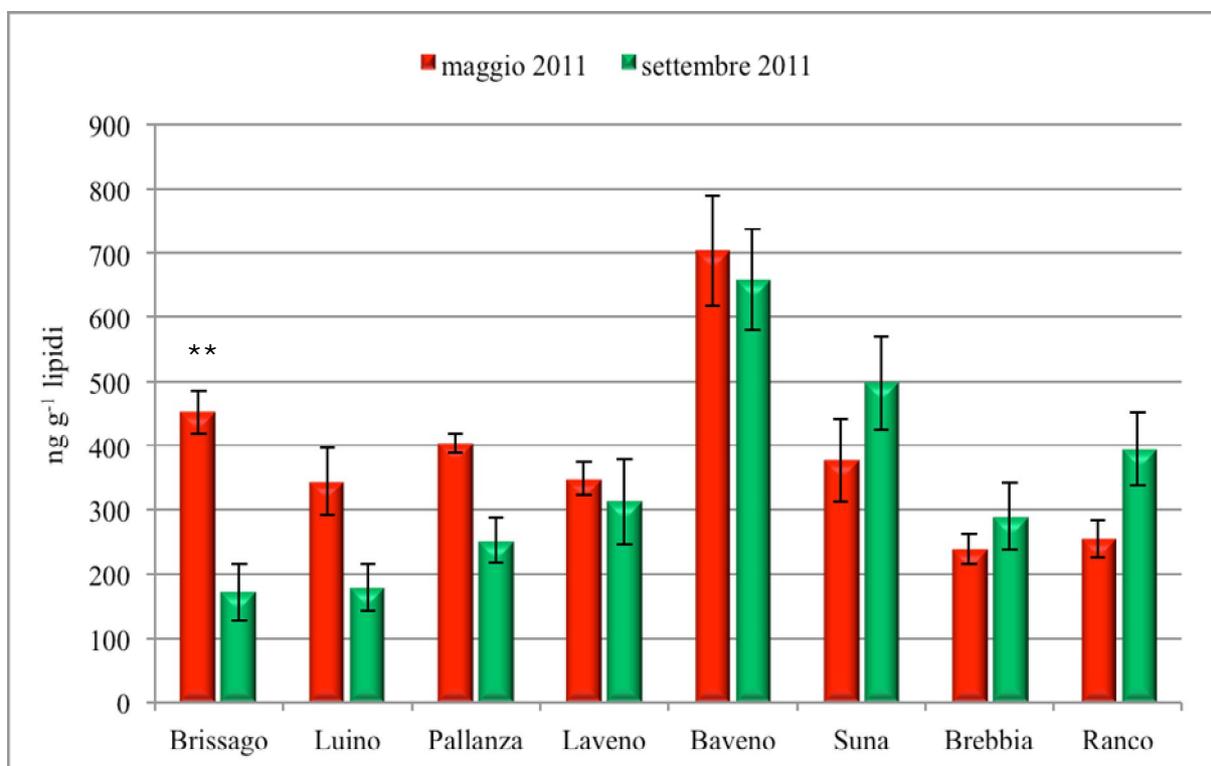


Fig. 5.1.5. Comparazione tra i DDT totali (\pm deviazione standard) misurati nelle otto diverse stazioni di campionamento a maggio e settembre 2011. Le differenze significative si riferiscono al confronto tra stagioni (two-way ANOVA, Bonferroni *post-hoc* test, * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$).

La figura 5.1.6 mostra, invece, i rapporti isomerici rilevati e le eventuali differenze significative tra stazioni. Si può osservare come Baveno sia significativamente differente rispetto agli altri siti di prelievo, ad eccezione di Suna, l'altra stazione posta all'interno del Bacino di Pallanza. Le stazioni di Brissago, Luino, Pallanza, Laveno e Brebbia hanno livelli di DDT totali molto simili e non significativamente differenti, come d'altra parte anche le stazioni di Pallanza, Laveno, Suna, Brebbia, Ranco.

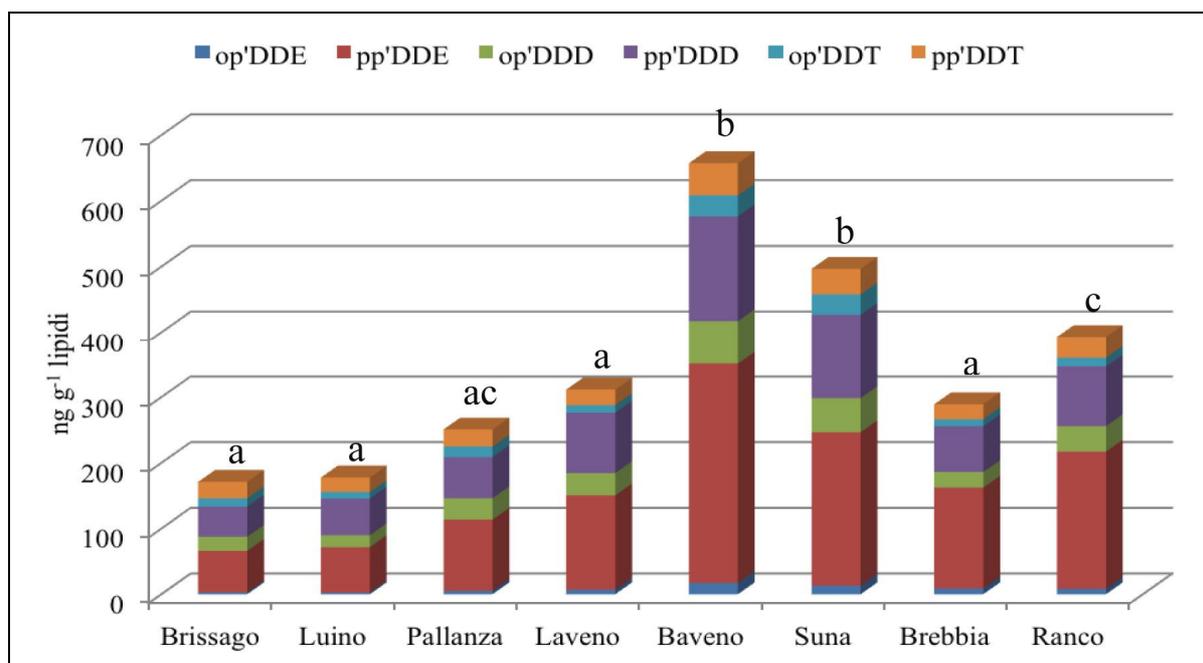


Fig. 5.1.6. Concentrazione dei DDT totali misurate nelle otto stazioni di campionamento nel mese di settembre 2011, con i rispettivi valori isomerici. Per l'analisi statistica (ANOVA, Bonferroni *post-hoc* test, $p < 0,05$), lettere differenti indicano una differenza significativa tra stazioni.

Analizzando il pattern di contaminazione medio osservato a settembre 2011 (Fig. 5.1.7), il pp'DDE è ovviamente ancora l'isomero preponderante, come per il campionamento di maggio, seguito dal pp'DDD (26%) e dall'op'DDD (10%). Quello che differenzia maggiormente i due campionamenti è il valore del pp'DDT, che nel periodo tardo-estivo arriva mediamente al 9%, mentre si attestava su un poco significativo 1% nel maggio dello stesso anno. Questo aumento del composto parentale sembra confermare che tra i due periodi di campionamento ci sia stato effettivamente un nuovo rilascio, soprattutto di pp'DDT, dal bacino, a seguito del particolare andamento meteorologico descritto in precedenza. A ulteriore supporto dell'ingresso estivo di nuovo composto parentale, il rapporto pp'DDT/pp'DDE rilevato a Brissago nel settembre 2011 (0,39) è superiore al livello di 0,33 che indica una contaminazione recente. Anche la stazione di Luino, posta sempre nella zona centro-settentrionale del Verbano, ha presentato un rapporto pari a 0,32, mentre si è osservato un netto aumento di tale rapporto per tutte le altre stazioni, anche se sempre al di sotto del livello-soglia di 0,33. Anche in questo caso, il rapporto pp'DDE/pp'DDD si è sempre abbondantemente mantenuto sopra l'unità, testimoniando il fatto che ha prevalso la degradazione aerobica del composto parentale.

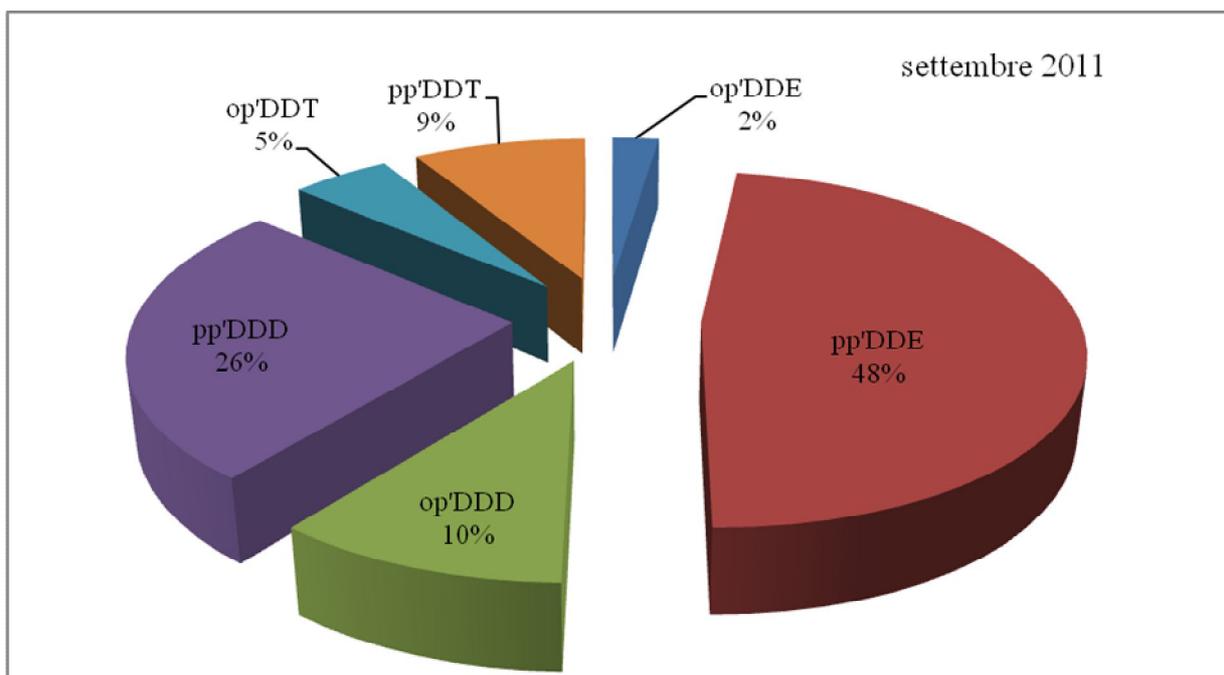


Fig. 5.1.7. Percentuali medie dei diversi composti omologhi del pp'DDT misurate nelle otto stazioni di campionamento.

Tab. 5.1.4. Rapporti isomerici per la valutazione della degradazione del pp'DDT, calcolati per le otto diverse stazioni di campionamento.

Sito di campionamento	pp'DDT/pp'DDE	pp'DDE/pp'DDD
Brissago	0,39	1,38
Luino	0,32	1,24
Pallanza	0,24	1,73
Laveno	0,16	1,56
Baveno	0,15	2,09
Suna	0,17	1,82
Brescia	0,15	2,19
Ranco	0,16	2,30

Contaminazione da PCB

Campionamento primaverile (maggio 2011)

La contaminazione da PCB rilevata in primavera è decisamente omogenea (Fig. 5.1.8), in quanto nessuna stazione di campionamento presenta differenze significative rispetto alle altre, ad eccezione della stazione di Brescia che risulta significativamente differente solamente per i siti di Luino, Pallanza e Baveno. I livelli rilevati, inoltre, sono del tutto confrontabili con quelli misurati nel 2010 che risultavano a loro volta inferiori rispetto ai PCB totali misurati negli anni precedenti (CIP AIS, 2010). Ciò testimonia una volta di più il fatto che tale classe di contaminanti non sembra più rappresentare un pericolo per il Verbano, in quanto attualmente tali livelli sono del tutto confrontabili con gli altri laghi subalpini (Riva *et al.*, 2007). Inoltre, a differenza che nel 2010, il sito più contaminato non è risultato quello di Laveno, con un probabile apporto dal Fiume Boesio, bensì la stazione di Brescia, posta nelle immediate vicinanze della foce dell'omonimo fiume. La zona sud del Verbano sembra, infatti, leggermente più contaminata rispetto alla zona centrale e settentrionale.

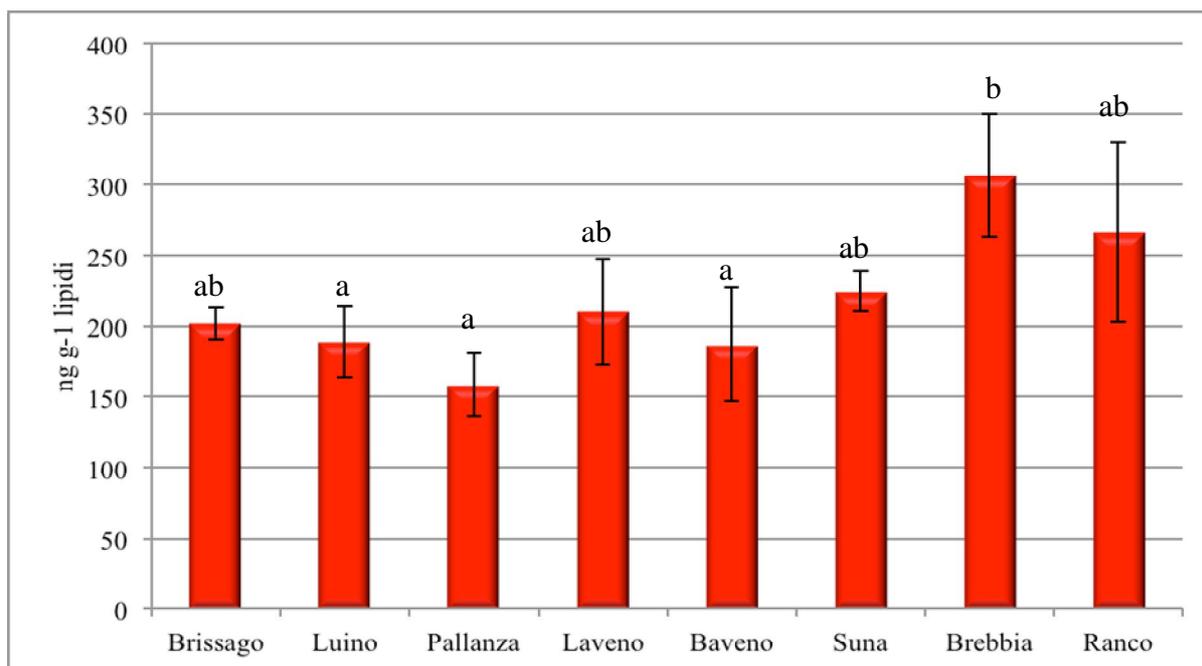


Fig. 5.1.7. Concentrazione dei PCB totali misurata nelle otto stazioni di campionamento nel mese di maggio 2011. Per l'analisi statistica (ANOVA, Bonferroni post-hoc test, $p < 0,05$), lettere differenti indicano una differenza significativa tra stazioni.

Analizzando più nel dettaglio il pattern di contaminazione dei PCB nelle diverse stazioni (Fig. 5.1.9), è possibile evidenziare come i congeneri esa-clorurati rappresentino ben il 53% dell'intera miscela, seguiti dagli epta-CB (20%) e penta-CB (19%). Come per gli scorsi anni, invece, i congeneri a minor K_{ow} (coefficiente di ripartizione n-ottanolo/acqua) e a maggiore K_{ow} sono rappresentati solo con una percentuale trascurabile. Rispetto agli stessi dati del 2010, le due percentuali degli epta-CB e dei penta-CB si sono invertite, in quanto lo scorso anno erano rispettivamente il 14% e il 25% (CIP AIS, 2010).

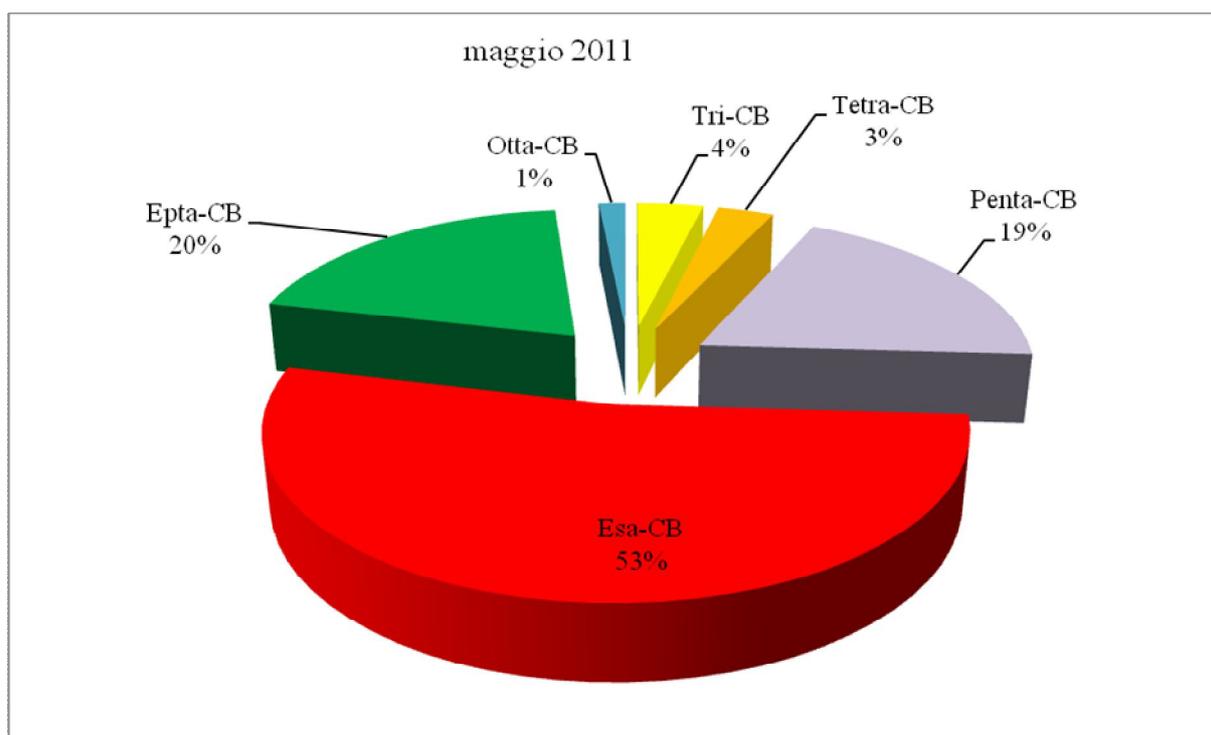


Fig. 5.1.9. Percentuale media delle diverse classi di clorurazione dei PCB.

Campionamento tardo-estivo (settembre 2011)

Il confronto stagionale mette in luce, ancora più che il paragone tra i livelli di DDT totali, dell'influenza che le particolari condizioni meteorologiche e, conseguentemente, anche idrologiche hanno determinato sul bioaccumulo di questi contaminanti lipofili. A differenza di tutti gli scorsi anni, in cui i valori di PCB tardo-estivi erano decisamente più bassi rispetto a quelli misurati in primavera, nel 2011 le cose sono decisamente differenti. La figura 5.1.10, infatti, evidenzia come i PCB totali siano sempre superiori ai livelli di maggio 2011, con differenze stagionali statisticamente significative per Brissago, Pallanza, Laveno, Baveno, Suna e Ranco. Lo stato di contaminazione anomalo riscontrato nella tarda estate è confermato anche dal fatto che i livelli di PCB totali sono superiori addirittura alle concentrazioni misurate nel maggio 2010, cosa assolutamente inaspettata e imprevedibile. Anche in questo caso, nonostante la "depurazione biologica" avvenuta con l'emissione dei gameti, si è sicuramente verificato un ingresso di PCB dal bacino tra i due campionamenti, come conseguenza delle piogge estive particolarmente copiose. Ciò testimonia come il Verbano rappresenti un ecosistema assolutamente fragile e strettamente legato non solo all'azione antropica, ma anche alle condizioni meteorologiche che, negli ultimi anni, determinano una condizione d'imprevedibilità che si rispecchia anche nel biomonitoraggio dei contaminanti ambientali.

In dettaglio, il sito di Laveno è risultato significativamente differente rispetto a tutti gli altri, i quali a loro volta non presentano però differenze significative tra loro (Fig. 5.1.11). Come già evidenziato per gli anni scorsi, il fatto che il sito di Laveno sia quasi sempre quello maggiormente interessato dalla contaminazione di PCB sembrerebbe indicare un continuo apporto di tale classe di composti di sintesi dal Fiume Boesio, che sfocia nelle vicinanze del punto di campionamento. Per il resto, invece, la situazione sembra molto omogenea, in quanto non si sono evidenziate altre possibili sorgenti puntiformi di contaminazione.

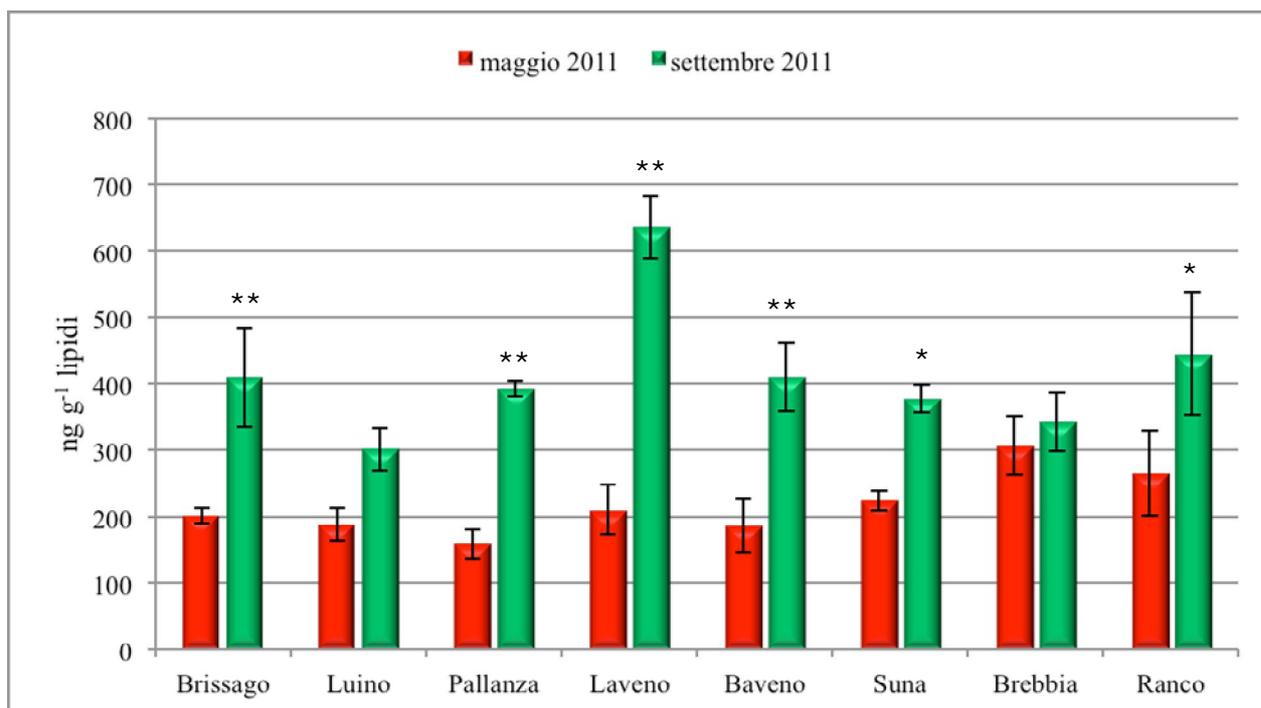


Fig. 5.1.10. Comparazione tra i PCB totali (\pm deviazione standard) misurati nelle otto diverse stazioni di campionamento a maggio e settembre 2011. Le differenze significative si riferiscono al confronto tra stagioni (two-way ANOVA, Bonferroni *post-hoc* test, * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$).

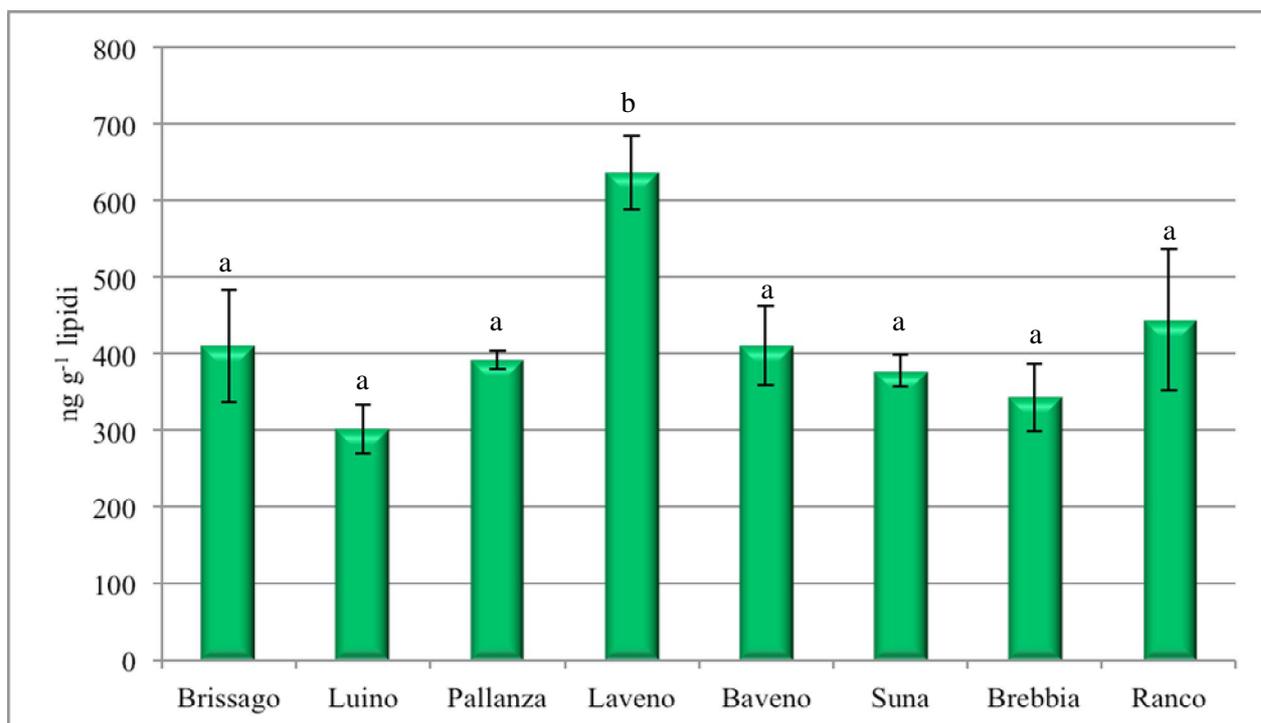


Fig. 5.1.11. Concentrazione dei PCB totali misurata nelle otto stazioni di campionamento nel mese di settembre 2011. Per l'analisi statistica (ANOVA, Bonferroni *post-hoc* test, $p < 0,05$), lettere differenti indicano una differenza significativa tra stazioni.

Nonostante l'evidente differenza tra le concentrazioni di maggio e settembre 2011, il pattern di contaminazione dei PCB non è cambiato, poiché la percentuale media delle diverse classi di clorurazione è pressoché identica tra le due stagioni (Fig. 5.1.12).

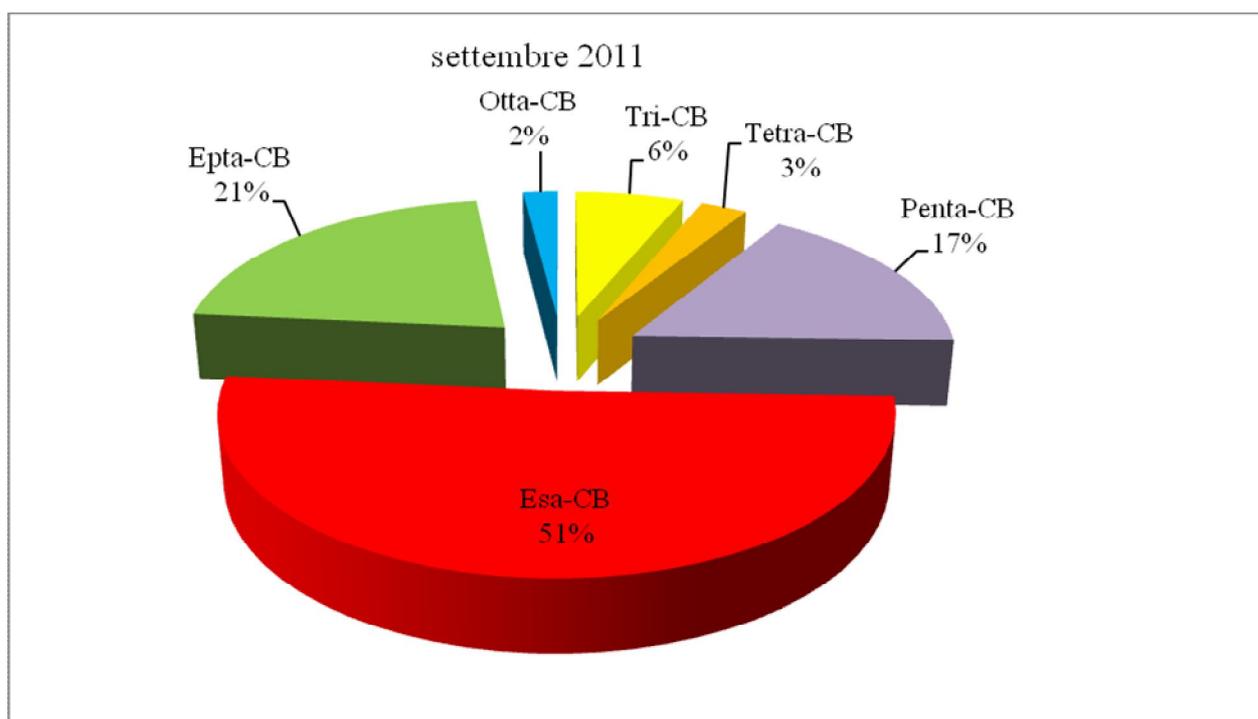


Fig. 5.1.12. Percentuale media delle diverse classi di clorurazione dei PCB.

Contaminazione da IPA

Campionamento primaverile (maggio 2011)

La concentrazione d'idrocarburi policiclici aromatici (IPA) misurata nel maggio 2011 mostra una contaminazione piuttosto disomogenea per i diversi siti di campionamento (Fig. 5.1.13). La stazione che ha fatto registrare i più alti livelli di contaminazione da IPA è stata quella di Baveno (411 ng g^{-1} lipidi), che risulta significativamente differente rispetto a tutte le altre, ad eccezione di Brissago. Tendenzialmente le stazioni della costa lombarda (Luino, Laveno, Brebbia, Ranco) sembrano essere interessate da un inquinamento inferiore da parte di questa classe d'idrocarburi.

Nonostante i bassi livelli di contaminazione, l'inquinamento da IPA è risultato leggermente differente rispetto allo stesso periodo 2010, in quanto le due stazioni che apparivano più contaminate, in modo significativo, erano le due presenti nel Bacino di Pallanza (Baveno e Suna), a differenza di quello osservato nel 2011, in cui i livelli di IPA registrati a Suna rappresentano un valore intermedio tra tutte le stazioni.

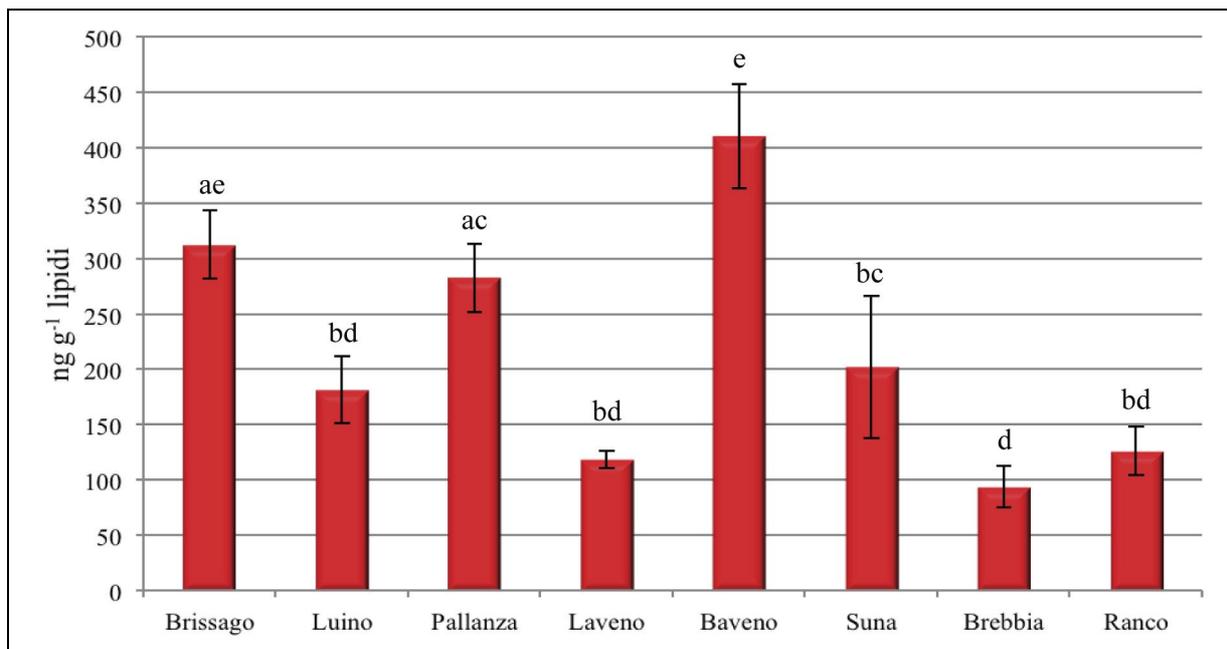


Fig. 5.1.13. Concentrazione degli IPA totali misurata nelle otto stazioni di campionamento nel mese di maggio 2011), lettere differenti indicano una differenza significativa tra stazioni.

La figura 5.1.14 mostra come, nel campionamento di maggio 2011, gli IPA con minor numero di anelli aromatici condensati (2-3 anelli) fossero superiori a quelli a maggior grado di condensazione (4-5-6 anelli). Rispetto al campionamento 2010, inoltre, i rapporti percentuali tra classi di condensazione sono piuttosto differenti; nel 2010, infatti, prevalevano gli IPA con 4 anelli (49%), mentre quelli meno condensati erano solamente il 29%.

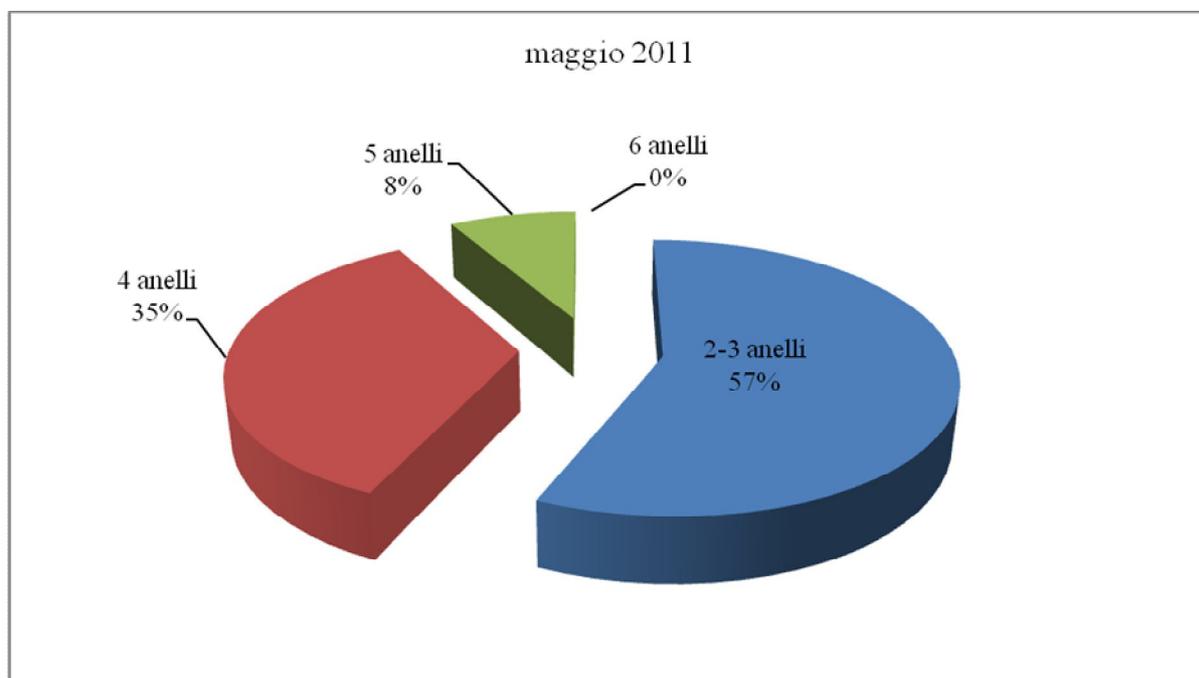


Fig. 5.1.14. Pattern di contaminazione degli IPA: percentuali medie delle diverse classi di IPA, divise per numero di anelli condensati.

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, cioè quelli risultanti dallo scarico del petrolio e derivati, che contengono le più alte concentrazioni di IPA alchilati a minor peso molecolare con 2 e 3 anelli. 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 & Zheng, 2003).

Per ciascun sito del bacino 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* - benz(α)antracene, crisene,benzo(β)fluorantene, benzo(k)fluorantene, benzo(α)pirene, indeno(1,2,3-cd)pirene, dibenz(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 (Colombo *et al.*, 1989), mentre valori >1 segnalano un'origine petrogenica.

La tabella 5.1.5 mostra il rapporto LMW/HMW per il campionamento di maggio 2011: risulta chiaro come, per tutte le stazioni di campionamento, il rapporto sia sempre superiore all'unità, indicando un'origine petrogenica, legata quindi a sversamenti diretti di petrolio e derivati.

Tab. 5.1.5. Rapporti LMW/HMW calcolati in ciascuna delle otto stazioni di campionamento a maggio 2011.

stazione di campionamento	(LMW/HMW)
BRISSAGO	3,3
LUINO	3,3
PALLANZA	4,5
LAVENO	1,9
BAVENO	2,0
SUNA	3,7
BREBBIA	1,8
RANCO	3,5

Campionamento tardo-estivo (settembre 2011)

Il confronto stagionale 2011 (Fig. 5.1.14) evidenzia ancora una volta come i livelli di xenobiotici siano tendenzialmente sempre superiori nel campionamento tardo-estivo, con differenze significative per quattro stazioni (Laveno, Suna, Brebbia e Ranco). L'unica stazione in controtendenza è Brissago, che presenta un valore primaverile significativamente maggiore rispetto a quello tardo-estivo. Gli elevati valori rilevati a settembre 2011, se rappresentano una novità per le altre classi di composti di sintesi monitorati, erano già stati messi in evidenza per gli IPA nel 2010 (CIP AIS, 2010). Questo particolare andamento era stato imputato all'attività turistica che contraddistingue il Verbano nella stagione estiva, caratterizzata da un intenso traffico di battelli e piccole imbarcazioni da diporto, oltre che da numerose attività ricreative (tra cui i *barbecue*) abitualmente intraprese lungo le rive del lago. Ciò ha portato a ipotizzare che la contaminazione da IPA del Verbano vari stagionalmente secondo le sorgenti d'immissione e che l'afflusso turistico stagionale giochi un ruolo

fondamentale nell'inquinamento da parte di questi composti. I dati 2011 sembrano suffragare tale ipotesi, in quanto in alcune stazioni (Laveno, Suna, Brebbia e Ranco) le concentrazioni di IPA totali misurate a settembre sono aumentate di 2-3 volte rispetto ai valori di maggio. Anche il rapporto LMW/HMW cambia radicalmente per molte stazioni di prelievo, rispetto a quanto evidenziato nel campionamento di maggio 2011 (Tab. 5.1.6). Ad eccezione di Brissago, in cui continua a prevalere un inquinamento di tipo petrogenico, le altre stazioni presentano un netto calo del valore del rapporto LMW/HMW, indicando un maggiore rilascio di IPA da parte di combustioni incomplete (sorgente pirogenica). Laveno e Ranco presentano valori inferiori all'unità, mentre Pallanza, Baveno e Suna mostrano un rapporto solo leggermente superiore a 1. Possiamo, dunque, concludere che anche i dati 2011 sembrano confermare quanto ipotizzato per il 2010, vale a dire che a una contaminazione "di base" di tipo petrogenico, evidente nella stagione primaverile, si sovrappone e, addirittura, prevale un'origine pirogenica estiva, probabilmente legata al turismo.

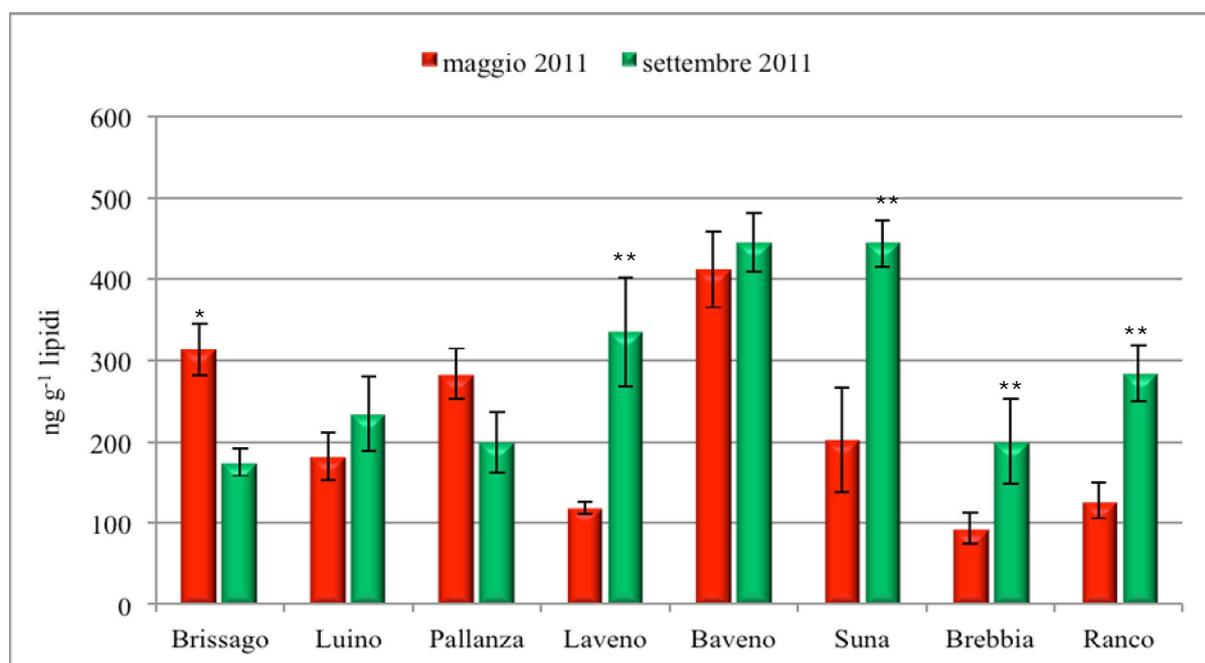


Fig. 5.1.14. Comparazione tra gli IPA totali (\pm deviazione standard) misurati nelle otto diverse stazioni di campionamento a maggio e settembre 2011. Le differenze significative si riferiscono al confronto tra stagioni (two-way ANOVA, Bonferroni *post-hoc* test, * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$).

Tab. 5.1.6. Rapporti LMW/HMW calcolati in ciascuna delle otto stazioni di campionamento a settembre 2011.

Stazione di campionamento	LMW/HMW
BRISSAGO	2,3
LUINO	1,7
PALLANZA	1,1
LAVENO	0,7
BAVENO	1,1
SUNA	1,2
BREBBIA	1,8
RANCO	0,9

Entrando maggiormente nel dettaglio del campionamento di settembre, la figura 5.1.15 mostra come le due stazioni di campionamento poste all'interno del Bacino di Pallanza siano statisticamente differenti rispetto a tutte le altre, evidenziando un probabile ingresso di questi

contaminanti ambientali dal Fiume Toce. Laveno, posta di fronte al Bacino Borromeo e prossima alla foce del Fiume Boesio è il sito con la più alta concentrazione di IPA dopo Baveno e Suna e presenta differenze significative con tutte le altre stazioni, ad eccezione di Luino e Ranco. Quindi, anche per questa classe di composti, la zona centrale del Verbano, Bacino di Pallanza compreso, sembra essere la zona a maggior impatto ambientale. Confrontando tali livelli con i valori riscontrati in letteratura scientifica, possiamo comunque sottolineare il fatto che l'inquinamento da IPA del Verbano non sembra particolarmente elevato, in quanto ben al di sotto dei livelli di tali idrocarburi rilevati in ambienti considerati pesantemente contaminati (CIP AIS, 2010).

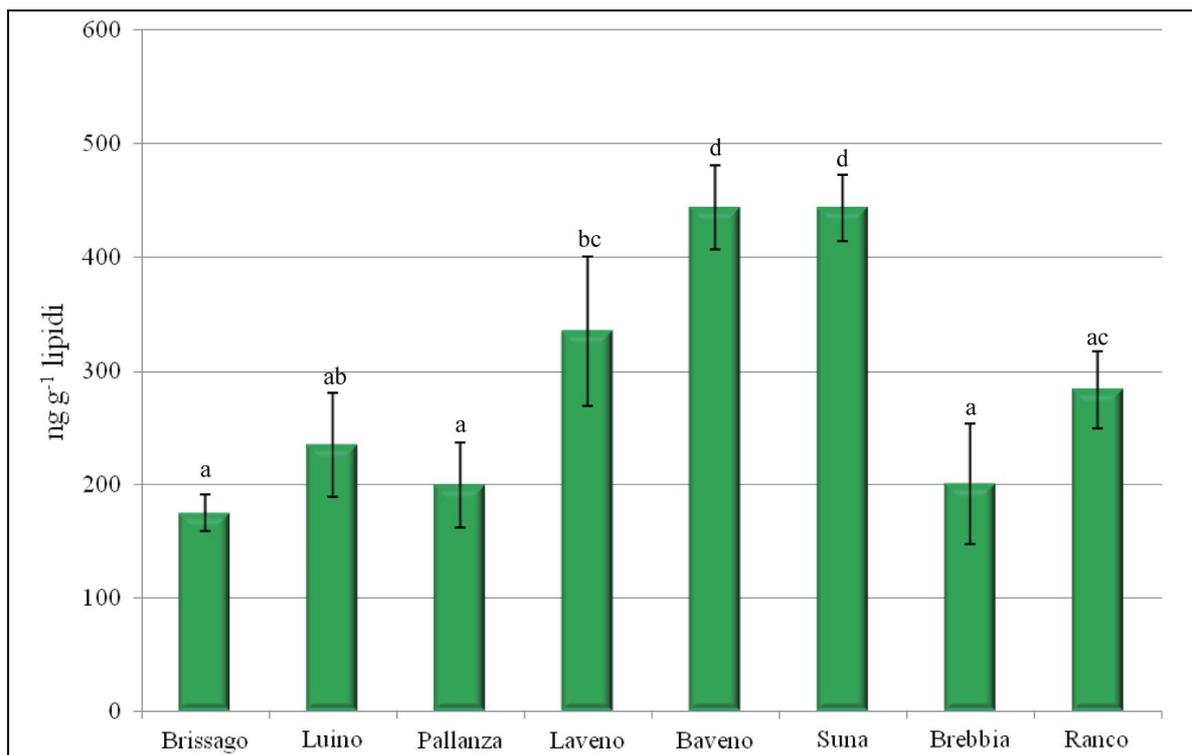


Fig. 5.1.15. Concentrazione degli IPA totali misurata nelle otto stazioni di campionamento nel mese di settembre 2011. Per l'analisi statistica (ANOVA, Bonferroni *post-hoc* test, $p < 0,05$), lettere differenti indicano una differenza significativa tra stazioni.

La figura 5.1.16 evidenzia i rapporti percentuali tra le diverse classi di IPA, suddivise per numero di anelli aromatici: gli IPA meno condensati (2-3 anelli) rappresentano la classe più numerosa (46%), seguita dai composti con 4 anelli aromatici (32%). Seguono, infine, gli IPA con 5 anelli (18%) e 6 anelli condensati (4%). Rispetto al campionamento di maggio 2011, è possibile osservare come la percentuale di IPA a 4 anelli di condensazione sia rimasta pressoché invariata, mentre la percentuale di quelli meno condensati (2-3 anelli) sia decisamente diminuita, passando da un 57% a un 46%. Gli IPA più condensati hanno subito, infine, un brusco aumento, passando dall'8% al 18% (5 anelli condensati) e dalla loro totale mancanza fino al 4% (6 anelli).

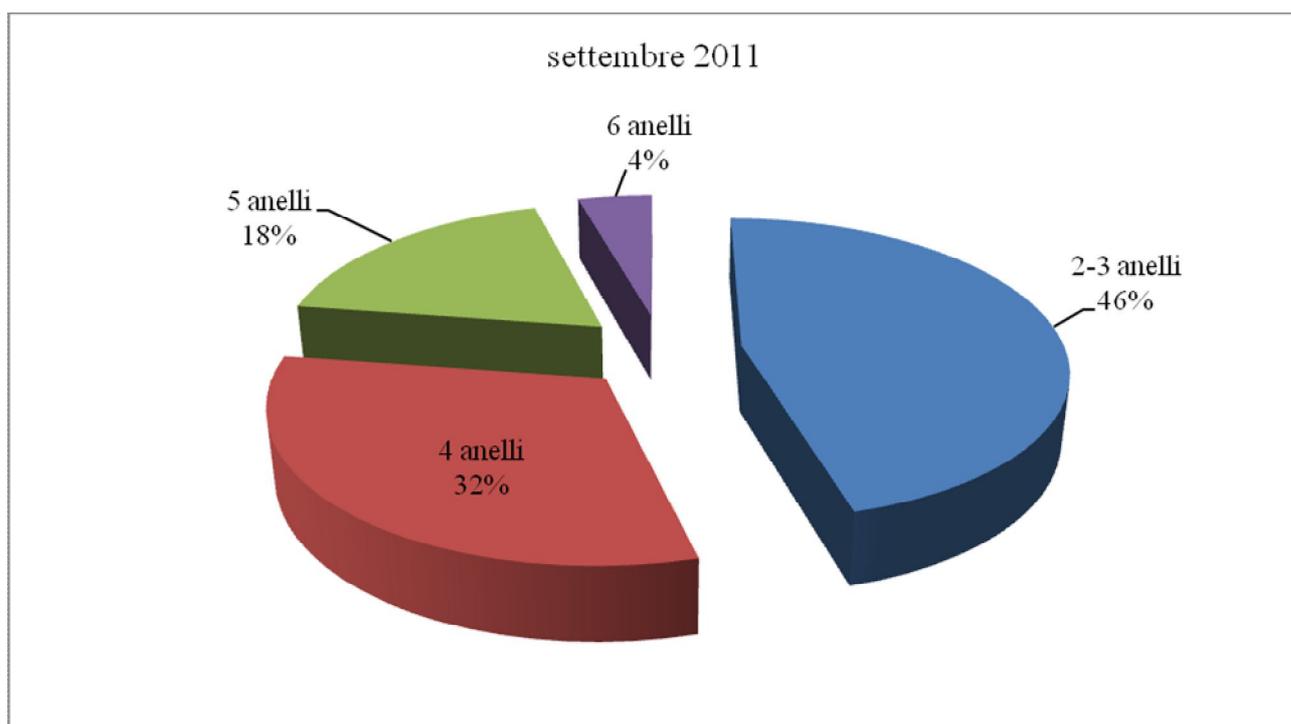


Fig. 5.1.16. Pattern di contaminazione degli IPA: percentuali medie delle diverse classi di IPA, divise per numero di anelli condensati.

Contaminazione da HCB e HCH

Campionamento primaverile (maggio 2011)

La contaminazione da esaclorobenzene (HCB) è risultata di modesta entità, come già rilevato nelle campagne di monitoraggio svolte negli scorsi anni (CIP AIS, 2010), con valori massimi registrati a Baveno di soli 4 ng g⁻¹ lipidi (Fig. 5.1.17). Inoltre, è stata piuttosto omogenea, in quanto tutte le stazioni sono risultate non significativamente differenti, ad eccezione di Baveno e Ranco, rispettivamente il sito più e meno contaminato.

I diversi isomeri dell'esaclorocicloesano (α , β , δ , γ) hanno anch'essi mostrato una contaminazione del tutto trascurabile, con una concentrazione massima di circa 4 ng g⁻¹ lipidi misurata a Baveno e una minima misurata a Pallanza (2 ng g⁻¹ lipidi). I due isomeri prevalenti in tutti i siti di prelievo sono stati il γ -HCH (lindano) e il suo metabolita β -HCH (Fig. 5.1.18).

I livelli di HCH e HCB misurati nel mese di maggio sono perfettamente paragonabili a quelli monitorati nello stesso mese del 2010, a testimonianza del fatto che questi contaminanti non sembrano rappresentare una minaccia per il Verbano, non essendoci nuove immissioni dal bacino.

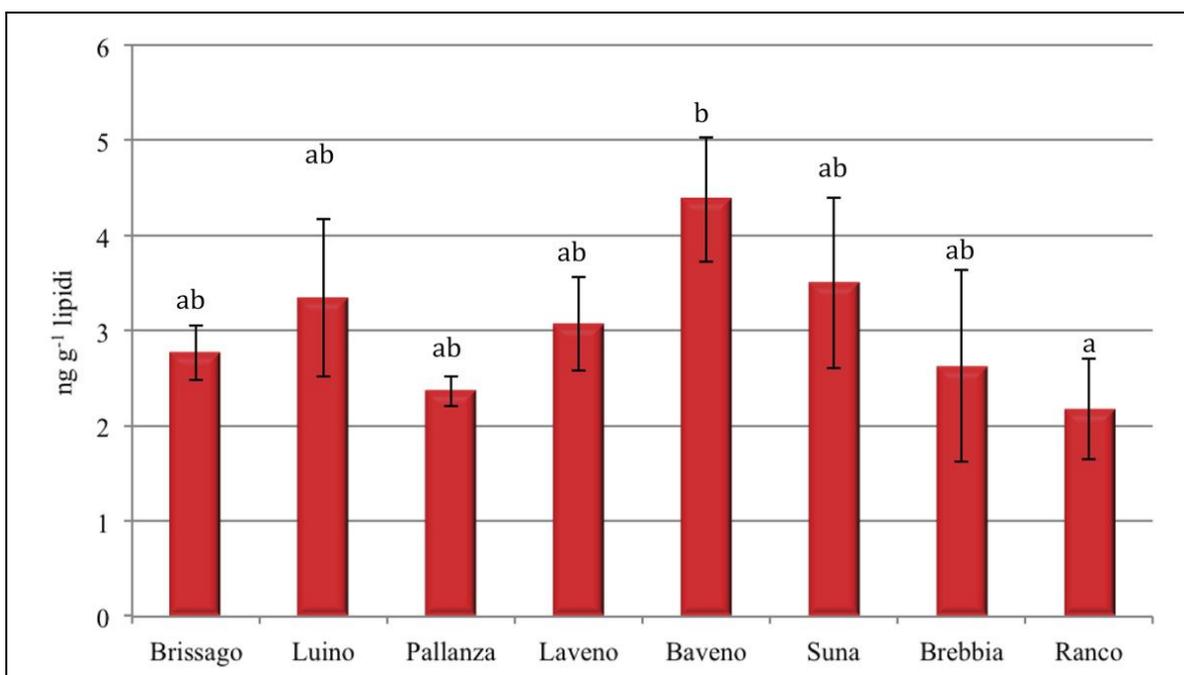


Fig. 5.1.17. Concentrazione dell'HCB misurata nelle otto stazioni di campionamento nel mese di maggio 2011, lettere differenti indicano una differenza significativa tra stazioni.

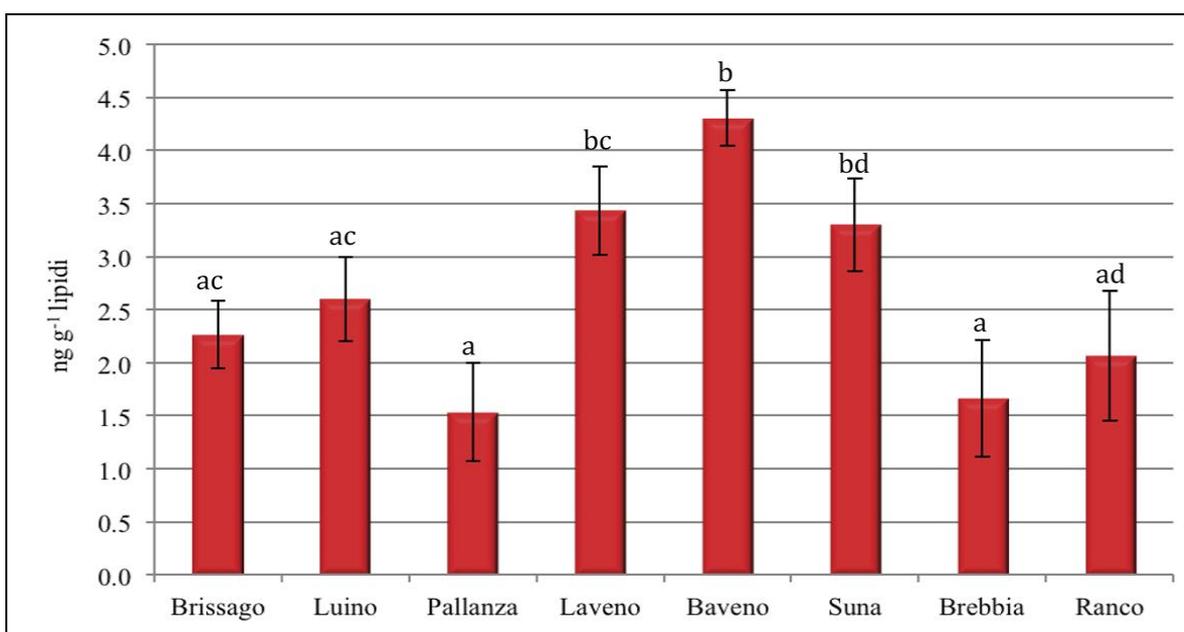


Fig. 5.1.18. Concentrazione degli HCH totali (isomeri α , β , δ , γ) misurata nelle otto stazioni di campionamento nel mese di maggio 2011, lettere differenti indicano una differenza significativa tra stazioni.

Campionamento tardo-estivo (settembre 2011)

Anche per l'HCB si osserva lo stesso fenomeno notato per tutte le altre classi di composti, vale a dire un aumento significativo dei suoi livelli nel campionamento tardo-primaverile per tutte le stazioni (Fig. 5.1.19). Tale aumento, 2-3 volte superiore ai valori primaverili, ha determinato il raggiungimento di concentrazioni superiori a quelle del settembre 2010 (CIPAIS, 2010), in cui si erano registrati livelli di appena 2-3 ng g⁻¹ lipidi.

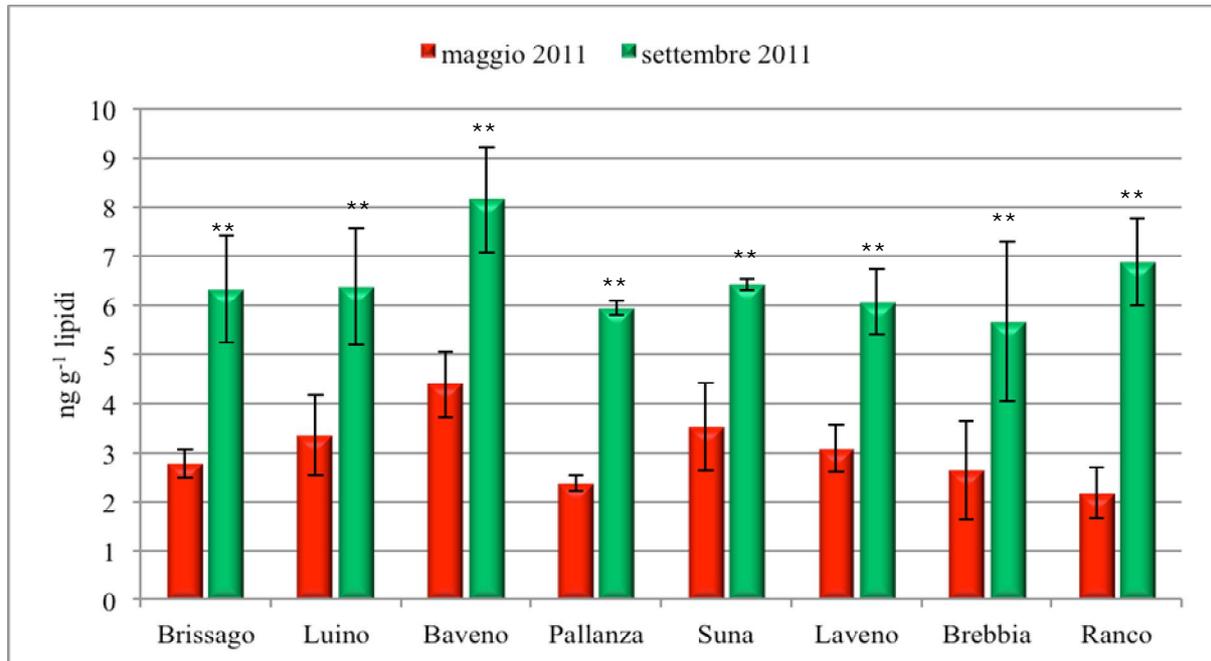


Fig. 5.1.19. Comparazione tra i valori di HCB (\pm deviazione standard) misurati nelle otto diverse stazioni di campionamento a maggio e settembre 2011. Le differenze significative si riferiscono al confronto tra stagioni (two-way ANOVA, Bonferroni *post-hoc* test, * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$).

Come si può osservare dalla figura 5.1.20, anche il pattern di contaminazione è leggermente differente rispetto a quello primaverile, in quanto sembra che la contaminazione da HCB sia estremamente omogenea nella cuvetta lacustre, almeno per gli strati più superficiali dove il bivalve vive. Non esistono, infatti, differenze significative tra le otto differenti stazioni di campionamento.

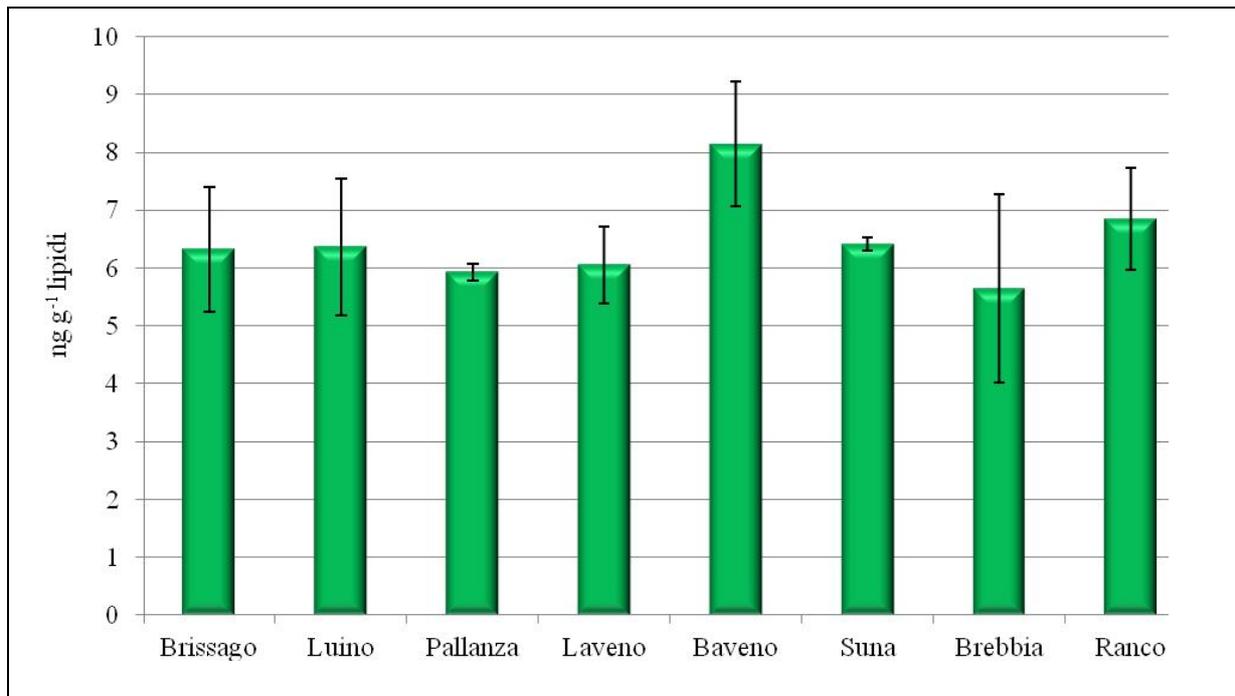


Fig. 5.1.20. Concentrazione dell'HCB misurata nelle otto stazioni di campionamento nel mese di settembre 2011.

Anche per la somma degli isomeri di HCH si sono registrati valori superiori al campionamento primaverile per tutte le stazioni, anche se differenze significative sono state calcolate solo per Pallanza e Laveno (Fig. 5.1.21).

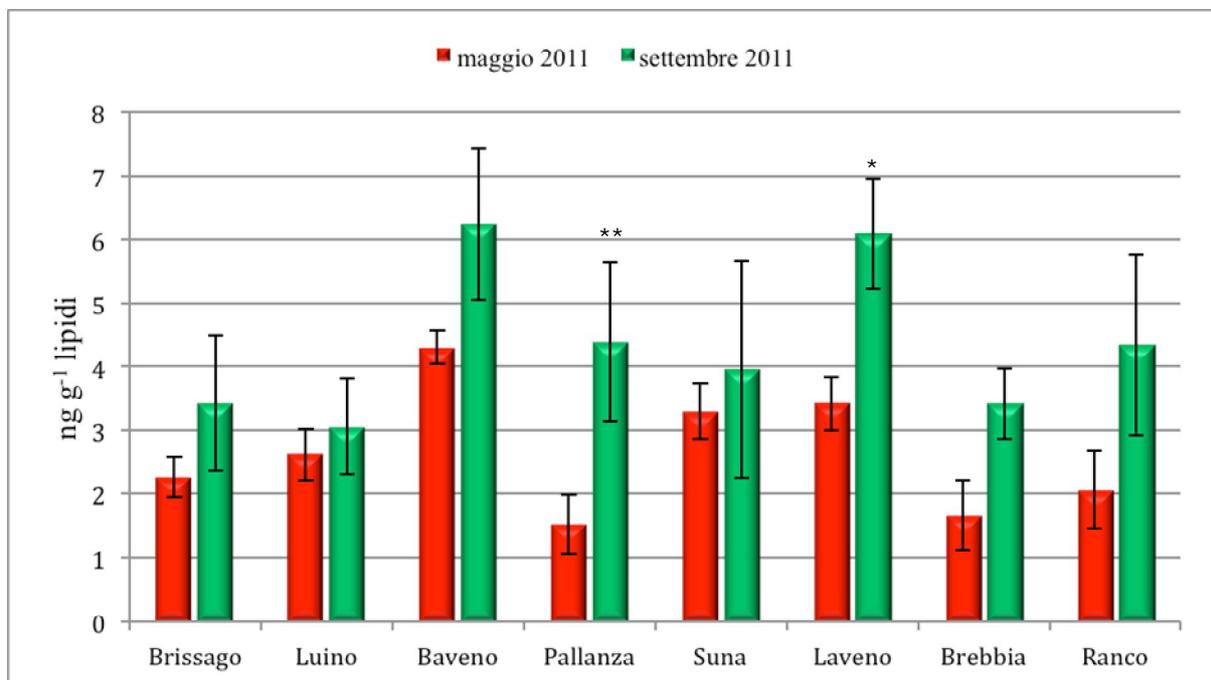


Fig. 5.1.21. Comparazione tra i valori di HCH totali (\pm deviazione standard) misurati nelle otto diverse stazioni di campionamento a maggio e settembre 2011. Le differenze significative si riferiscono al confronto tra stagioni (two-way ANOVA, Bonferroni *post-hoc* test, * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$).

A differenza dell'HCB, la situazione per gli HCH totali è meno omogenea, in quanto Pallanza ha mostrato differenze significative con Brissago, Luino Brebbia e Ranco, mentre Suna solo con Brissago, Luino e Suna. Tutte le altre, invece, sono risultate non significativamente differenti tra loro (Fig. 5.1.22).

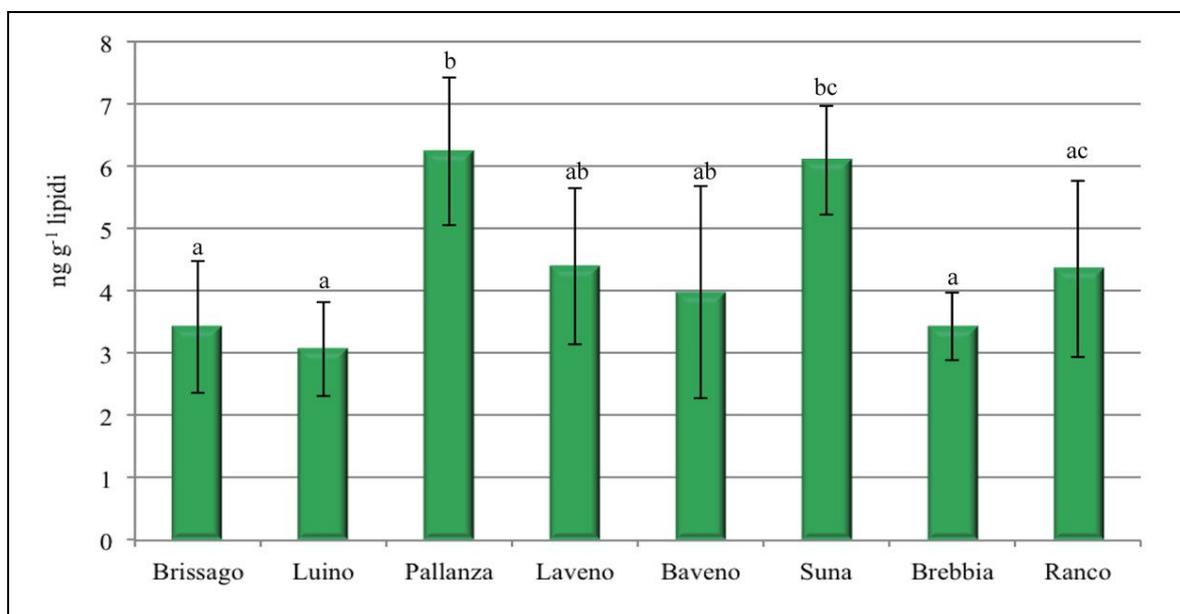


Fig. 5.1.22. Concentrazione degli HCH misurata nelle otto stazioni di campionamento nel mese di settembre 2011, lettere differenti indicano una differenza significativa tra stazioni.

Contaminazione da organofosforati e carbammati

Come negli anni precedenti, i livelli degli insetticidi organofosforati e dei carbammati sono sempre risultati inferiori ai limiti di rilevabili strumentale per tutte le stazioni di prelievo e per entrambi i periodi stagionali.

Considerazioni finali

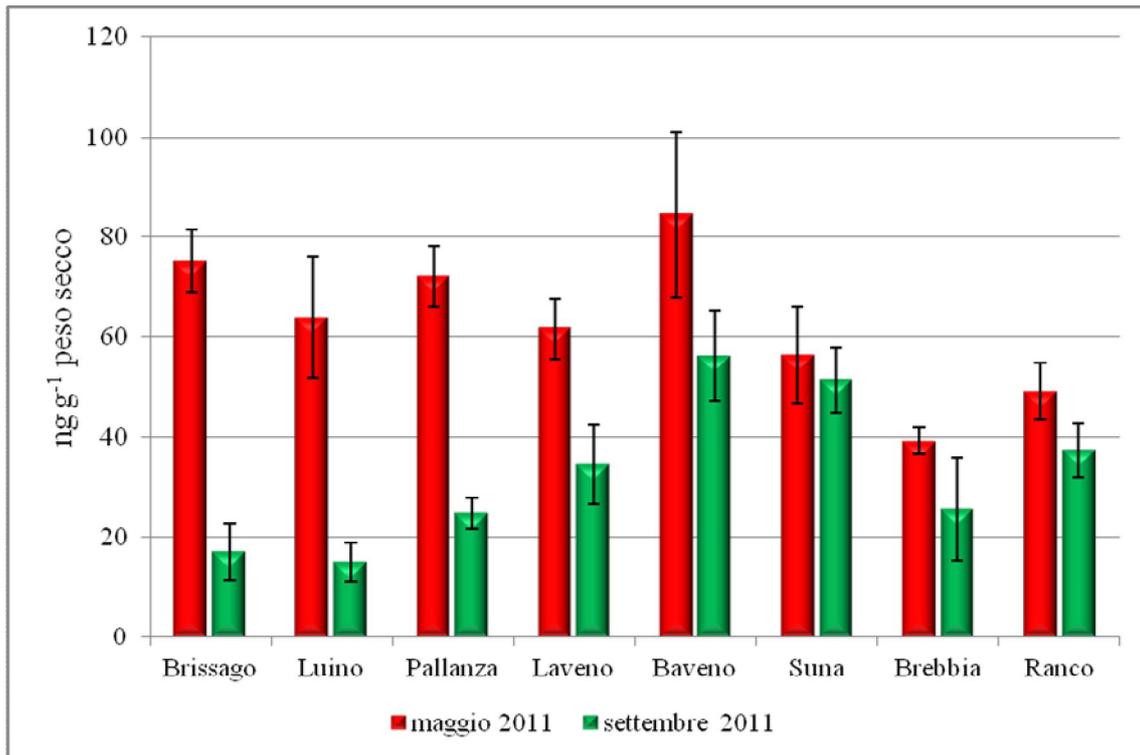
Dai dati ottenuti nel 2011 mediante il biomonitoraggio con *Dreissena polymorpha* emerge come la contaminazione da DDT sembra continuare il suo andamento in diminuzione, già osservato nel 2010. I valori di DDT totali, soprattutto per il campionamento tardo-estivo, risultano sempre più elevati nelle due stazioni di prelievo poste all'interno del Bacino di Pallanza (Baveno e Suna). Anche i livelli di PCB e IPA sono risultati confrontabili con i dati 2010, nonostante qualche variazione legata al punto di prelievo, evidenziata soprattutto per gli IPA.

L'impiego di tale organismo-sentinella si è rivelato una volta di più estremamente utile per valutare rapidamente eventuali variazioni nel grado di contaminazione da composti di sintesi, in quanto, il dato più sorprendente è stato sicuramente il fatto che le concentrazioni tardo-estive di tutti i composti analizzati sono risultate paragonabili o superiori rispetto ai livelli primaverili. Questo dato è assolutamente in controtendenza rispetto ai risultati ottenuti negli anni passati, in quanto i valori primaverili sono sempre stati decisamente più alti rispetto al prelievo effettuato nel periodo post-riproduttivo, ad eccezione degli IPA. La causa che ipotizziamo possa essere la responsabile di tale comportamento è legata alla particolare meteorologia che si è verificata nel periodo primaverile-estivo 2011, nel quale si è avuto un lungo periodo siccitoso e molto caldo nel mese di aprile e maggio, seguito da un giugno e

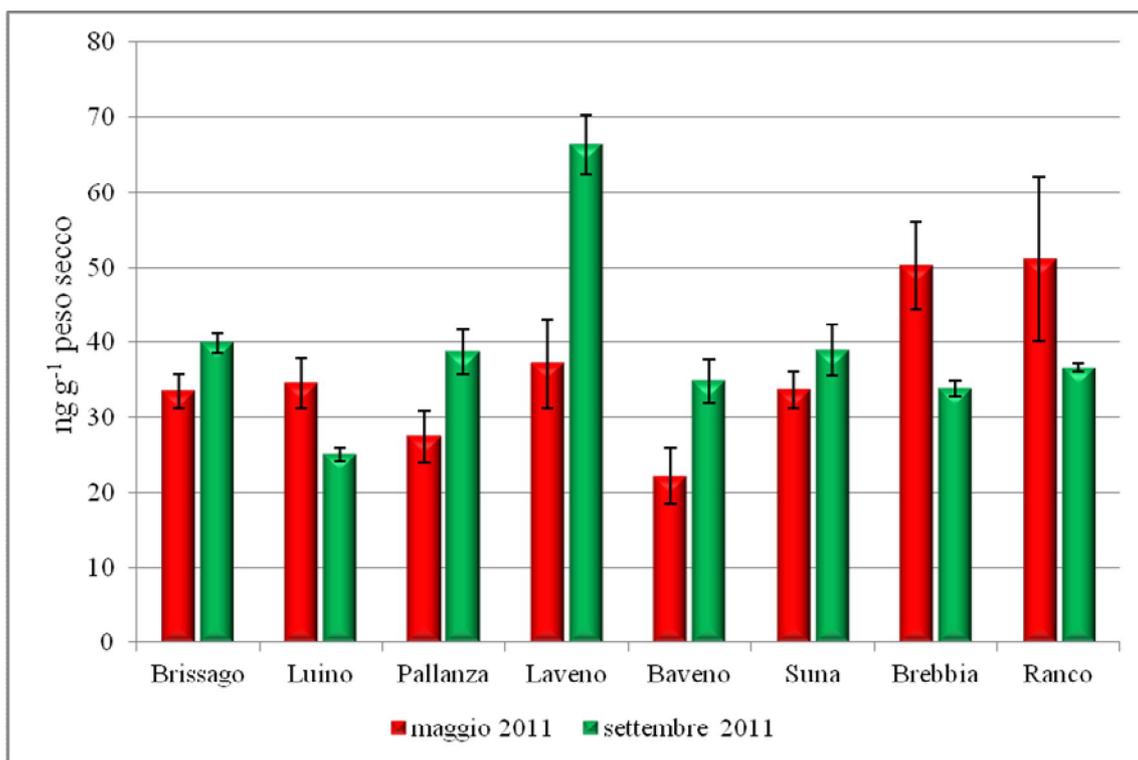
luglio particolarmente freschi e piovosi. Questo potrebbe da un lato aver determinato un rilascio di contaminanti dal bacino prevalentemente nel secondo periodo, dall'altro potrebbe addirittura avere ritardato il rilascio di gameti da parte dei bivalvi, con sconfinamento anche nel mese di settembre, quando abitualmente le gonadi di *D. polymorpha* sono ormai vuote.

ALLEGATI

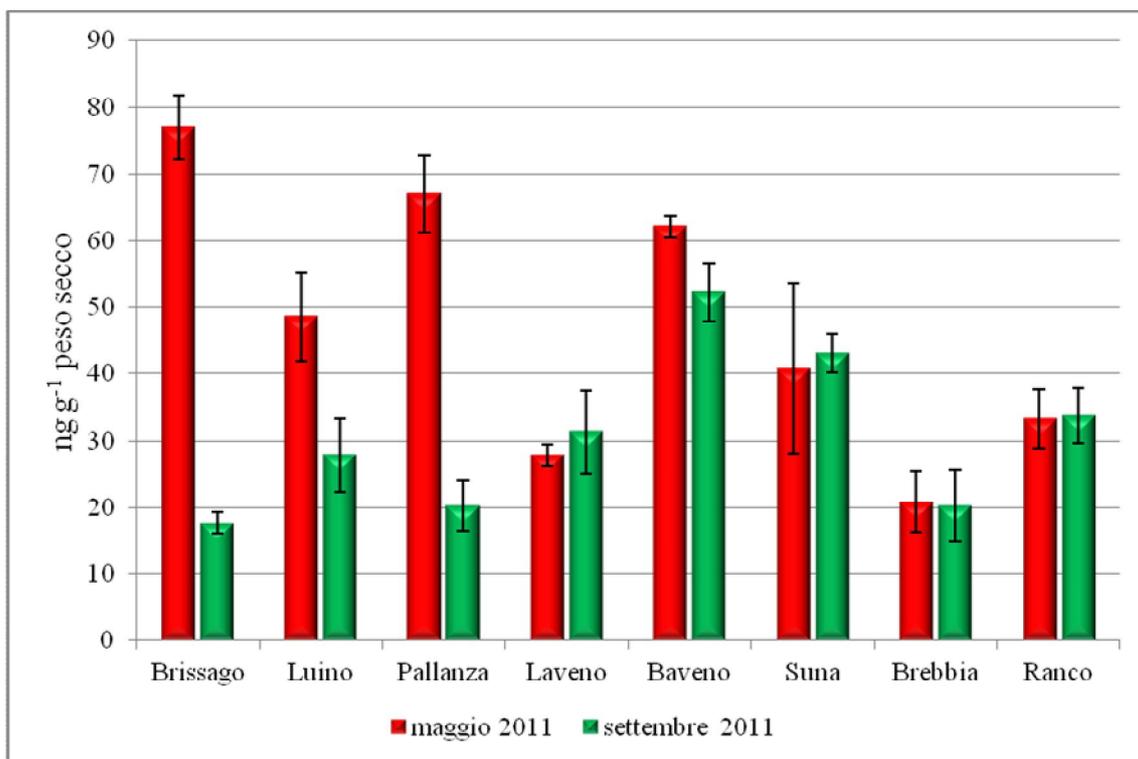
Per una maggiore possibilità di confronto tra i dati, in quest'allegato vengono riportati i valori dei diversi contaminanti monitorati, divisi per stagione di prelievo, espressi su peso secco.



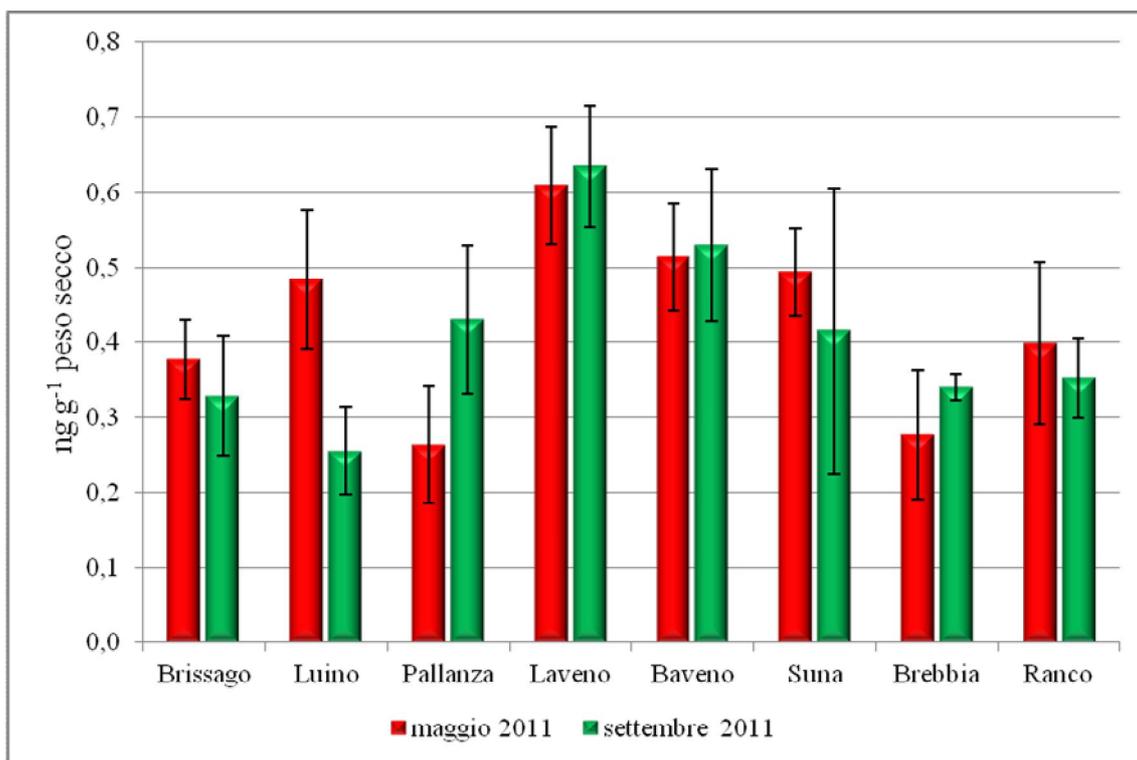
Allegato 1. Confronto tra i livelli di DDT totali misurati nelle otto stazioni di campionamento nel maggio e settembre 2010 normalizzati sul peso secco.



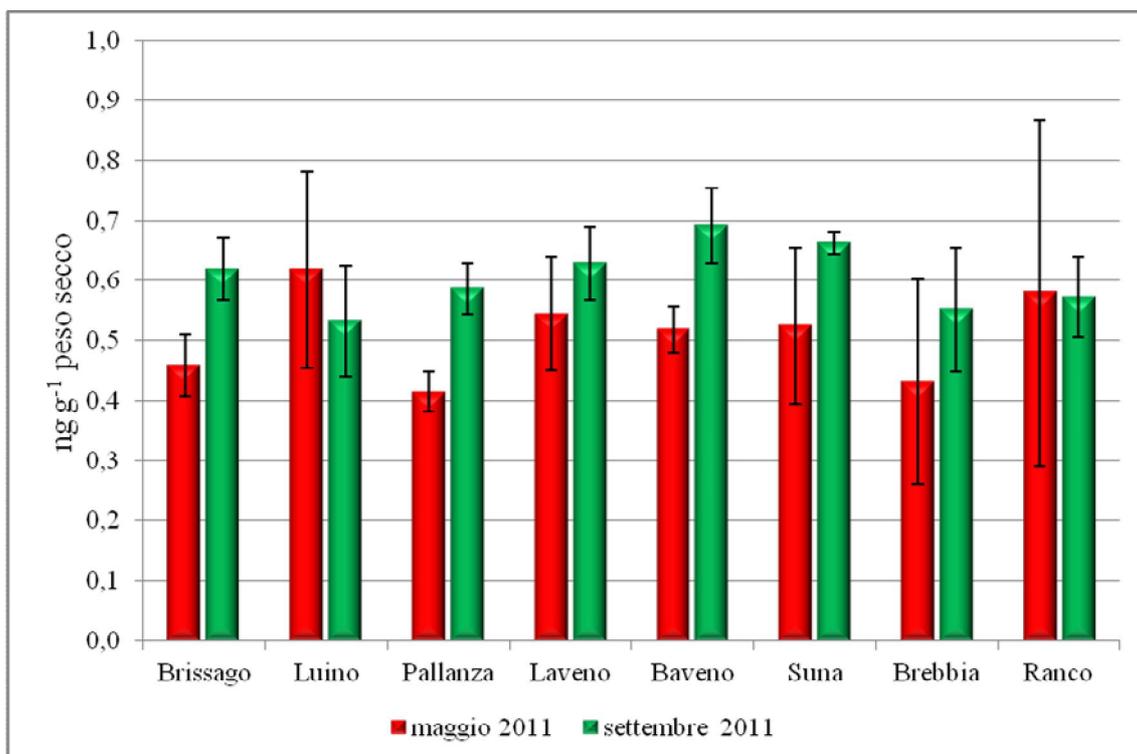
Allegato 2. Confronto tra i livelli di PCB totali misurati nelle otto stazioni di campionamento nel maggio e settembre 2010 normalizzati sul peso secco.



Allegato 3. Confronto tra i livelli di IPA totali misurati nelle otto stazioni di campionamento nel maggio e settembre 2010 normalizzati sul peso secco.



Allegato 4. Confronto tra i livelli di HCH totali misurati nelle otto stazioni di campionamento nel maggio e settembre 2010 normalizzati sul peso secco.



Allegato 5. Confronto tra i livelli di HCB totali misurati nelle otto stazioni di campionamento nel maggio e settembre 2010 normalizzati sul peso secco.

Elementi in traccia

Davide A.L. Vignati, Luca Ghislanzoni, Benedetta Ponti, Gianni Tartari, CNR-IRSA, Brugherio (MB)

Determinazione analitica

Le analisi degli elementi in traccia sono state eseguite sui medesimi campioni utilizzati per i microinquinanti organici. Si rimanda, quindi, alla sezione relativa a tali composti per le procedure di campionamento e pretrattamento del materiale.

Aliquote di campioni liofilizzati (0,1–0,2 g) sono state pesate in crogioli di Teflon e sottoposte a mineralizzazione acida (6 mL HNO₃ concentrato + 2 mL di acqua ultrapura) in forno a microonde (Preekem, EU Excel 2000). Per ogni serie di campioni mineralizzati sono stati inclusi un bianco procedurale e un materiale di riferimento del *Bureau Communautaire de Référence* (BCR278 – *mussel tissue*). Al termine della mineralizzazione, le soluzioni risultanti sono state diluite a 50 mL con acqua ultrapura e analizzate per il contenuto di As, Cd, Cr, Ni e Pb tramite spettroscopia di assorbimento atomico con fornetto di grafite (GFAAS). Il contenuto di mercurio è stato determinato su altre aliquote di campioni liofilizzati utilizzando un apparecchio AMA254 (*Automated Mercury Analyzer*, FKV, Bergamo). In base ai risultati ottenuti sul materiale di riferimento, il recupero si è attestato tra il 90% e il 120% dei valori certificati per As, Cr, Ni, Hg e Pb, mentre è risultato del 75–85% per il Cd.

Nel caso del mercurio, i campioni sono stati analizzati in triplo, adottando, come criterio di qualità, che il coefficiente di variazione percentuale (C.V.) non fosse superiore al 10%. Nel caso di mancato rispetto del criterio di qualità sono state effettuate misure aggiuntive (fino ad un massimo di 5) e sono state selezionate le tre misure che fornivano la deviazione standard minore.

Concentrazioni nel Bacino di Pallanza

Nel caso dell'arsenico, le concentrazioni nei *pool* di individui di *Dreissena polymorpha* campionati nelle stazioni di Baveno, Suna e Pallanza-Villa Taranto (da qui in avanti Pallanza) non presentano variazioni spaziali di rilievo (C.V. tra le tre stazioni inferiore al 10%; Tab. 5.1.7), sebbene i livelli di settembre siano circa la metà rispetto a quelli di maggio. Per tutti gli altri elementi, la variabilità spaziale è più elevata, con C.V. del 25–70% almeno in uno dei due periodi di indagine. Inoltre, Cd, Cr, Ni, Pb e Hg tendono ad avere concentrazioni più alte in settembre, soprattutto nelle stazioni di Baveno e Pallanza. Con l'eccezione del mercurio (si veda il prossimo paragrafo), queste osservazioni sono in linea con quelle per il 2010 e suggeriscono un contenuto aumento di apporti antropici di elementi in traccia durante il periodo estivo.

Nel caso del mercurio, la presenza di concentrazioni più elevate nel periodo tardo-estivo (settembre) è un'importante novità rispetto ai precedenti periodi di indagine (CIPAIS, 2011) e si accompagna anche ad una ridotta differenza di contaminazione osservate tra i molluschi provenienti dal Bacino di Pallanza rispetto a quelli dell'asse Nord-Sud. Per gli altri elementi, non sono invece da segnalare variazioni di rilievo rispetto al 2010.

Tab. 5.1.7. Concentrazioni di elementi in traccia (in mg kg⁻¹ di peso secco) in individui di *Dreissena polymorpha* prelevati nelle tre stazioni del Bacino di Pallanza nei periodi di maggio 2011 e settembre 2011.

	As		Cd		Cr		Ni		Pb		Hg	
	Mag.	Sett.	Mag.	Sett.	Mag.	Sett.	Mag.	Sett.	Mag.	Sett.	Mag.	Sett.
Baveno	9,34	5,53	3,05	3,06	4,49	14,9	34,6	34,0	1,01	3,75	0,052	0,079
Suna	9,25	5,02	2,98	3,27	3,07	4,96	20,3	21,3	0,467	1,32	0,024	0,040
Pallanza	9,30	4,47	3,12	5,47	2,37	4,59	16,2	32,3	0,725	1,15	0,022	0,028
Media	9,30	5,01	3,05	3,93	3,31	8,17	23,7	29,2	0,73	2,07	0,033	0,049
Dev. St.	0,05	0,53	0,07	1,34	1,08	5,88	9,66	6,89	0,27	1,45	0,016	0,027
C.V. (%)	0,48	10,5	2,15	34,0	32,7	72,0	40,8	23,6	36,8	70,0	50,4	54,7

Concentrazioni lungo l'asse Nord-Sud

Con poche eccezioni, le concentrazioni di tutti gli elementi analizzati sono risultate relativamente omogenee (C.V. < 25%) tra le varie stazioni localizzate lungo l'asse Nord-Sud del lago (Tab. 5.1.8). Su base stagionale, alcuni elementi mostrano tuttavia una tendenza all'aumento delle concentrazioni da maggio a settembre nelle stazioni di Luino, Laveno, Brebbia (Cr e Pb) e Brissago (Cd). Tendendo conto delle numerose variabili ambientali e antropiche in gioco, la situazione del 2011 conferma essenzialmente quella del 2010 con una sostanziale omogeneità, cui si sovrappongono (localmente e periodicamente) apporti locali di modesta entità.

Tab. 5.1.8. Concentrazioni di elementi in traccia (in mg kg⁻¹ di peso secco) in individui di *Dreissena polymorpha* prelevati lungo l'asse Nord-Sud del Lago Maggiore nei periodi di maggio 2011 e settembre 2011.

	As		Cd		Cr		Ni		Pb		Hg	
	Mag.	Sett.	Mag.	Sett.	Mag.	Sett.	Mag.	Sett.	Mag.	Sett.	Mag.	Sett.
Brissago	9,73	3,84	3,67	6,12	2,46	6,17	17,1	28,6	1,02	1,80	0,020	0,024
Luino	7,83	6,73	2,18	3,73	1,90	9,35	23,6	27,8	0,372	2,25	0,022	0,026
Laveno	8,56	4,32	2,01	2,74	2,50	4,27	19,7	27,8	0,434	4,1	0,034	0,028
Brebbia	8,29	4,61	2,25	2,43	1,95	4,07	12,9	23,0	1,41	1,14	0,036	0,024
Ranco	7,72	4,52	1,93	2,72	2,93	4,12	15,4	26,7	0,948	2,19	0,021	0,027
Media	8,42	4,80	2,41	3,55	2,35	5,60	17,7	26,8	0,84	2,29	0,027	0,026
Dev. St.	0,72	1,00	0,64	1,36	0,38	2,03	3,66	1,99	0,39	0,97	0,007	0,002
C.V. (%)	8,6	20,8	26,6	38,3	16,3	36,3	20,6	7,42	46,4	42,3	25,8	5,9

Confronto tra le due zone di campionamento (Bacino di Pallanza – Bacino principale)

Con la sola eccezione del mercurio, le concentrazioni medie negli organismi prelevati nel Bacino di Pallanza e nel bacino principale del Lago Maggiore non evidenziano differenze di rilievo tra le due zone in entrambi i periodi di studio (Figg. 5.1.19 e 5.1.20). Nel caso di Cr e Ni, le stazioni di Baveno e Pallanza hanno, su base stagionale, livelli di circa 1,5 volte superiori a quelli delle altre stazioni. Tuttavia, queste differenze determinano solamente un aumento delle deviazioni standard associate ai corrispondenti valori medi.

Nel caso del mercurio, le concentrazioni medie tra le due zone sono confrontabili in maggio e più elevate nel Bacino di Pallanza in settembre. In particolare, in maggio 2011 le concentrazioni di Hg nei molluschi prelevati a Suna e Pallanza sono confrontabili con i livelli dei campioni provenienti dall'asse Nord-Sud del lago; mentre in settembre 2011 solo la stazione di Pallanza è paragonabile a quelle del bacino principale del lago. Si tratta di una situazione nuova per il quinquennio di indagine poiché, negli anni 2008–2010, le concentrazioni di Hg erano più elevate in maggio e le stazioni di Baveno e Suna tendevano a mostrare livelli più alti delle altre stazioni.

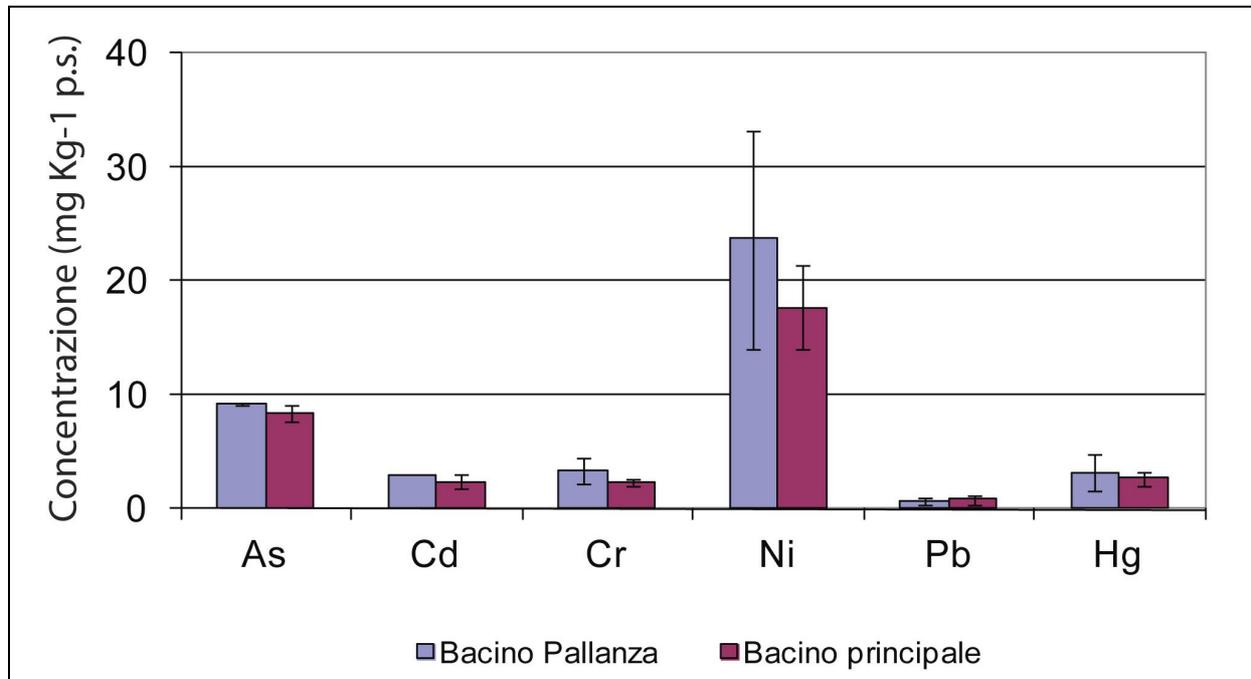


Fig. 5.1.19. Concentrazioni medie degli elementi in traccia (in mg kg⁻¹ peso secco) in individui di *Dreissena polymorpha* prelevati nelle stazioni del Bacino di Pallanza e del Bacino principale del Lago Maggiore (asse Nord-Sud) in maggio 2011. Si vedano le tabelle 5.1.7 e 5.1.8 per il dettaglio dei risultati delle singole stazioni. N.B.: i valori di Hg sono moltiplicati per un fattore 100.

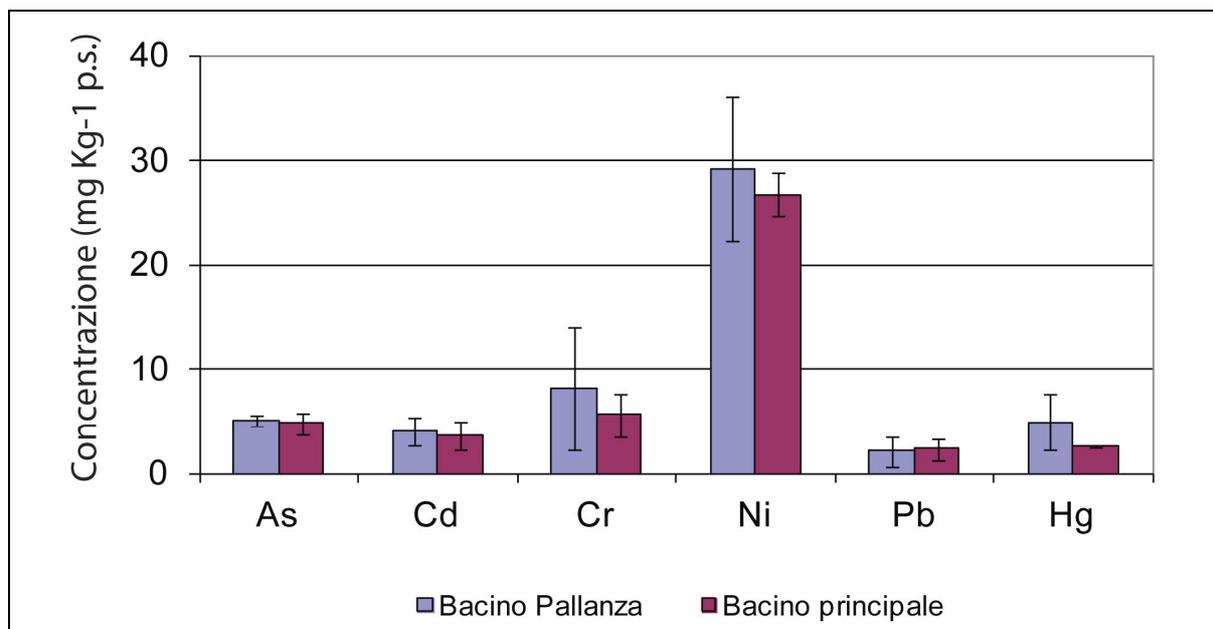


Fig. 5.1.20. Concentrazioni medie degli elementi in traccia (in mg kg⁻¹ peso secco) in individui di *Dreissena polymorpha* prelevati nelle stazioni del Bacino di Pallanza e del Bacino principale del Lago Maggiore (asse Nord-Sud) in settembre 2011. Si vedano le tabelle 5.1.7 e 5.1.8 per il dettaglio dei risultati delle singole stazioni. N.B.: i valori di Hg sono moltiplicati per un fattore 100.

Conclusioni generali sul biomonitoraggio degli elementi in traccia con *D. polymorpha*

Le indagini con *Dreissena polymorpha* per l'anno 2011 confermano in buona parte quanto osservato nel 2010. Relativamente alla contaminazione da elementi in traccia in *D. polymorpha*, il Lago Maggiore appare come un corpo idrico caratterizzato da una sostanziale omogeneità con l'eccezione di qualche fluttuazione stagionale prontamente registrata dall'organismo sentinella. Due elementi di rilievo sono da segnalare relativamente alla contaminazione da Hg: l'inversione di tendenza nell'andamento stagionale della contaminazione nel Bacino di Pallanza (concentrazioni più elevate in settembre) e la diminuzione generalizzata delle concentrazioni misurate nel Bacino di Pallanza e nell'asse Nord-Sud rispetto ai precedenti periodi di indagine. Si tratta di un segnale incoraggiante dopo gli elevati livelli osservati, almeno su base stagionale, nel 2009 e nel 2010 per le stazioni di Baveno e Suna.

Bibliografia

- CIPAIS. 2010. *Indagini su DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. Programma 2008-2012. Rapporto annuale 2010*. Ed. Commissione internazionale per la protezione acque italo-svizzere, pp. 129.
- CIPAIS. 2011. *Indagini su DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. Rapporto annuale 2010*. Ed. Commissione internazionale per la protezione acque italo-svizzere, 134 pp.
- Colombo J.C., Pelletier E., Brochu C., Khalil M., & Catoggio J. A. 1989. Determination of hydrocarbons sources using n-alkanes and polycyclic aromatics distribution indexes. Case study: Rio de la Plata, Argentina. *Environmental Science and Technology*, 23: 888-894.
- Latimer J. S. & Zheng J. 2003. The sources, transport, and fate of PAHs in the marine environment. In P.E.T. Douben (Ed.), *PAH: An ecotoxicological perspective*, London. Wiley, pp. 9-33.
- Riva C., Binelli A., & Provini A. 2007. Evaluation of several priority pollutants in Zebra mussels (*Dreissena polymorpha*) in the largest Italian subalpine lakes. *Environmental pollution*, 20: 1-11.

5.2 Indagini sul comparto ittico

Campionamento e preparazione del campione

Pietro Volta, Igor Cerutti, Paolo Sala, CNR-ISE, Verbania

Il campionamento della fauna ittica è stato effettuato stagionalmente come da programma. Sono state campionate le seguenti specie: coregone lavarello (*Coregonus lavaretus*), agone (*Alosa agone*) e gardon (*Rutilus rutilus*).

I campionamenti sono stati effettuati con reti branchiali multimaglia pelagiche e reti multimaglia da fondo (ancorate) costituite da pannelli con maglie di diversa misura (da 5 a 55 mm).

I pesci sono stati misurati (lunghezza totale L_T) e ne è stato determinato il sesso mediante eviscerazione. Per ogni esemplare è stato prelevato un campione di scaglie per la determinazione dell'età; le scaglie sono state posizionate tra due vetrini portaoggetto e successivamente analizzate utilizzando un visore a basso ingrandimento (Fig. 5.2.1a). Poiché nel Lago Maggiore sono presenti due forme di coregone (lavarello e bondella *Coregonus macrophthalmus*), non distinguibili con certezza su base fenotipica, è stato necessario asportare da ogni coregone catturato anche il primo arco branchiale per il conteggio delle branchiospine (Fig. 5.2.1b), unico carattere meristico che permette, unito ai dati di accrescimento ed età, di discriminare, le due forme. A parità di età, il coregone lavarello ha infatti una lunghezza maggiore rispetto alla bondella (Fig. 5.2.1) e un numero medio di branchiospine minore.

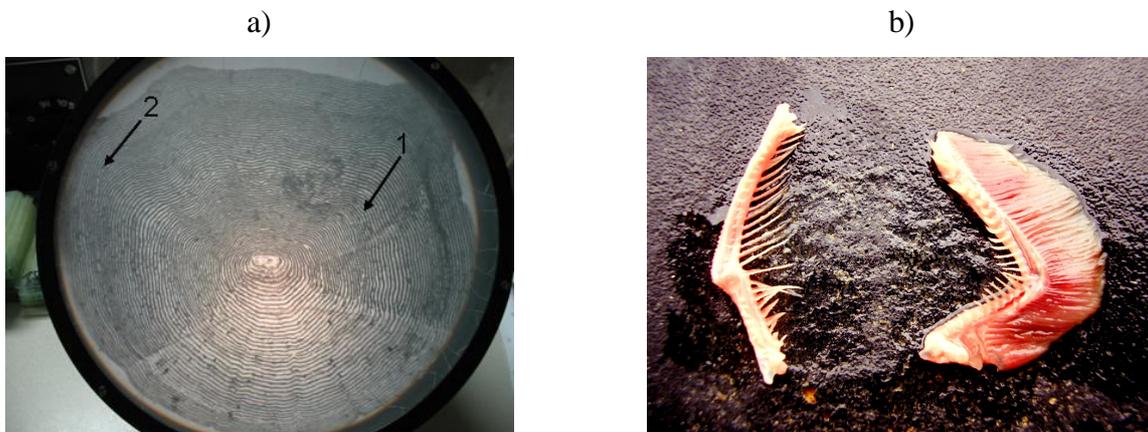


Fig. 5.2.1. Scaglia (a) e primo arco branchiale (b) di coregone lavarello. I numeri sulla scaglia evidenziano il numero di stagioni di accrescimento. Sull'arco branchiale sono ben visibile le branchiospine.

Per ogni pesce è stato prelevato il filetto (pelle esclusa) nella regione 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 5.2.1.

Tab. 5.2.1. Caratteristiche dei campioni del 2011-2012. f= femmina, m=maschio, L_T= lunghezza totale.

PRIMAVERA 2011				
SPECIE	n.	L _T (cm) (media ±dev.st.)	Età (anni) (media ±dev.st.)	n. Branschiopine (media ±dev.st.)
Coregone lavarello	10 (6f, 4m)	21,8±0,3	2	32,1 ±1,5
Agone	10 (7f, 3m)	24,6±1,2	2,6±0,5	
Gardon	10 (4f, 6m)	18,6±2,7	3	
ESTATE 2011				
Coregone lavarello	6 (2f, 4m)	27,6±0,5	1,7±0,5	31,3 ±1,7
Agone	10 (4f, 6m)	24,4 ±1,0	1,7±0,5	
Gardon	10 (3f, 7m)	19,7±0,8	2,0	
AUTUNNO 2011				
Coregone lavarello	10 (3f, 7m)	29,5±2,3	2,5±0,7	30,1 ±2,3
Agone	9 (4f, 5m)	24,9±1,5	1,9±0,8	
Gardon	10 (5f, 5m)	19,4±3,7	2,7±0,4	
INVERNO 2011-2012				
Coregone lavarello	8 (2f, 6m)	20,2±5,0	2,3±0,7	31,1 ±1,4
Agone	6 (3f, 3m)	20,8±2,7	2,2±0,3	-
Gardon	10 (5f, 5m)	15,4±0,8	1,9±0,5	-

Misura delle concentrazioni di inquinanti organici

Licia Guzzella, Giulia Poma, Claudio Roscioli, CNR-IRSA, Brughiero, MB

L'omogenizzato di tessuto muscolare è stato liofilizzato, avendo cura di calcolare il peso fresco del campione prima di disidrarlo. L'estrazione dei PCB, DDT e PBDE è stata eseguita mediante estrattore Soxhlet automatizzato. L'estratto concentrato è stato purificato tramite passaggio su colonnina contenente silice acida, silicato di potassio e Florisil attivato. Il campione è stato poi eluito e concentrato fino a piccolo volume. L'analisi dei composti organici è stata condotta in GC-MS/MS, utilizzando per la quantificazione una retta esterna di calibrazione e uno standard di siringa per verificare la bontà dell'iniezione. La validazione del metodo è stata effettuata analizzando il materiale certificato fornito dal NIST (*National Institute of Standard and Technology*) SRM 1947 *Lake Michigan Fish Tissue*.

La misura della percentuale di grassi è stata effettuata mediante determinazione gravimetrica su un'aliquota estratta con la stessa procedura, ma separatamente. L'estratto è stato, in questo caso, essiccato sotto flusso di azoto e portato a peso costante a 105 °C. I risultati relativi alle percentuali di grasso sono riportati in tabella 5.2.2.

Tab. 5.2.2. Percentuale lipidica, espressa su peso fresco, nelle differenti specie ittiche del Lago Maggiore.

	<i>Primavera 2011</i>	<i>Estate 2011</i>	<i>Autunno 2011</i>	<i>Inverno 2011-2012</i>
Agone	7,3	1,1	5,7	2,8
Coregone lavarello	4,2	3,3	2,2	2,2
Gardon	0,5	0,9	0,7	0,5

I tenori lipidici presentano valori sostanzialmente più contenuti rispetto agli anni precedenti (CIP AIS, 2007, 2009, 2010, 2011); i valori minori si registrano per l'agone nel periodo post-riproduttivo (in estate) e nel periodo autunno-invernale per il lavarello. Come da precedenti indagini (CIP AIS, 2007, 2009, 2010, 2011) l'agone risulta essere il pesce più ricco di lipidi con una media di $4,2 \pm 2,8\%$ peso fresco (p.f.), seguito dal lavarello ($3,0 \pm 0,9\%$ p.f.) e poi dal gardon ($0,6 \pm 0,2\%$ p.f.).

Le concentrazioni di DDT sia totali che dei singoli congeneri e metaboliti, dall'inizio del presente programma di ricerca (gennaio 2008) al febbraio 2012, sono riportate in figura 5.2.2. La normativa italiana prevede che, per il consumo umano, la concentrazione del composto non possa superare i 100 ng g^{-1} p.f. per i pesci con più del 5% di grassi e i 50 ng g^{-1} p.f. per i pesci con meno del 5% di grassi.

Per la prima volta rispetto al periodo 2008-2010, nessuno dei campioni di agone pescati nel 2011 supera i limiti previsti dalla normativa italiana per il consumo umano di pesce; soltanto il campione di febbraio 2012 si avvicina molto al superamento di tale limite ($43,50 \text{ ng g}^{-1}$ rispetto ai 50 ng g^{-1} di legge). Considerando il periodo 2008-2012 è evidente che dall'aprile al novembre 2010 per 8 mesi i campioni di agone risultavano superare il limite previsto per il consumo umano di pesce, mentre successivamente si è osservato un progressivo decremento dei valori. Tale decremento ha riguardato sia i valori di pp'-DDT che quelli di pp'-DDE.

Differente è invece l'andamento osservato per il lavarello. Infatti, ad un periodo di generale riduzione delle concentrazioni osservate tra maggio e novembre 2011, è seguito un drastico incremento delle concentrazioni di DDT totale nel campione di febbraio 2012 con il superamento della soglia di edibilità (50 ng g^{-1}) per questo campione. Per il secondo anno consecutivo (CIP AIS, 2011), quindi, il lavarello si caratterizza per una non conformità rispetto ai limiti di legge in taluni momenti dell'anno. Attualmente, la pesca del lavarello nel

Lago Maggiore è permessa ed è stata riaperta in Regione Piemonte nel 2003 con Decreto del Presidente della Giunta Regionale 17 aprile 2003, n. 38 e in Regione Lombardia nel 2005 con Decreto della Direzione Generale Agricoltura n. 3989 del 15 marzo 2005. Date le non conformità osservate negli ultimi due anni, andrebbe, quindi, riconsiderato un eventuale divieto di pesca.

Infine, per quanto concerne il gardon, si osservano tra il maggio 2011 e il febbraio 2012, concentrazioni pressoché costanti, in diminuzione rispetto al 2010 (CIP AIS, 2011). Come negli anni precedenti, le concentrazioni non superano in nessun caso i limiti previsti dalla normativa italiana per il consumo umano.

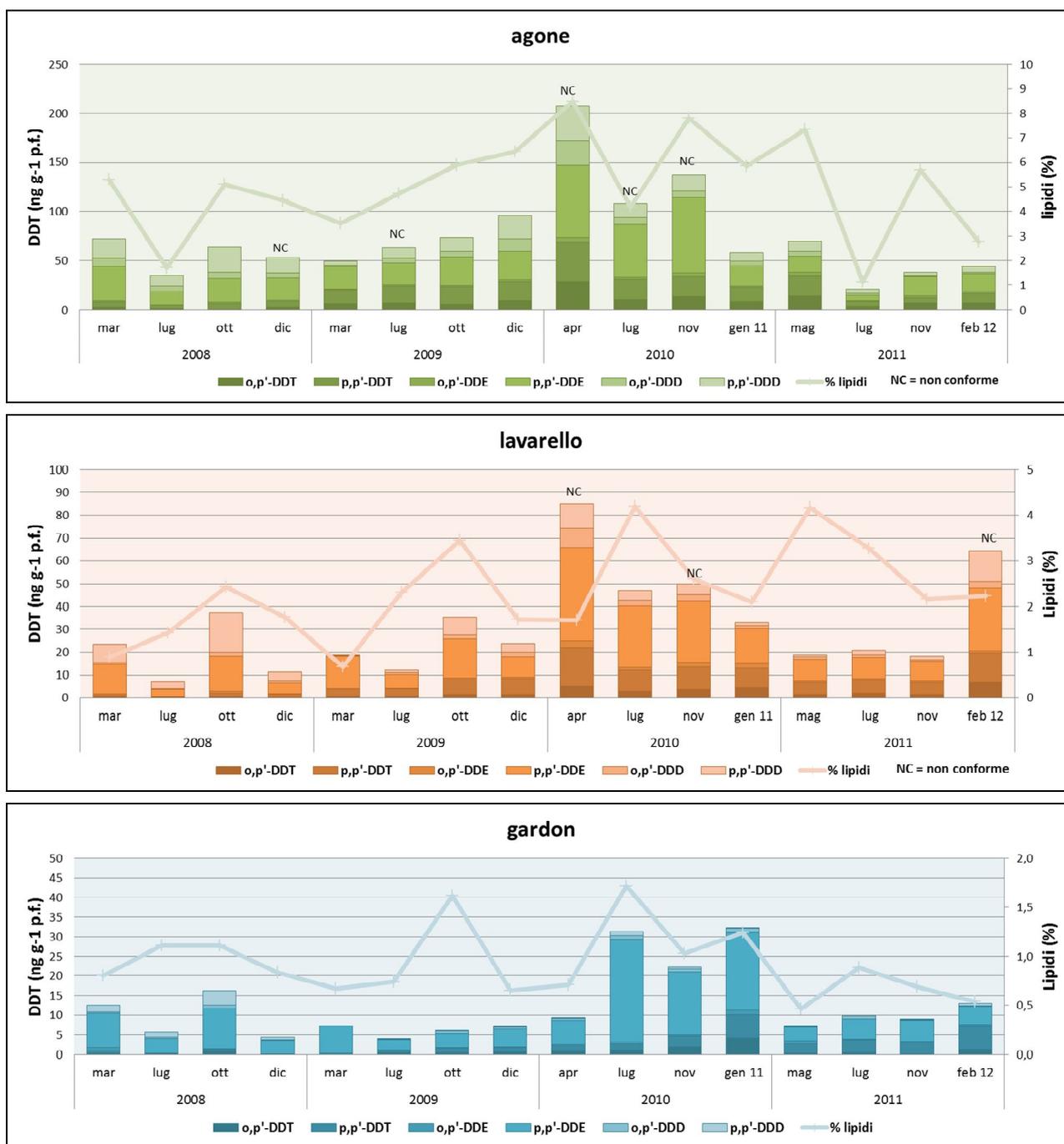


Fig. 5.2.2. Concentrazioni di DDT totale (ng g^{-1} peso fresco) nelle specie ittiche del Lago Maggiore da marzo 2008 a febbraio 2012.

Le concentrazioni totali di DDT totale sono, in termini assoluti, differenti nelle tre specie considerate: la media del 2011-2012 è risultata pari a 43,10 ng g⁻¹ p.f. per l'agone, 30,60 ng g⁻¹ p.f. per il lavarello e 9,70 ng g⁻¹ p.f. per il gardon. L'agone ha quindi un contenuto di DDT 1,5 volte maggiore rispetto a quello del lavarello, a sua volta triplo rispetto al gardon.

Normalizzando i risultati rispetto al contenuto lipidico dei pesci (Fig. 5.2.3), le differenze osservate tra le tre specie si riducono e il lavarello è risultata quella più compromessa dal punto di vista della contaminazione da DDT; l'andamento temporale è simile a quanto già evidenziato nei risultati senza la normalizzazione, con massimi osservati nei mesi primaverili (febbraio 2012) per lavarello e gardon.

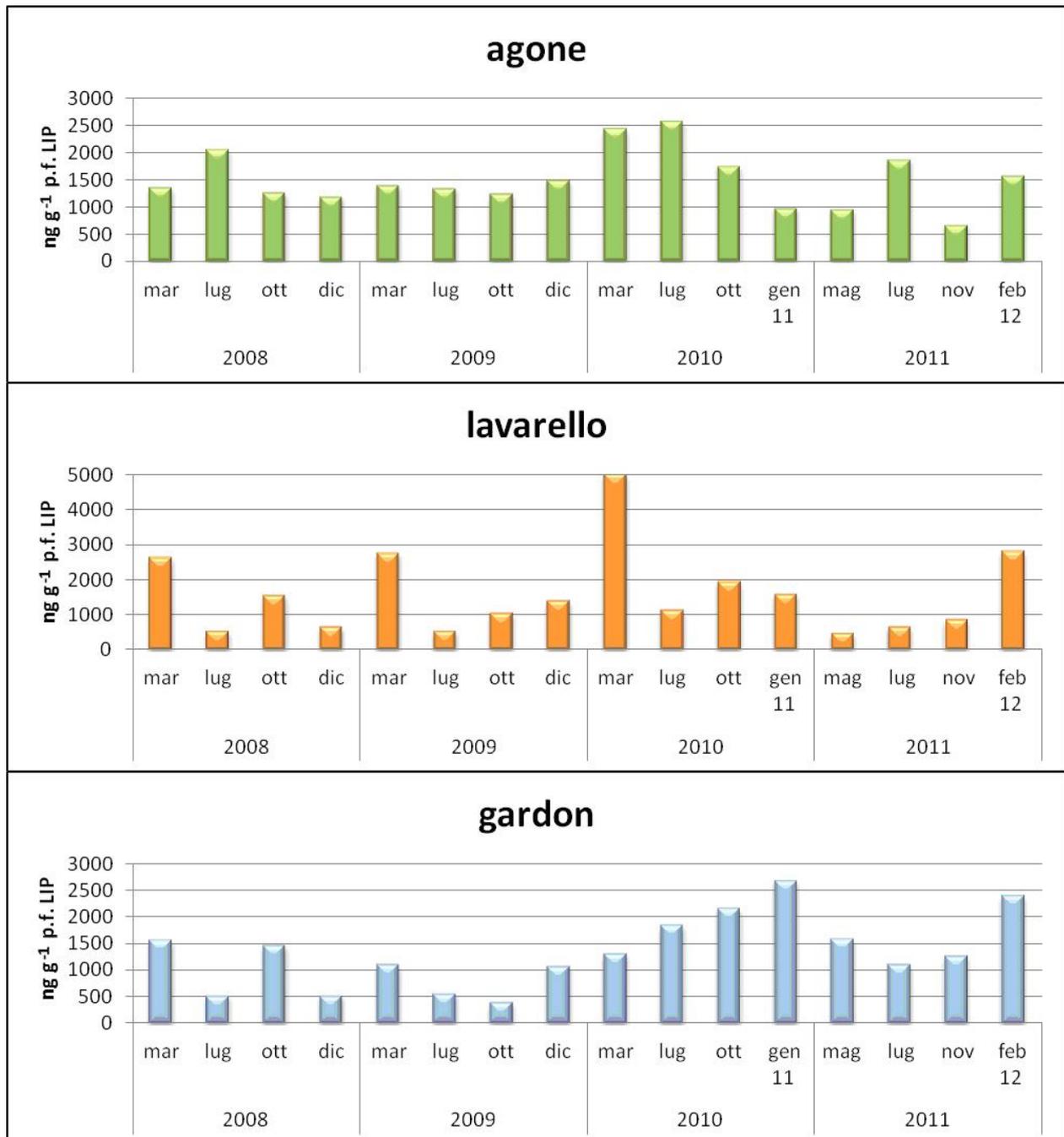


Fig. 5.2.3. Concentrazioni di DDT totale (ng g⁻¹ lipidi) su base lipidica nelle specie ittiche del Lago Maggiore da marzo 2008 a febbraio 2012.

Le concentrazioni di PCB e PBDE nelle tre specie ittiche sono riportate nelle tabelle 5.2.3, 6.2.4 e 6.2.5.

Per i PCB sono stati quantificati 14 congeneri principali: le concentrazioni di PCB totali non si discostano dai valori osservati nel 2010 (CIPAIS, 2011) nelle tre specie ittiche considerate, ma risultano in aumento rispetto al 2009 (CIPAIS, 2010). La media dei PCB totali è stata a pari a 34,7 ng g⁻¹ p.f. per l'agone, a 21,1 ng g⁻¹ p.f. per il lavarello e a 13,2 ng g⁻¹ p.f. per il gardon; anche per i PCB, quindi, l'agone risulta il pesce più contaminato, segue il lavarello ed, infine, il gardon.

La normalizzazione rispetto al contenuto lipidico non elimina le differenze osservate tra i vari campionamenti e tra le specie, ma modifica l'ordine di contaminazione dei pesci, per cui i valori normalizzati sul contenuto lipidico per i PCB indicano il gardon, come la specie più contaminata.

Per quanto concerne i PBDE, le concentrazioni sono più basse rispetto a quelle dei PCB e mediamente pari a 6,1 ng g⁻¹ p.f. per l'agone, a 4,5 ng g⁻¹ p.f. per il lavarello e a 1,6 ng g⁻¹ p.f. per il gardon; non si osservano elevate differenze tra i quattro campionamenti e i congeneri prevalenti sono i penta-BDE: BDE-47, BDE-99 e BDE-100.

Tab. 5.2.3. Concentrazioni di PCB e PBDE nell'agone del Lago Maggiore. I risultati sono espressi in ng g⁻¹ di peso fresco e ng g⁻¹ di lipidi.

	<i>maggio</i> 2011	<i>luglio</i> 2011	<i>novembre</i> 2011	<i>febbraio</i> 2012	<i>maggio</i> 2011	<i>luglio</i> 2011	<i>novembre</i> 2011	<i>febbraio</i> 2012
PCB	Conc. riferite al peso fresco (ng g ⁻¹)				Conc. normalizzate su fraz. lipidica (ng g ⁻¹)			
PCB 18	0,42	0,09	0,10	0,14	5,73	8,04	1,71	4,95
PCB 28	0,09	0,12	0,05	0,07	1,23	10,71	0,95	2,59
PCB 31	0,12	0,14	0,06	0,09	1,64	12,50	1,07	3,30
PCB 52	1,24	0,12	0,97	1,13	16,92	10,71	17,05	40,98
PCB 44	0,66	0,45	0,40	0,62	9,00	40,18	6,95	22,61
PCB 101	4,95	0,99	3,46	3,55	67,53	88,39	60,63	128,59
PCB 149	4,77	1,03	1,94	2,26	65,08	91,96	34,11	81,96
PCB 118	3,96	1,22	1,14	1,86	54,02	108,93	20,00	67,36
PCB 153	8,25	2,54	4,44	23,65	112,55	226,79	77,89	856,97
PCB 138	9,33	2,06	3,95	21,97	127,29	183,93	69,26	796,18
PCB 180	3,50	1,24	1,30	7,52	47,75	110,71	22,74	272,48
PCB 170	1,84	0,94	0,86	4,82	25,10	83,93	15,16	174,51
PCB 194	0,42	0,27	0,11	1,17	5,73	24,11	1,89	42,39
PCB 209	0,26	0,09	0,09	0,15	3,55	8,04	1,58	5,42
PCB totale	39,81	11,30	18,87	69,01	543,11	1008,93	330,99	2500,27
PBDE	Conc. riferite al peso fresco (ng g ⁻¹)				Conc. normalizzate su fraz. lipidica (ng g ⁻¹)			
BDE-28	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	-	-	-	-
BDE-47	2,94	1,15	2,64	1,83	40,11	102,68	46,32	66,30
BDE-99	2,26	0,69	1,50	1,56	30,83	61,61	26,32	56,52
BDE-100	0,98	0,47	0,88	0,84	13,37	41,96	15,44	30,43

BDE-154	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	-	-	-	-
BDE-153	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	-	-	-	-
BDE-183	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	-	-	-	-
BDE-184	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	-	-	-	-
BDE-209	2,24	0,88	0,88	2,54	30,56	78,57	15,44	92,03
PBDE totale	8,42	3,19	5,90	6,77	114,87	284,82	103,51	245,29

Tab 5.2.4. Concentrazioni di PCB e PBDE nel lavarello del Lago Maggiore. I risultati sono espressi in ng g⁻¹ di peso fresco e ng g⁻¹ di lipidi.

	<i>maggio 2011</i>	<i>luglio 2011</i>	<i>novembre 2011</i>	<i>febbraio 2012</i>	<i>maggio 2011</i>	<i>luglio 2011</i>	<i>novembre 2011</i>	<i>febbraio 2012</i>
PCB	Conc. riferite al peso fresco (ng g ⁻¹)				Conc. normalizzate su fraz. lipidica (ng g ⁻¹)			
PCB 18	0,02	0,04	0,08	0,21	0,48	1,22	3,89	9,13
PCB 28	0,02	0,02	0,10	0,84	0,48	0,61	4,63	36,52
PCB 31	0,03	0,04	0,15	0,77	0,72	1,22	6,85	33,48
PCB 52	0,23	0,25	0,36	1,02	5,52	7,62	16,67	44,35
PCB 44	0,17	0,12	0,28	0,65	4,08	3,66	12,96	28,26
PCB 101	1,19	1,89	1,76	6,70	28,54	57,62	81,48	291,30
PCB 149	0,98	1,26	1,20	7,20	23,50	38,41	55,56	313,04
PCB 118	0,79	1,11	0,24	5,10	18,94	33,84	11,11	221,74
PCB 153	1,86	2,26	3,36	11,20	44,60	68,90	155,56	486,96
PCB 138	1,94	2,50	2,36	12,30	46,52	76,22	109,26	534,78
PCB 180	0,74	1,35	0,92	2,80	17,75	41,16	42,59	121,74
PCB 170	0,33	0,67	0,53	1,95	7,91	20,43	24,44	84,78
PCB 194	0,09	0,18	0,08	0,96	2,16	5,49	3,70	41,74
PCB 209	0,09	0,06	0,02	0,87	2,16	1,83	0,93	37,83
PCB totale	8,48	11,75	11,44	52,57	203,36	358,23	529,63	2285,65

	Conc. riferite al peso fresco (ng g ⁻¹)				Conc. normalizzate su fraz. lipidica (ng g ⁻¹)			
PBDE								
BDE-28	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	-	-	-	-
BDE-47	1,20	1,86	1,24	0,89	28,78	56,71	57,41	38,70
BDE-99	0,29	1,24	1,89	1,56	6,95	37,80	87,50	67,83
BDE-100	0,14	0,56	0,25	0,12	3,36	17,07	11,57	5,22
BDE-154	0,08	0,11	0,24	0,21	1,92	3,35	11,11	9,13
BDE-153	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	-	-	-	-
BDE-183	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	-	-	-	-

BDE-184	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	-	-	-	-
BDE-209	<0,05	1,49	3,12	1,56	-	45,43	144,44	67,83
PBDE totale	1,71	5,26	6,74	4,34	41,01	160,37	312,04	188,70

Tab 5.2.5. Concentrazioni di PCB e PBDE nel gardon del Lago Maggiore. I risultati sono espressi in ng g⁻¹ di peso fresco e ng g⁻¹ di lipidi.

	<i>maggio</i> 2011	<i>luglio</i> 2011	<i>novembre</i> 2011	<i>febbraio</i> 2012	<i>maggio</i> 2011	<i>luglio</i> 2011	<i>novembre</i> 2011	<i>febbraio</i> 2012
PCB	Conc. riferite al peso fresco (ng g ⁻¹)				Conc. normalizzate su fraz. lipidica (ng g ⁻¹)			
PCB 18	0,15	<0,05	<0,05	0,07	32,61	-	-	12,96
PCB 28	0,21	<0,05	<0,05	0,36	45,65	-	-	66,67
PCB 31	0,56	0,11	<0,05	0,31	121,74	12,50	-	57,41
PCB 52	0,63	0,23	0,34	0,55	136,96	26,14	49,57	101,85
PCB 44	0,51	0,29	0,08	0,37	110,87	32,95	11,01	68,52
PCB 101	1,26	0,36	1,43	2,46	273,91	40,91	206,52	455,56
PCB 149	1,01	0,34	0,70	1,07	219,57	38,64	101,88	198,15
PCB 118	0,96	0,81	2,24	3,29	208,70	92,05	324,93	609,26
PCB 153	1,54	0,96	2,09	4,88	334,78	109,09	302,90	903,70
PCB 138	1,66	0,26	3,00	5,52	360,87	29,55	435,07	1022,22
PCB 180	1,18	0,21	3,00	1,42	256,52	23,86	435,07	262,96
PCB 170	0,74	0,29	0,51	1,80	160,87	32,95	74,35	333,33
PCB 194	0,32	0,17	0,29	1,01	69,57	19,32	41,30	187,04
PCB 209	0,08	0,11	0,29	0,70	17,39	12,50	41,30	129,63
PCB totale	10,81	4,14	13,97	23,81	2350,00	470,45	2023,91	4409,26
PBDE	Conc. riferite al peso fresco (ng g ⁻¹)				Conc. normalizzate su fraz. lipidica (ng g ⁻¹)			
BDE-28	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	-	-	-	-
BDE-47	0,66	0,88	0,98	0,86	143,48	100,00	142,03	159,26
BDE-99	0,11	0,59	0,54	0,44	23,91	67,05	78,26	81,48
BDE-100	0,26	0,25	0,36	0,45	56,52	28,41	52,17	83,33
BDE-154	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	-	-	-	-
BDE-153	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	-	-	-	-
BDE-183	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	-	-	-	-
BDE-184	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	-	-	-	-
BDE-209	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	-	-	-	-
PBDE totale	1,03	1,72	1,88	1,75	223,91	195,45	272,46	324,07

Non esiste attualmente un valore soglia per i PBDE nel muscolo dei pesci, ma esiste una proposta di modifica della Direttiva 2000/60/CE, pubblicata come Draft COM (2011) 876, che definisce nuovi standard di qualità per i Penta-BDE nel biota, con riferimento al comparto ittico, e che stabilisce per questi composti un valore molto restrittivo, pari a $8,5 \text{ pg g}^{-1}$ p.f. Di conseguenza l'applicazione dello standard di qualità ambientale per il biota di questa sostanza porterebbe a definire i corpi idrici pertinenti come di stato chimico non buono.

Misura delle concentrazioni di mercurio totale

Davide A.L. Vignati, Laura Marziali, CNR-IRSA, Brugherio (MB)

Benedetta Ponti, Roberta Bettinetti, Università degli Studi dell'Insubria, Como/Varese

L'analisi del mercurio totale nei campioni di coregone lavarello (*Coregonus lavaretus*), agone (*Alosa fallax lacustris*) e gardon (*Rutilus rutilus*) è stata eseguita utilizzando lo strumento AMA254 (*Automated Mercury Analyzer*, FKV, Bergamo). Per i quattro periodi di indagine previsti dal programma, i campioni sono stati analizzati in triplo e il coefficiente di variazione percentuale (deviazione standard/valore medio – CV%) è sempre risultato uguale o inferiore al 5%. L'accuratezza delle misure è stata verificata tramite il materiale di riferimento T13 per il quale è stato ottenuto un valore medio ($n = 20$) di $0,194 \pm 0,008 \text{ mg kg}^{-1}$ a fronte di un valore certificato di $0,188 \pm 0,007 \text{ mg kg}^{-1}$.

I valori in peso secco (p.s.) e in peso fresco (p.f.) sono riportati in tabella 5.2.6. I livelli medi di mercurio nei quattro periodi di indagine sono piuttosto variabili per il lavarello ($0,092 \pm 0,032 \text{ mg kg}^{-1}$ p.f.) e leggermente più omogenei per l'agone ($0,172 \pm 0,038 \text{ mg kg}^{-1}$ p.f.) e il gardon ($0,077 \pm 0,015 \text{ mg kg}^{-1}$ p.f.).

Tab 5.2.6. Concentrazioni di mercurio (mg kg^{-1} peso secco e peso fresco) nei pesci campionati nel Lago Maggiore in 4 diverse stagioni.

Campione	Data	mg Hg kg^{-1} p.s.	mg Hg kg^{-1} p.f.
Lavarello	24/05/2011	0,203	0,051
Agone	24/05/2011	0,627	0,169
Gardon	24/05/2011	0,493	0,094
Lavarello	11/07/2011	0,501	0,125
Agone	11/07/2011	1,008	0,192
Gardon	11/07/2011	0,295	0,059
Lavarello	16/11/2011	0,421	0,084
Agone	16/11/2011	0,505	0,121
Gardon	16/11/2011	0,371	0,070
Lavarello	07/02/2012	0,495	0,109
Agone	07/02/2012	0,909	0,209
Gardon	07/02/2012	0,425	0,087

Nell'ambito del programma CIP AIS 2008–2012 le concentrazioni medie di Hg nel lavarello (Fig. 5.2.4) non si discostano da quelle misurate negli anni precedenti (CIP AIS, 2009, 2010, 2011); da notare il campione di maggio 2011 che presenta livelli inferiori rispetto a quelli degli altri periodi.

Per agone e gardon, le concentrazioni medie annuali (Fig. 5.2.4) sono confrontabili con quelle del 2008 e, di conseguenza, in diminuzione rispetto a quelle degli anni 2009 e 2010 (CIP AIS, 2011). In ogni caso, le variazioni interannuali delle concentrazioni di Hg non sono statisticamente significative (t di *Student* dopo verifica dell'omogeneità della varianza) e, di conseguenza, non sono definibili significative tendenze temporali.

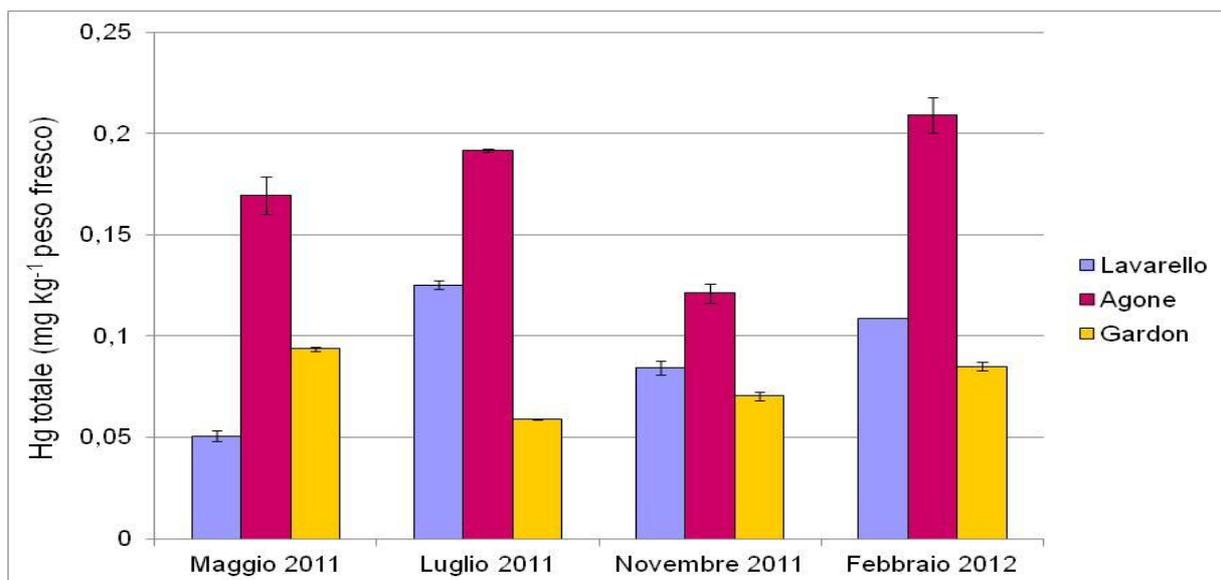


Fig. 5.2.4. Concentrazioni medie di mercurio nelle tre specie ittiche del Lago Maggiore nel marzo, luglio, novembre 2011 e gennaio 2012. I risultati sono espressi in mg Hg kg⁻¹ di peso fresco. Le barre di errore, non sempre visibili a causa dell'elevata precisione delle misure, rappresentano ± 1 deviazione standard.

Dal punto di vista normativo, le concentrazioni di mercurio nella fauna ittica risultano sempre al di sotto dei limiti di legge per i prodotti destinati al consumo umano (0,5 mg Hg kg⁻¹ p.f.).

Per quanto concerne le considerazioni sulla valutazione del rischio da mercurio legato al consumo di prodotti ittici si rimanda alle considerazioni formulate nei precedenti rapporti (CIPAIS, 2011).

Per quanto riguarda il rischio ambientale, l'attuale normativa conferma la facoltà per gli Stati Membri di applicare per il mercurio uno standard di qualità sul biota pari a 0,02 mg Hg kg⁻¹ p.f. Tale valore è stato formulato per assicurare la protezione dei predatori terminali (in particolare degli uccelli ittiofagi e, non rilevante per il Verbano, dei mammiferi acquatici) da effetti legati alla biomagnificazione del mercurio. Il riferimento al *biota* è generico e lo standard di qualità può, quindi, essere applicato al plancton, ai molluschi e/o ai macroinvertebrati bentonici. Tuttavia, l'evoluzione normativa sembra orientarsi verso la scelta del comparto ittico, come matrice biologica di riferimento, per l'applicazione degli standard di qualità per il biota. Come già evidenziato nel precedente rapporto, l'applicazione dello standard di qualità ambientale per il biota corrispondente al valore limite di 0,02 mg Hg kg⁻¹ p.f. comporterebbe la classificazione di stato chimico non buono per il Verbano, così come di altri sistemi lacustri italiani.

Bibliografia

- CIPAIS. 2009. *Indagini su DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. Rapporto annuale 2008*. Ed. Commissione internazionale per la protezione acque italo-svizzere, 85 pp.
- CIPAIS. 2010. *Indagini su DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. Rapporto annuale 2009*. Ed. Commissione internazionale per la protezione acque italo-svizzere, 112 pp.
- CIPAIS. 2011. *Indagini su DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. Rapporto annuale 2009*. Ed. Commissione internazionale per la protezione acque italo-svizzere, 129 pp.

6. CONCLUSIONI

Piero Guilizzoni, CNR-ISE, Verbania

Tra le sostanze organiche a elevata tossicità un posto di rilievo meritano composti quali i pesticidi (es. DDT, DicloroDifenilTricloroetano), i PCB (Policlorobifenili), gli idrocarburi (es. IPA, Idrocarburi Policiclici Aromatici) e i ritardanti di fiamma (PBDE, PoliBromoDifenilEteri). Tali composti possono persistere per anni nell'ambiente in quanto difficilmente degradabili; in virtù dell'elevata affinità con i grassi tendono ad accumularsi nel tessuto adiposo degli organismi e possono essere trasportati a distanze anche molto grandi rispetto ai luoghi di emissione in conseguenza della loro elevata volatilità.

Gli **organismi zooplanctonici** sono in grado di accumulare i contaminanti sia dall'acqua sia dal cibo e avendo tempi di sviluppo più rapidi rispetto ai loro predatori, scarsa capacità di detossificazione e forte capacità di assimilazione, rispondono più rapidamente ad eventuali variazioni delle concentrazioni delle sostanze tossiche che si verificano nella colonna d'acqua. Per questo motivo, lo zooplancton può essere considerato come un bioindicatore precoce di possibili contaminazioni della zona pelagica dei laghi, risultando complementare ai molluschi sessili come *Dreissena* che sono ottimi indicatori della zona litorale. Le misure delle concentrazioni di DDT e PCB in campioni zooplanctonici sono state utilizzate per calcolare il trasferimento di questi contaminanti in tre diverse specie di pesci la cui dieta è in parte o esclusivamente costituita dallo zooplancton.

I risultati relativi al DDT totale nello zooplancton, pur con una certa variabilità spaziale e temporale hanno messo in evidenza una contaminazione massima e minima rispettivamente a Baveno (Bacino di Pallanza), Lesa e a Locarno, anche se quest'ultima stazione non è immune da picchi di contaminazione. Le concentrazioni di DDT alla stazione di Lesa sembrano progressivamente aumentare nel tempo ed è in questa stazione che si sono riscontrati i livelli più alti di PCB. Sembra abbastanza chiaro che le variazioni temporali e spaziali dei microinquinanti organici siano da mettere in relazione anche con il ruolo svolto dai diversi taxa che compongono la comunità (consumatori primari e secondari e loro taglia), dal loro contenuto lipidico e dai diversi rapporti trofici (così come descritti dalle variazioni in $\delta^{15}\text{N}$ nell'arco di un ciclo annuale). E' inoltre evidente come l'efficienza di trasferimento di materia, energia e presumibilmente, di sostanze tossiche, da parte dello zooplancton sia di considerevole importanza ai fini dell'interpretazione della contaminazione del comparto ittico.

Per quanto riguarda la contaminazione da DDT nei **sedimenti lacustri**, nel Bacino di Pallanza si misurano concentrazioni superficiali che possono risultare nettamente superiori (cf. carota 17, del Bacino di Pallanza; Fig. 3.1.1) a quelle di periodi precedenti (2002-2007) e che si avvicinano a quelle registrate a seguito della piena storica del 2000.

Una certa tendenza all'aumento della contaminazione da DDT nel Bacino di Pallanza è confermata anche dal confronto con dati prodotti da altri studi e pubblicati da Guzzella *et al.* (2010). In generale, la concentrazione dell'op'-DDT supera di molto quella del pp'-DDT e degli altri metaboliti. Gli isomeri orto-para (op') sono abbondanti anche nello zooplancton, in alcuni tributari, nei pesci e nei molluschi. Tale risultato viene spiegato come la conseguenza, oltre che della probabile origine industriale della contaminazione, anche della maggiore solubilità in acqua degli isomeri op' del DDT, DDD e DDE (Turci *et al.*, 2010). Tale maggiore solubilità sarebbe alla base di un più pronunciato effetto della lisciviazione del suolo su questi ultimi rispetto agli isomeri pp', che rappresentano la frazione tuttora prevalente nei suoli contaminati dell'area industriale di Pieve Vergonte.

Differenze importanti sono rilevate lungo l'asse Nord-Sud del Lago Maggiore; le due stazioni del Bacino Nord risultano poco o punto contaminate, mentre concentrazioni di DDT

10 volte più elevate rispetto ad esse sono rilevate nella parte centro-meridionale, ed in particolare nella stazione più meridionale (carota 28; Fig. 3.1.1), ove si registrano picchi di concentrazione anche molto elevati. Le elevate concentrazioni sono con tutta probabilità da imputare ad una maggior presenza in quest'area di materiale fino trasportato a valle dalle correnti (questa caratteristica, come vedremo, condizionerà anche l'accumulo di op'DDT nei molluschi). In sintesi, procedendo da Nord a Sud, si assiste ad un arricchimento in DDT pari a $1 \rightarrow 10 \rightarrow 30$ volte. Come nota positiva, si osserva che le concentrazioni di DDT nei sedimenti recenti (2007-2011) lungo l'asse Nord-Sud del lago sono più contenute rispetto a quelle del periodo 2000-2007 (CIP AIS, 2007).

Anche le concentrazioni totali dei PCB sono molto più elevate nella zona sud che non in quella a nord del lago; esse si attestano su valori abbastanza bassi nel complesso, anche se più elevati rispetto a quelli del periodo 2000-2007. Tra i vari congeneri, i più abbondanti sono il PCB-138 e PCB-153, presenti in molti prodotti commerciali (es. ritardanti di fiamma, plastificanti, lubrificanti, pesticidi). Questi due composti sono peraltro i più abbondanti anche nello zooplancton.

Al fine di condurre una valutazione sulla qualità dei sedimenti utile alla stima del rischio ecologico, si sono presi in considerazione alcuni indici e valori guida internazionali. Da questo confronto emerge che, mentre per i PCB sembra non esserci un potenziale rischio ecotossicologico a carico della fauna macrobentonica, un effetto tossico potrebbe invece derivare dal DDT presente nei sedimenti del Bacino di Pallanza.

Relativamente al mercurio, l'analisi della distribuzione spazio-temporale di questo metallo nei sedimenti lacustri ha evidenziato che:

- g) l'inquinamento da mercurio è diffuso su tutto il lago ad eccezione della parte settentrionale del medesimo;
- h) l'inquinamento è di origine antropica (industriale);
- i) il confronto tra concentrazioni misurate e valori guida (MacDonald *et al.*, 2000) mette in evidenza situazioni di rischio potenziale per il biota, soprattutto nella parte meridionale del lago e nel Bacino di Pallanza.
- j) i livelli di fondo di Hg sono inferiori a $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ p.s. (Vignati & Guilizzoni, 2011).

Riguardo ai **sedimenti dei tributari** del lago, le concentrazioni più elevate di pp'DDT e degli altri metaboliti e isomeri del DDT sono state determinate nei fiumi Toce e Ticino emissario, valori che rimangono elevati anche dopo la normalizzazione in base al contenuto di sostanza organica e che quindi non dipendono dalla matrice organica del sedimento stesso.

I fiumi Bardello, Boesio e Ticino emissario sono, come già evidenziato in passato, i corsi d'acqua che si distinguono per le maggiori concentrazioni anche di PCB e PBDE, mentre il Ticino immissario da quelle più contenute. In particolare, le massime concentrazioni di PBDE (soprattutto di BDE-209, ritardante di fiamma) osservate nel Fiume Bardello sono circa doppie rispetto a quelle osservate nell'anno precedente. Inoltre, come osservato nel 2008-2010, le concentrazioni più elevate, ma sempre abbastanza contenute, di IPA totali si osservano nei sedimenti dei fiumi Tresa e nel Ticino emissario. Un'analisi complessiva dei dati anche in funzione della valutazione del rischio ecologico mediante l'ormai consolidato ed accettato valore di PEC-Q (Quoziente di PEC) ha permesso di concludere che le concentrazioni osservate nel Toce e nel Ticino emissario sono da considerarsi, relativamente a questi composti, debolmente tossiche per il macrobenthos acquatico.

Il confronto tra le concentrazioni di elementi in traccia misurate nei sedimenti del Ticino immissario e del Ticino emissario indica netti incrementi di concentrazione tra le due aree del lago: circa 10 volte per Cd, Cu e Pb e da 10 a 30 volte per Hg. Sorgenti inquinanti, correnti lacustri e condizioni meteorologiche sono le cause che determinano le osservate variazioni da nord a sud. In particolare, le concentrazioni del mercurio nei sedimenti del Fiume Toce, nel

cui bacino sono localizzate fonti antropiche, mostrano, contrariamente al 2010, una forte variabilità stagionale sottolineata dall'elevata concentrazione nel campione di marzo 2011, spiegabile con l'elevato contenuto in carbonio organico (4,2% p.s.) di questi campioni. Negli altri tributari esaminati (Tresa, Margorabbia, Bardello, Boesio e Toce), i livelli sono relativamente uniformi tra i diversi tributari documentando situazioni di apporti antropici di tipo diffuso anche se di modesta entità. Diversa, invece, la situazione per l'arsenico e il rame, le cui concentrazioni sono molto disomogenee (valori più elevati nel Tresa, Boesio e nel Toce). La presenza di arsenico rispecchia i valori di fondo come nel caso del Toce e del Fiume Tresa, ma anche origini antropiche (es. produzione di acido solforico). Applicando anche in questo caso l'approccio PEC-Q si ottengono valori superiori ai limiti per i campioni del Ticino emissario e circa uguali per il Tresa e il Toce nel marzo 2011. In generale, il quadro per il 2011 concorda con quello relativo al 2010 (CIP AIS, 2010) e conferma che la zona del Lago Maggiore vicina all'emissario spicca soprattutto per la contaminazione da Hg (cf. anche lo studio sui sedimenti lacustri) e come tale dovrebbe essere considerata come area potenzialmente a rischio per la fauna bentonica.

Le analisi sui **molluschi bivalvi** (*Dreissena polymorpha*), raccolti durante le campagne primaverile e tardo-estiva del 2011, hanno evidenziato un livello di contaminazione da DDT che conferma l'andamento in diminuzione osservato negli ultimi anni; i valori misurati sia a Baveno che a Pallanza, le due stazioni di campionamento "storiche", sono in assoluto i più bassi dei quindici anni di monitoraggio su *D. polymorpha*, anche se superiori ai livelli di background degli altri grandi laghi subalpini (Riva *et al.*, 2007).

Così come rilevato nel 2010, e al contrario di quanto rinvenuto negli anni precedenti, l'op'DDT presenta in tutte le stazioni di campionamento una percentuale superiore rispetto al composto parentale pp'DDT. Si ritiene che, alla pari di quanto ipotizzato per i sedimenti lacustri, le differenze siano ascrivibili all'influenza di fattori fisici.

L'analisi del rapporto isomerico pp'DDT/pp'DDE porta a concludere che la contaminazione è ormai del tutto pregressa e che nel periodo primaverile 2011, caratterizzato tra le altre cose dall'assenza di precipitazioni, non ci sono state nuove immissioni di DDT dal bacino versante.

I dati del periodo tardo-estivo, al contrario, risentono delle mutate condizioni meteorologiche ed in particolare, delle abbondanti piogge avvenute nel periodo giugno-luglio in occasione delle quali si può ipotizzare un rilascio di DDT dal bacino, con il conseguente rilevamento di una maggiore, e generalizzata, contaminazione rispetto a maggio. Le basse concentrazioni della tarda primavera potrebbero essere almeno in parte attribuite al posticipo del periodo riproduttivo, in conseguenza delle basse temperature registrate nel periodo (inizio/metà giugno), durante il quale la componente lipidica risultava fortemente ridotta e con essa, l'accumulo di microinquinanti organici.

Livelli omogenei in tutto il lago, e del tutto confrontabili con quelli misurati nel 2010, sono stati rilevati per i PCB in primavera; questi ultimi erano anche inferiori rispetto a quelli misurati negli anni precedenti (CIP AIS, 2010). La zona sud del Verbano appare leggermente più contaminata rispetto alla zona centrale e settentrionale.

Una contaminazione piuttosto bassa ma discretamente disomogenea, si rileva dai dati di concentrazione di idrocarburi policiclici aromatici (IPA), l'origine della quale differisce stagionalmente secondo le sorgenti d'immissione e l'afflusso turistico stagionale, confermando una contaminazione "di base" di tipo petrogenico, legata a sversamenti diretti a lago di petrolio e derivati, evidente nella stagione primaverile, alla quale si sovrappone quella di origine pirogenica in estate (rilascio di idrocarburi a seguito di combustioni incomplete), sicuramente legata al turismo.

Anche per il 2011 non si può parlare di contaminazione da esaclorobenzene (HCB), esaclorocicloesano (HCH) e loro isomeri e di organofosforati e carbammati, a testimonianza del fatto che questi contaminanti non sembrano rappresentare una minaccia per il Verbano.

Le concentrazioni degli elementi in traccia (As, Cd, Cr, Ni, Pb) in *Dreissena polymorpha* sono confrontabili con quelle misurate nel 2010 e con le serie storiche in generale. Per tutti gli elementi sono osservabili fluttuazioni stagionali anche di una certa entità (2–3 volte), con concentrazioni generalmente più elevate nel mese di settembre. Anche in questo caso, tale situazione si spiega con le particolari condizioni meteorologiche del 2011. Comunque, nessuna stazione mostra sistematicamente situazioni di contaminazione rispetto alle altre, sebbene i livelli di Cr a Baveno (settembre 2011) siano 2–3 volte superiori rispetto a quelli delle altre stazioni. E' possibile che si tratti di apporti provenienti dalle numerose industrie galvaniche situate nel sottobacino del Fiume Strona (tributario del Fiume Toce) in seguito alle forti precipitazioni del periodo estivo. Anche il mercurio, infine, mostra una situazione simile a quella descritta per gli altri elementi, con livelli più elevati in settembre. In senso assoluto, le concentrazioni misurate nelle stazioni del Bacino di Pallanza sono inferiori rispetto a quelle degli anni precedenti. Tuttavia, è opportuno attendere la fine del quinquennio di monitoraggio per stabilire eventuali tendenze nei livelli di mercurio in questo organismo sentinella.

Le analisi dei microinquinanti organici concernenti il **comparto ittico** hanno evidenziato aspetti positivi e negativi. Nel 2011, nessuno dei campioni di agone pescati superava i limiti di DDT previsti dalla normativa italiana per il consumo umano di pesce. Un po' meno positive sono invece risultate le analisi relative al lavarello: per questa specie, infatti, ad una generalizzata tendenza alla riduzione, osservata nel quinquennio passato, ha di fatto seguito un sensibile incremento delle concentrazioni di DDT totale nel campione di febbraio 2012, con il superamento della soglia fissata per il consumo umano (50 ng g^{-1}). Tale aumento delle concentrazioni si era già verificato nell'aprile del 2010 (cf. Fig. 5.2.2). In taluni momenti dell'anno, quindi, i livelli di DDT nel lavarello, siano essi espressi sul peso fresco di tessuto, sia rispetto al contenuto in grassi, risultano superiori ai limiti di legge. Per quanto concerne il gardon, infine, si osservano concentrazioni in diminuzione rispetto al 2010, in nessun caso superiori ai limiti previsti dalla normativa italiana per il consumo umano.

Agone e gardon sono i pesci più contaminati da PCB, con concentrazioni comunque stabili rispetto al 2010 ancorché superiori a quelle del 2009.

Sono motivo di preoccupazione i PBDE, in quanto anche una modifica della Direttiva 2000/60/CE, pubblicata come Draft COM (2011) 876, definisce nuovi standard di qualità per i Penta-BDE nel biota, con particolare riferimento al comparto ittico. Tale standard di qualità per il biota ($8,5 \text{ pg g}^{-1}$ p.f.) risulta essere molto restrittivo e nel caso dovesse essere applicato anche nel nostro Paese, porterebbe a definire come di qualità non buona tutte e tre le specie ittiche considerate. E' evidente, perciò, come questa classe di composti debba essere monitorato anche negli anni a venire.

L'analisi del contenuto di mercurio nei pesci ha confermato un generale equilibrio rispetto agli anni precedenti, con concentrazioni sempre inferiori al limite di legge ($0,5 \text{ mg Hg kg}^{-1}$ p.f.) per il consumo umano. Anche per questo inquinante ben diversa sarebbe la preoccupazione se si considerasse lo standard di qualità ($0,02 \text{ mg Hg kg}^{-1}$) previsto dalla Direttiva 2008/105/CE per il biota nelle acque interne con particolare riferimento al comparto ittico. L'applicazione, infatti, di tale valore limite porterebbe a definire come di qualità non buona i pesci del Verbano e di molti altri laghi italiani. In conclusione, le ricerche qui discusse mostrano ancora una volta come il Verbano rappresenti un ecosistema assolutamente fragile e strettamente legato, non solamente agli effetti delle attività umane, ma anche a quelli, variabili e imprevedibili, delle condizioni meteorologiche.

Bibliografia

- CIPAIS. 2007. *Monitoraggio della presenza del DDT e di altri contaminanti nell'ecosistema del Lago Maggiore campagna 2006–2007. Rapporto finale 2001–2007*. Ed. Commissione Internazionale per la protezione delle acque italo-svizzere, 102 pp.
- CIPAIS. 2010. *Indagini su DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. Programma 2008-2012. Rapporto annuale 2010*. Ed. Commissione internazionale per la protezione acque italo-svizzere, pp. 129.
- Guzzella L., G., Poma, A. De Paolis, C Roscioli, P. Guilizzoni & P. Volta. 2010. Composti organici persistenti nel Lago Maggiore. *Acqua & Aria*, 2: 38-44.
- MacDonald D.D., Ingersoll, C.G., & Berger T.A. 2000. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 39: 20–31.
- Turci R., J. Businaro, C. Minoia, E. Sturchio, B Ficociello, S. Signorini, C. Colosio & M. Imbriani. 2010. Interferenti endocrini schede monografiche. *G.ITA MED Larv ERG*, 32:2: 93-144.
- Riva C., A. Binelli, A. & A. Provini. 2007. Evaluation of several priority pollutants in Zebra mussels (*Dreissena polymorpha*) in the largest Italian subalpine lakes. *Environmental pollution*, 20: 1-11.
- Vignati D.A.L. & P. Guilizzoni. 2011. Metalli nel Lago Maggiore: livelli naturali e antropici. *Acqua & Aria*, 1: 22–27.

7. GLOSSARIO

- ANOVA (analisi della varianza): tecnica statistica che permette di confrontare due o più gruppi di dati comparando la variabilità *interna* a questi gruppi con la variabilità *tra* i gruppi.
- 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.
- Condizione riducente: in riferimento a determinate condizioni dell'acqua e del sedimento di un corpo d'acqua in cui l'ossigeno è assente o molto scarso.
- 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.
- Diatomee: microalghe unicellulari provviste di una parete silicea formata da due gusci dette teche o valve.
- Diagenesi: termine che deriva della geologia e che sta ad indicare la trasformazione chimica, fisica e biologica di un tipo di sedimento nel corso del tempo. In questo studio il termine diagenetico viene utilizzato per indicare una trasformazione chimica di una determinata sostanza organica.
- 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).
- 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).
- Epilimnio: è lo strato d'acqua superiore di un lago termicamente stratificato; è situato sopra il termoclinio (vedi termoclinio) o metalimnio, che lo separa dagli strati profondi (vedi ipolimnio).
- Esaclorobenzene: vedi HCB.
- Esaclorocicloesano: vedi HCH.
- Fingerprint*: si riferisce a sostanze o elementi; indicatore specifico di inquinamento.
- Gas-cromatografia: analisi che si basa sulla diversa ripartizione di sostanze tra una fase stazionaria ed una fase mobile, in funzione dell'affinità di ogni sostanza con la fase mobile, costituita da un gas inerte.

HCB (esaclorobenzene): pesticida della famiglia degli organoclorurati. Idrocarburo polialogenato, tossico.

HCH (esaclorocicloesano): pesticida della famiglia degli organoclorurati. Idrocarburo polialogenato, tossico.

IARC ((International Agency for Research on Cancer): organismo internazionale che si occupa delle ricerche sulle cause di incidenza delle malattie di cancro sulla popolazione umana. Fa parte del WHO (World Health Organization) delle nazioni Unite.

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.

Ipolimnio: la parte più profonda di un lago stratificato termicamente, che non subisce l'azione del vento (vedi anche epilimnio).

Lindano: insetticida appartenente alla stessa famiglia chimica del DDT.

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 o stato trofico: è lo stato di un lago in cui a seconda delle concentrazioni di nutrienti, di ossigeno, di trasparenza e di produzione biologica può essere classificato in oligotrofo (poco produttivo), mesotrofo (mediamente produttivo ed eutrofo (molto produttivo)).

Mediana: termine statistico che sta ad indicare una media di posizione e rappresenta il valore centrale della distribuzione quando i dati sono ordinati. La mediana non è influenzata dai valori estremi della distribuzione ed inoltre, se la distribuzione è molto asimmetrica, il valore mediano è più appropriato della media aritmetica per esprimere un valore sintetico della distribuzione di valori.

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

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.

Organofosforati (OP): costituiscono un'alternativa ai pesticidi organoclorurati aventi le seguenti caratteristiche: persistenza nell'ambiente di breve durata; alta tossicità per l'uomo e gli altri mammiferi; si concentrano nei tessuti adiposi ma vengono decomposti velocemente, quindi non sono reperibili nelle catene alimentari.

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" (DL-PCB); si tratta di sostanze che sono state incluse nella "Valutazione del rischio di diossine e PCB diossino-simili negli alimenti" effettuata dal comitato scientifico dell'alimentazione umana dell'Unione europea. Gli altri PCB, denominati "PCB non diossino-simili" (NDL-PCB), non sono stati valutati in passato dal comitato scientifico dell'alimentazione umana o dall'EFSA. Entrambi i gruppi di PCB (sia NDL che DL) si trovano comunemente nei mangimi e negli alimenti.

I dati sulla presenza dei NDL-PCB negli alimenti e nei mangimi sono stati 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, 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).

Seston: frazione particellata delle acque lacustri trattenuta da un filtro con maglie di 126 μm .

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).

TEQ: concentrazione tossica equivalente o concentrazione equivalente di tossicità calcolata quale somma delle concentrazioni misurate dei singoli congeneri PCDD e PCDF, nonché PCDD, PCDF e DL-PCB, moltiplicata per WHO (97)-TEF.

Termoclinio o metalimnio: quella regione della colonna d'acqua in cui si ha un gradiente di temperatura maggiore di 1 °C per metro. E' situato tra epilimnio e ipolimnio.