

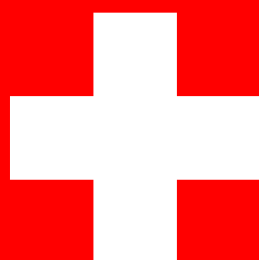
Commissione internazionale
per la protezione delle acque italo-svizzere

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

PROGRAMMA 2013-2015

RAPPORTO ANNUALE 2014

a cura di Aldo Marchetto





Commissione internazionale per la protezione delle acque italo-svizzere

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

PROGRAMMA 2013-2015

RAPPORTO 2014

a cura di Aldo Marchetto

Verbania Pallanza 2015

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.

INDICE

RIASSUNTO	4
<i>(Aldo Marchetto)</i>	
1. PRESENTAZIONE	11
<i>(Aldo Marchetto)</i>	
2. CONTAMINANTI NELLO ZOOPLANCTON	12
<i>(Roberta Bettinetti, Emanuela Boggio, Carlo Dossi, Roberta Piscia, Marina Manca)</i>	
3. CONTAMINANTI NEGLI ORGANISMI INDICATORI	23
3.1 Biomonitoraggio dei molluschi nel Lago Maggiore mediante l'analisi di un organismo indicatore (<i>Dreissena polymorpha</i> , mollusco bivalve)	23
<i>(Andrea Binelli, Marco Parolini)</i>	
3.2. Indagini sul comparto ittico	
<u>Campionamento e preparazione del campione</u>	35
<i>(Pietro Volta, Igorio Cerutti, Paolo Sala)</i>	
<u>Misura delle concentrazioni di inquinanti organici</u>	37
<i>(Francesca Pisanello, Claudio Roscioli, Licia Guzzella)</i>	
<u>Misura delle concentrazioni di mercurio totale</u>	50
<i>(Laura Marziali, Federica Rosignoli, Jessica Monterosso, Gianni Tartari)</i>	
4. INDAGINE SUL FIUME TOCE: SEDIMENTI, CAMPIONATORI PASSIVI E BIOACCUMULO	53
4.1 Indagini chimiche sui sedimenti del Fiume Toce	53
Analisi dei sedimenti: composti organici	
<i>(Licia Guzzella, Francesca Pisanello, Claudio Roscioli)</i>	
Misura delle concentrazioni di elementi in traccia (Hg, As e Cu) nei sedimenti	
<i>(Laura Marziali, Federica Rosignoli, Antonina Drago, Simona Pascariello)</i>	
4.2 Indagini sul macrobenthos indigeno del Fiume Toce	
<u>Campionamento del macrobenthos indigeno del Fiume Toce</u>	58
<i>(Laura Marziali, Antonina Drago, Federica Rosignoli, Simona Pascariello, Francesca Pisanello, Claudio Roscioli, Paola Emma Botta, Elisabetta Benigni, Lucrezia D'Arnese)</i>	
<u>Analisi della struttura di comunità a macroinvertebrati del Fiume Toce</u>	60
<i>(Laura Marziali, Antonina Drago, Federica Rosignoli, Simona Pascariello,)</i>	
<u>Analisi del bioaccumulo negli organismi bentonici nativi: Hg, As e Cu</u>	74
<i>(Laura Marziali, Antonina Drago, Federica Rosignoli, Simona Pascariello)</i>	
<u>Analisi degli organismi: composti organici</u>	83
<i>(Licia Guzzella, Francesca Pisanello, Claudio Roscioli)</i>	
4.3 Indagine sui campionatori passivi del Fiume Toce	87
<u>Analisi degli inquinanti organici con le membrane in PE</u>	87
<i>(Licia Guzzella, Claudio Roscioli, Francesca Pisanello, Giulia Poma)</i>	
<u>Analisi del mercurio con le DGT</u>	94
<i>(Laura Marziali, Federica Rosignoli, Jessica Monterosso, Marina Camusso)</i>	

5. INDAGINI SUI SEDIMENTI DEL LAGO MAGGIORE	103
5.1. Campionamento, preparazione dei campioni e datazione	103
<i>(Aldo Marchetto, Andrea Lami, Stefano Gerli, Piero Guilizzoni)</i>	
5.2. Contaminanti nei sedimenti del Lago Maggiore	108
<i>(Licia Guzzella, Claudio Roscioli, Francesca Pisanello)</i>	
5.3. Misura delle concentrazioni di elementi in traccia nei sedimenti del lago	118
<i>(Laura Marziali, Federica Rosignoli, Gianni Tartari)</i>	
5.4. Determinazione dei carotenoidi e delle microcistine algali	127
<i>(Andrea Lami, Stefano Gerli, Rosaria Lauceri e Piero Guilizzoni)</i>	
6. INDAGINI SUI SEDIMENTI DEI TRIBUTARI	138
6.1. Campionamento e misura delle concentrazioni di microinquinanti organici	138
<i>(Francesca Pisanello, Licia Guzzella, Claudio Roscioli)</i>	
6.2. Misura delle concentrazioni di mercurio e di altri elementi in traccia nei sedimenti dei tributari	153
<i>(Laura Marziali, Lucia Valsecchi, Antonina Drago, Simona Pascariello, Federica Rosignoli, Gianni Tartari)</i>	
7. CONCLUSIONI	157
<i>(Aldo Marchetto)</i>	
8. GLOSSARIO	159

RIASSUNTO

Aldo Marchetto, CNR-ISE, Verbania

Come già ricordato nel precedente rapporto, il programma di indagini 2013-2015 sul DDT e sulle sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore presenta due aspetti complementari. Da una parte, esso contiene un aggiornamento delle serie storiche e delle conoscenze acquisite in passato su alcuni parametri di valutazione, come l'analisi quali-quantitativa di sostanze pericolose e di elementi in traccia nei pesci e lo studio del percorso di queste sostanze lungo la rete trofica, attraverso lo zooplancton, e della loro presenza nei molluschi filtratori, tipici organismi litorali. Dall'altra parte, il programma 2013-2015 contiene alcuni elementi di novità, come lo studio della dinamica di sostanze pericolose e degli elementi in traccia nell'ecosistema fluviale del Fiume Toce nel suo tratto terminale e un approfondimento della presenza di DDT e metaboliti, mercurio, rame ed arsenico in diversi comparti dell'ecosistema (sedimenti, acqua interstiziale, organismi macrobentonici indigeni).

L'analisi delle sostanze pericolose nello **zooplancton**, in corso dal 2009, prosegue anche in questo programma triennale. Lo zooplancton, cioè l'insieme di organismi animali flottanti nella massa d'acqua, rappresenta un punto cruciale nella rete trofica che trasferisce materia, energia e contaminanti dall'acqua e dai produttori primari (principalmente alghe microscopiche) verso la fauna ittica.

Anche nel 2014 lo zooplancton è stato campionato, come da programma, nella sola stazione di Ghiffa, nel punto di massima profondità del lago, privilegiando lo studio della contaminazione di diverse frazioni dimensionali per una maggiore comprensione della dinamica stagionale degli inquinanti veicolati dalle diverse componenti zooplanctoniche di rete nella zona pelagica. Nel quinquennio precedente la stazione di Ghiffa era risultata rappresentativa della zona centro-settentrionale del lago, mettendo in luce una modesta variabilità spaziale delle concentrazioni degli inquinanti organici nello zooplancton.

Nel corso del 2014, la successione stagionale dello zooplancton è risultata differente da quella del 2013, e più simile a quella degli anni precedenti, con un picco primaverile di densità, formato prevalentemente da zooplanctonti consumatori primari (erbivori), mentre i più grandi consumatori secondari (predatori) hanno presentato la loro densità massima in agosto come di consueto.

Come già nel 2013, la concentrazione degli isomeri e metaboliti del DDT (DDx), e in particolare del p,p'-DDE, in regolare diminuzione nel quinquennio scorso, è risalita in modo evidente nei campioni prelevati a novembre 2014 e a gennaio 2015, con valori confrontabili a quelli del 2013.

L'aumento delle concentrazioni negli ultimi due anni rispetto al quinquennio precedente ha riguardato anche i policlorobifenili (PCB) ed è probabilmente da mettere in relazione con le intense piogge registrate nell'autunno del 2013 e del 2015.

Il quadro sopra delineato viene confermato in parte dalle analisi del **mollusco filtratore** *Dreissena polymorpha*, un tipico organismo filtratore litorale in grado di bioaccumulare rapidamente i contaminanti lipofili contenuti nella matrice acquosa.

Anche nel caso di *D. polymorpha*, infatti, la tendenza alla diminuzione delle concentrazioni di DDx totali registrata nello scorso quinquennio si interrompe già nel 2013, e si ha un evidente aumento delle concentrazioni confermato anche nel 2014, in tutte le stazioni, sia in quelle del Bacino di Pallanza, che mostrano come di consueto i valori più elevati, che in quelle della parte settentrionale del lago, nonostante i livelli più modesti di inquinanti nei tessuti del mollusco.

Come nel 2013, i valori misurati nel 2014 sono decisamente inferiori a quelli misurati a cavallo del secolo, ma si deve notare che i rapporti isomerici indicano chiaramente l'apporto del composto parentale (p,p'-DDT) nel Bacino di Pallanza, avvalorando l'ipotesi che le intense piogge della fine del 2013 abbiano portato al lago il DDT attraverso il Toce.

Anche per gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA), le concentrazioni misurate nel 2014 sono risultate generalmente superiori a quelle misurate nel 2013, con l'unica eccezione della stazione meno inquinata (Baveno), dove i valori si sono leggermente ridotti.

Anche nel caso dei PCB, la concentrazione totale è ancora aumentata rispetto ai valori del 2013 in tutte le stazioni. Si deve tener conto che anche quest'anno il campionamento dei molluschi è avvenuto nel mese di maggio 2014, e quindi che non si è registrato l'effetto di un eventuale apporto di inquinanti durante l'autunno 2013, mentre per la piena del 2014 un possibile effetto sui molluschi filtratori potrebbe essere registrato soltanto con i campioni del 2014.

Per quanto riguarda i polibromodifenileteri (PBDE), nel 2014 è stato possibile analizzare anche il PBDE 209, congenere presente nella miscela Deca-PBDE vietata solo recentemente, che ha confermato di essere quello maggiormente presente nel Verbano. Questo congenere presenta valori molto più elevati a Laveno e soprattutto a Ranco, le stazioni maggiormente influenzate dagli immissari Bardello e Boesio dove questo composto è maggiormente presente.

L'aumento delle concentrazioni dei DDx totali, evidenziato sia nello zooplancton che nei molluschi filtratori, è evidente anche in una parte delle analisi della **fauna ittica**. Nel corso del 2014, i limiti di edibilità sono stati superati tre volte negli agoni grandi: in primavera, anche se la percentuale di lipidi era vicina al limite (5%), in autunno e in inverno con una percentuale lipidica del campione pari a 2,9% in entrambi i casi. Anche negli agoni piccoli campionati in inverno è stato superato il limite previsto dalla normativa italiana per il consumo umano. Per la significatività dei superamenti osservati i valori vanno tuttavia valutati a livello sanitario, considerando la variabilità ritenuta accettabile da Sanco et al. (2011) per i dati di concentrazione di pesticidi negli alimenti.

Le concentrazioni di DDx nel corso del 2014 sono risultate in media maggiori nei tessuti degli agoni (92 e 79 ng g⁻¹ p.f. negli agoni grandi e piccoli rispettivamente), seguiti dai coregoni (33 e 27 ng g⁻¹ p.f. nei coregoni grandi e piccoli rispettivamente) e infine dai gardon (8 ng g⁻¹ p.f.).

Anche per i PCB l'agone risulta il pesce più contaminato come già osservato negli anni precedenti, in questa indagine si sono misurate concentrazioni medie di PCB totali pari a 44,3 ng g⁻¹ p.f. e 38 ng g⁻¹ p.f. rispettivamente per gli agoni grandi e gli agoni piccoli, mentre dai campioni di coregone grande e coregone piccolo si sono ottenute concentrazioni medie rispettivamente pari a 12,1 ng g⁻¹ p.f. e 10,6 ng g⁻¹ p.f. In nessun caso è stato superato il valore limite di 125 ng g⁻¹ p.f. fissato dal Regolamento UE 1259/2011 per la somma dei 6 PCB-i per il muscolo di specie ittiche selvatiche d'acqua dolce.

Se si considerano le concentrazioni medie totali dei PBDE l'agone risulta sempre la specie più contaminata e l'individuo adulto risulta più contaminato di quello piccolo, se si considera la contaminazione normalizzata sul contenuto lipidico. I coregoni invece sono i pesci meno contaminati e non si osservano differenze di concentrazione tra le due classi di età considerate. In media si sono misurate concentrazioni di PBDE totali pari a 8,2 e 5,0 ng g⁻¹ p.f. rispettivamente per gli agoni grandi e gli agoni piccoli (173,8 e 82,1 ng g⁻¹ lipidi rispettivamente), mentre le concentrazioni medie per i coregoni sono risultate pari a 2,2 e 2,5 ng g⁻¹ p.f. rispettivamente per gli individui adulti e giovani. I congeneri da tri- ad esa-bromurati sono i composti prevalentemente presenti.

Nell'agosto del 2013 è stata approvata la Direttiva 2013/39/UE che stabilisce per questi composti nel biota un valore pari a 8,5 pg g⁻¹ p.f. come standard di qualità ambientale del biota al fine di garantire un buono stato chimico delle acque superficiali. L'applicazione di questo standard ambientale per la somma di BDE-28, 47, 99, 100, 153, 154 porta al superamento del limite in tutti i campionamenti stagionali effettuati per le specie ittiche del Lago Maggiore considerate.

Come già svolto per l'anno 2013 anche nel 2014 è proseguita l'indagine volta alla determinazione della contaminazione da PCB *dioxin like* (PCB-dl) su agoni e coregoni del Lago Maggiore appartenenti alle due classi di età. L'attuale normativa (Direttiva 2013/39/UE) pone a 6,5 pg TEQ g⁻¹ p.f. il valore limite per lo standard di qualità ambientale del biota al fine di garantire un buono stato chimico delle acque superficiali.

Il valore soglia di 6,5 pg TEQ g⁻¹ p.f. è stato superato, anche se non in modo significativo (vedi SANCO, 2011), solo una volta nel corso del 2014 nel muscolo degli agoni piccoli campionati in primavera, in cui si è misurato un valore pari a 7,6 pg TEQ g⁻¹ p.f. Va sottolineato, inoltre, che il limite di 6,5 pg TEQ g⁻¹ p.f. è fissato, secondo la Direttiva, come somma dei PCB-dl più le diossine e i furani, quindi alla concentrazione dei PCB-dl andrebbe aggiunto il valore di diossine e furani che potrebbe portare ad un superamento della soglia anche in altri campioni. Per evidenziare l'eventuale presenza di una correlazione statisticamente significativa tra le concentrazioni di PCB-dl e di PCB indicatori sono state confrontate le concentrazioni delle due serie di dati ottenute dalle analisi svolte nel 2014.

Dalla correlazione condotta è emersa per i coregoni una correlazione statisticamente significativa tra i due parametri ($r=0,78$, $p<0,05$). Quindi la contaminazione da PCB-dl in questa specie potrebbe essere dovuta alla presenza dei PCB-i. Per gli agoni invece non è emersa alcuna correlazione statisticamente significativa tra i due parametri considerati. Le concentrazioni osservate di PCB-dl negli agoni sembrano quindi non essere direttamente correlate alla sola presenza dei PCB.

L'analisi del mercurio totale nei pesci ha evidenziato un trend in aumento per gli agoni dal 2013 al 2014, dove i valori autunnali e invernali negli esemplari di taglia grande raggiungono gli 0,25 mg Hg kg⁻¹ p.f. Questo aumento è probabilmente correlabile con gli eventi di pioggia dell'estate e tardo autunno 2014, che potrebbero aver veicolato una maggior quantità di sedimenti dal bacino verso il lago. Non sono emerse invece differenze tra classi e/o stagioni di età per il lavarello, in cui i valori sono significativamente più bassi (fino a 0,086 mg Hg kg⁻¹ p.f.) rispetto a quelli dell'agone. Concentrazioni paragonabili sono state riscontrate nel gardon, per il quale, come anche evidenziato nel 2013, si è registrato un picco estivo di 0,124 mg Hg kg⁻¹ p.f., probabilmente legato all'ecologia della specie. Tutti i valori superano lo standard di qualità per il mercurio sul biota previsto dalla Direttiva 2013/39/UE in Europa e dal D.M. 260/2010 in Italia, e, come già evidenziato negli anni precedenti, comporterebbero la classificazione della qualità del Lago Maggiore come non buona. Va tuttavia considerato che tale soglia è superata per i pesci di molti ecosistemi acquatici italiani ed europei, anche non direttamente influenzati da sorgenti puntuali di contaminazione. Dal punto di vista sanitario, le concentrazioni di mercurio nella fauna ittica risultano sempre al di sotto dei limiti di legge per i prodotti destinati al consumo umano.

L'analisi dei microinquinanti nelle carote del Lago Maggiore ha messo in evidenza che la contaminazione da DDT nella Baia di Pallanza presenta un'ampia variabilità spaziale e temporale. I campioni superficiali sono i meno contaminati in quattro carote su cinque, con valori massimi nella stazione 17, come già riscontrato nel 2011. Le massime concentrazioni nelle carote più lunghe risalgono alla seconda metà del XX secolo, mentre negli anni recenti sono sempre state osservate nella sezione relativa al 1999-2008, che comprendono la sedimentazione del materiale particellato trasportato durante gli eventi di piena del 2000 e 2004. Nelle stazioni della Baia di Pallanza prevale la contaminazione del p,p'-DDD (circa il 40-50% del DDx totale) sugli altri metaboliti e rispetto al composto parentale, mentre nella carota 28, prelevata nella parte più meridionale del Lago, prevale il p,p'-DDE.

Le concentrazioni totali di PCB nei sedimenti della Baia di Pallanza sono molto contenute e uniformi sia nello spazio che nel tempo, mentre le carote 57 e 28 sono caratterizzate da una contaminazione più elevata, coerente con l'aumento in carbonio organico presente nei sedimenti, che non evidenzia aree localizzate di contaminazione. Il contributo percentuale dei vari congeneri è simile per tutti i sedimenti con una abbondanza prevalente dei PCB-138, PCB-153 e PCB-180 come prevedibile in base alla composizione della miscela commerciale utilizzata in passato (Aroclor 1256 e 1260).

Le concentrazioni di IPA sono decrescenti verso le sezioni più recenti e superiori nelle stazioni lungo l'asse del Lago rispetto a quelle della Baia di Pallanza, a causa dei valori più elevati di carbonio

organico del sedimento, ma anche di un arricchimento in particelle fini molto contaminate in movimento verso il Ticino emissario.

Infine, è evidente un aumento dei PBDE nelle sezioni più recenti, con valori più elevati nella carota 28 non solo per l'elevato contenuto di sostanza organica, ma anche per il trasporto di sedimenti contaminati derivati dai tributari lombardi (Boesio e Bardello). La contaminazione da PBDE è principalmente dovuta alla presenza del BDE-209 (70-99% del totale a seconda del campione), seguita dal BDE-47, -99 e -100.

Dall'analisi del Q-PEC per gli organici si evidenzia un superamento del valore di 0,1 (rischio probabile di tossicità per il macrobenthos) per le carote della Baia di Pallanza e la stazione 57 di Centro Lago, mentre le carote 17 (carota della Baia) e 28 (carota a Sud del Lago) superano anche il valore di 0,5, rendendo molto probabile il rischio di tossicità per la fauna macrobenthonica esposta al sedimento. Il superamento è attribuibile alle concentrazioni di DDx.

Per quanto riguarda l'analisi dei metalli in traccia (As, Cu e Hg) nei sedimenti di lago, è emerso un picco di contaminazione da As nel Bacino di Pallanza nella zona di influenza del Toce (carota B3/3), che raggiunge valori $> 700 \text{ mg kg}^{-1}$ p.s. nelle sezioni corrispondenti alla seconda metà del 1800, per poi decrescere nei primi anni del 1900. Il picco potrebbe essere collegato alle attività estrattive delle miniere aurifere condotte nella seconda metà del 1800 nella Valle Anzasca, nonché alla presenza e utilizzazione di sorgenti arsenicali-ferruginose, che a tutt'oggi sono caratterizzate da elevati livelli di As disciolto e un pH molto acido e che confluiscono nel torrente Anza, tributario del Toce. Valori paragonabili ai livelli di fondo stimati per il bacino sono invece stati riscontrati per il rame in tutti gli strati analizzati, ad eccezione di qualche picco localizzato, probabilmente dovuto ad accumulo di materiale fine.

Il mercurio nel Bacino di Pallanza mostra valori negli strati più recenti fino a $0,4-0,6 \text{ mg kg}^{-1}$ p.s., con valori più elevati nella zona litorale presso Pallanza (carota 17/1) e a sud dell'Isola Madre (carota 13/2), dovuti ad una maggiore presenza di argille, matrice preferenziale di accumulo del contaminante. L'analisi degli strati più profondi delle carote B3/3 e 28 ha permesso di ricostruire il trend di contaminazione dovuto alle attività produttive del sito industriale di Pieve Vergonte, che ha raggiunto l'apice negli anni '30-'50. La carota 28, prelevata nei pressi di Arona, evidenzia la migrazione dei sedimenti contaminati verso la chiusura del bacino. I carotenoidi algali ritrovati nei sedimenti indicano una presenza relativamente costante dei cianobatteri dagli anni '60-'70 del secolo scorso, ma non è stato possibile rilevare la presenza di cianotossine nei sedimenti.

La comprensione della dinamica dei microinquinanti nel Lago Maggiore richiede necessariamente una valutazione delle sorgenti, principalmente localizzabili nei principali immissari, *in primis* il **Fiume Toce**. Perciò nel programma di indagini 2013-2015 sul DDT e sulle sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore è stata inserita un'indagine di approfondimento sul tratto terminale di questo fiume, che comprende nel 2014 tre linee complementari: la valutazione della contaminazione dei sedimenti a monte e a valle del sito industriale di pieve Vergonte, la valutazione della biodisponibilità dei contaminanti mediante l'uso di campionatori passivi e mediante campionamento e analisi del bioaccumulo negli organismi bentonici nativi e, infine, la valutazione della struttura delle comunità macrobentoniche in relazione alla presenza dei fattori inquinanti.

Per quanto riguarda il DDx nei sedimenti del Toce, la stazione di Prata, posta a monte del sito industriale di Pieve Vergonte, è quella caratterizzata dalle concentrazioni inferiori di DDx ($0,80-1,26 \text{ ng g}^{-1}$ p.s.). La prima stazione di valle, Bosco Tenso, è caratterizzata da una concentrazione media pari a 5 ng g^{-1} p.s., circa cinque volte superiore rispetto a quella a monte. La concentrazione massima si osserva a Premosello con una media di 18 ng g^{-1} p.s., diciotto volte maggiore del valore misurato a monte; le stazioni successive si collocano come intermedie tra le concentrazioni di Bosco Tenso e di Premosello. Nei campioni a valle dell'impianto compare una significativa presenza del composto parentale p,p'-DDT che raggiunge nel campione di ottobre 2014 di Premosello l'80% del DDx totale.

Per quanto riguarda i metalli in traccia, l'analisi delle concentrazioni nei sedimenti evidenzia un trend crescente di contaminazione da Domo verso il sito di Mergozzo, con valori

significativamente più elevati di mercurio e arsenico nelle stazioni a valle di Pieve Vergonte. Data la confluenza del torrente Anza immediatamente a monte del polo industriale, è possibile che l'arricchimento da arsenico sia dovuto anche all'immissione di acque e particolato ricchi di questo elemento derivanti dalle acque arsenicali dell'alta Valle Anzasca. Per quanto riguarda il mercurio, il sito di Prata, pur localizzato a monte di Pieve Vergonte, mostra concentrazioni superiori al valore di fondo del bacino, attribuibili a diffusione per via atmosferica e/o deposito di materiali contaminati di origine industriale. I valori di rame, invece, sono costanti nel tratto del Toce considerato e sono paragonabili al valore di fondo del bacino.

I campionatori passivi, disposti all'interfaccia tra acqua e sedimento, permettono di valutare la biodisponibilità dei contaminanti presenti nell'acqua interstiziale del sedimento e nell'acqua corrente sovrastante il sedimento, le cui concentrazioni dipendono da una molteplicità di fattori interdipendenti, come diffusione, risospensione, dissoluzione, e dalle reazioni chimiche e biologiche che avvengono nei sedimenti e all'interfaccia tra questi e l'acqua corrente.

I risultati di due anni di attività hanno dimostrato la possibilità di utilizzare questi campionatori nel Toce sia per l'analisi del DDT e dei suoi metaboliti che per quella del mercurio. Per quanto riguarda il DDT, le misure del 2014 confermano quelle del 2013, con l'eccezione della stazione di Premosello dove i valori del 2014 sono circa doppi rispetto al 2013. Nei due anni, la concentrazione stimata di DDX nell'acqua aumenta solo leggermente tra la stazione a monte di Pieve Vergonte (Prata) e quelle a valle (Ornavasso), mentre quella dell'acqua interstiziale aumenta in modo marcato tra Prata e Ornavasso. Poiché l'acqua interstiziale è a stretto contatto con gli organismi che vivono nel sedimento, questi valori indicano una elevata biodisponibilità dei DDX, che è stata confermata con l'analisi del macrobenthos indigeno. Le analisi hanno anche mostrato che i congeneri prevalenti, sia nell'acqua corrente che in quella interstiziale, sono il p,p'-DDD e l'o,p'-DDD, che si formano dal metabolismo del DDT in condizioni anaerobiche. La loro presenza in entrambe le matrici porta a ipotizzare che questi composti si siano formati all'esterno del fiume, nei suoli contaminati, da cui sarebbero dilavati in questa forma.

Per quanto riguarda il mercurio, l'analisi delle DGT ha permesso di individuare un gradiente crescente di contaminazione da Domo fino a Ornavasso, con concentrazioni nell'acqua e nei sedimenti leggermente inferiori rispetto a quelle rilevate nel 2013. L'impiego di campionatori DGT di tipo *probe*, inoltre, ha permesso di escludere la presenza di gradienti di contaminazione lungo il profilo verticale dei sedimenti nei primi 15 cm di spessore, confermando la relativa omogeneità della matrice che era stata rilevata nel 2013 mediante indagine di carote di sedimenti.

Per quanto riguarda i DDX, gli organismi appartenenti ai gruppi dei Gammaridi e Tipulidi + Tabanidi accumulano maggiormente (fino a 300-400 ng g⁻¹ p.s.) rispetto ad Heptageniidi e Tricotteri. I primi sono prevalentemente trituratori e collettori, ossia si nutrono di sostanza organica presente nei sedimenti, oppure predatori (Tabanidae), che si nutrono di altri invertebrati; gli ultimi sono invece prevalentemente raschiatori, che si nutrono di patine perfitiche. L'analisi degli isotopi stabili negli organismi del Toce potrebbe chiarire meglio se la diversa risposta è effettivamente legata ai diversi ruoli trofici.

Al contrario dei sedimenti, nel macrobenthos indigeno l'isomero più rappresentato è il p,p'-DDE (25-55% del totale) un metabolita che deriva dalla degradazione del DDT in condizioni aerobiche e/o dal metabolismo degli organismi acquatici (pesci, fitoplancton, macrobenthos, ecc.).

Per quanto riguarda il bioaccumulo di elementi in traccia, arsenico e rame sono microelementi essenziali soggetti a meccanismi di regolazione negli organismi, per i quali è possibile perciò avere valori diversi a seconda del gruppo tassonomico analizzato. Tuttavia, mentre per il rame i valori sono risultati costanti per ciascun gruppo lungo il gradiente monte-valle, per l'arsenico si è evidenziato un chiaro trend in aumento, con concentrazioni più elevate nei Ditteri e nei Tricotteri nei siti di Premosello, Ornavasso e Mergozzo. Un trend analogo è stato riscontrato per il mercurio, con valori più bassi a Domo (considerata come "bianco") e crescenti nel tratto più a valle, da Prata fino a Mergozzo. I valori di BSAF arrivano fino a 3,1, confermando la capacità degli organismi di bioconcentrare i contaminanti. Questi valori, trasformati in peso fresco, sono nella maggior parte dei

casi superiori allo standard di qualità per il mercurio sul biota previsto dalla Direttiva 2013/39/UE in Europa e dal D.M. 260/2010 in Italia; pertanto, la possibilità di riscontrare effetti tossici nei gradini superiori della catena alimentare non può essere esclusa e necessiterebbe di ulteriori valutazioni.

L'analisi della struttura delle comunità macrobentoniche del Toce è stata condotta mediante applicazione di diversi indici: lo STAR_ICMi, attualmente utilizzato per la valutazione dello stato ecologico dei fiumi ai sensi del D.M. 260/2010, basato sull'analisi della ricchezza/abbondanza/tolleranza delle comunità, lo SPEAR_{pesticide}, specifico per valutare la risposta alla presenza di pesticidi (in questo caso il DDT), e la sensibilità fisiologica al mercurio, che permette di valutare la tolleranza delle comunità rispetto al mercurio. L'applicazione di questi indici ha permesso di escludere effetti a livello di comunità, relazionabili alla presenza di inquinanti nei sedimenti, mentre la struttura delle tassocenosi sembra maggiormente legata a fattori di tipo naturale, quali le differenze di substrato e tipo di flusso riscontrabili nei tratti di *riffle* (zone erosionali) e di *pool* (zone deposizionali) del fiume. L'analisi multivariata ha inoltre permesso di riscontrare un gradiente monte-valle legato a fattori naturali, quali la granulometria del substrato, la temperatura e il tipo di flusso, che va a sovrapporsi ad un gradiente di contaminazione da DDT, As e Hg. L'influenza di questi fattori antropici è stata analizzata mediante pCCA, ed è risultata pari al 6% della varianza totale della comunità, a fronte del 45% spiegato da fattori di tipo naturale. Se quindi una certa influenza legata alla presenza di sedimenti contaminati non può essere completamente esclusa, resta predominante la risposta a fattori di tipo naturale.

Queste valutazioni risultano importanti in vista delle operazioni di bonifica che interesseranno i suoli contaminati del sito industriale di Pieve Vergonte, che potrebbero determinare un nuovo apporto di contaminanti nel sistema acquatico, con effetti sulle comunità macrobentoniche e/o sul bioaccumulo, e quindi sul trasferimento ai gradini superiori delle catene trofiche.

Le analisi dei microinquinanti organici e dei metalli in traccia sono state svolte in una selezione di **tributari** e nel Ticino Emissario. Il Ticino Immissario non è stato incluso, in quanto nello scorso quinquennio ha mostrato un livello di contaminazione molto ridotto.

I DDx sono stati misurati solo nel Ticino Emissario, e hanno mostrato valori meno variabili e inferiori a quelli del 2013, ma sostanzialmente simili a quelli degli anni precedenti, con una prevalenza del p,p'-DDD e p,p'-DDE.

Per quanto riguarda gli IPA il fiume più contaminato risulta essere il Ticino emissario, come già osservato negli ultimi anni, mentre quello che presenta le concentrazioni minori è il fiume Bardello. I campionamenti che hanno evidenziato le maggiori concentrazioni nel 2014 sono quelli di aprile per i fiumi Margorabbia e Ticino emissario e quello di ottobre per il fiume Tresa. Il Bardello invece risulta poco variabile nei tre campionamenti. Il campionamento di aprile del Ticino emissario è risultato eccezionalmente elevato (7486 ng g⁻¹ p.s.), tale valore non è facilmente spiegabile, neanche normalizzando il dato sulla percentuale di carbonio organico presente; è ipotizzabile, in questo caso, che il Ticino emissario svolga il ruolo di allontanare, attraverso il suo elevato flusso idrico, la contaminazione osservata nei sedimenti del Lago Maggiore.

Anche nel caso dei PCB e dei PBDE le misure del 2014 confermano sostanzialmente quelle degli anni precedenti, con concentrazioni più elevate nei fiumi Boesio e Bardello che indicano chiaramente la presenza di sorgenti locali di contaminazione. Come nel quinquennio precedente, Boesio e Bardello sono caratterizzati da una prevalente contaminazione da BDE-209, il composto decabromurato principale componente della miscela tecnica Deca-BDE, la sola miscela commerciale ancora in uso in Europa anche se con limitazioni di impiego.

Come per il quinquennio precedente, il fiume Ticino emissario supera la soglia di 0,1 (Q-PEC di 0,14) soprattutto a causa degli elevati valori degli IPA nel campionamento di aprile 2014. Le concentrazioni riscontrate nel Fiume Ticino emissario nell'anno 2014 potrebbero quindi avere effetti tossici e influire negativamente sulla fauna macrobentonica residenziale.

Come per il quinquennio precedente, il fiume Ticino emissario supera la soglia di 0,1 del Q-PEC (Q-PEC di 0,14) soprattutto a causa degli elevati valori degli IPA nel campionamento di aprile 2014. Le concentrazioni riscontrate nel Fiume Ticino emissario nell'anno 2014 potrebbero quindi avere effetti tossici e influire negativamente sulla fauna macrobentonica residenziale.

Per quanto riguarda i metalli in traccia, si confermano le evidenze degli anni precedenti di indagine. In particolare, Cu e Hg mostrano le concentrazioni più elevate nel Ticino emissario, per effetto del trasporto dei sedimenti fini verso la chiusura del bacino. Per quanto riguarda l'arsenico, invece, si confermano i valori elevati nel Tresa, che sono però legati alla presenza di rocce ricche di questo elemento nel bacino. Tutti i valori sono in linea con quelli registrati nel precedente anno di attività.

1. PRESENTAZIONE

Aldo Marchetto, CNR-ISE Verbania

Questo documento riporta i risultati delle indagini che questo Gruppo Operativo ha condotto nel 2014 sull'ecosistema del Lago Maggiore per conto della Commissione Internazionale per la Protezione delle Acque Italo-Svizzere.

Il programma di indagini triennale contiene, da un parte, la naturale e necessaria implementazione delle serie storiche e delle conoscenze acquisite nell'arco di 16 anni grazie ai finanziamenti della CIP AIS, e, dall'altra, alcuni elementi di novità, come l'analisi di sostanze pericolose ed elementi in traccia nell'ecosistema fluviale del Toce nel suo tratto terminale, in sei tributari del lago. Nel 2014, sono state eseguite analisi di carote di sedimenti, sia per l'analisi degli inquinanti organici persistenti e dei metalli, che per l'esame della stroia dei popolamenti di cianobatteri potenzialmente produttori di tossine. Inoltre è stato avviato lo studio del bioaccumulo e dei potenziali effetti sulla fauna macrobentonica del Fiume Toce.

Le altre ricerche specifiche comprendono i seguenti settori:

- analisi dello zooplancton, finalizzata alla stima del trasferimento dei contaminanti in tre specie di pesci a dieta zooplanctofaga;
- analisi dei sedimenti dei tributari in funzione dei contaminanti più critici emersi dalle indagini precedenti;
- valutazione della biodisponibilità dei contaminanti attraverso l'utilizzo di campionatori passivi immersi nel sedimento superficiale del F. Toce;
- bioaccumulo in molluschi (*Dreissena polymorpha*) lungo tutto il litorale del lago;
- bioaccumulo nella fauna ittica lacustre.

In questi comparti dell'ecosistema e nelle stazioni selezionate sono stati e saranno analizzati i seguenti composti (omologhi e isomeri inclusi), DDT, PCB, IPA e PBDE, con una particolare attenzione ai PCB indicatori e PCB diossina-simili nei sedimenti del F. Toce, nei molluschi e nei pesci del lago.

Il programma d'indagini mira infine all'approfondimento della presenza in diversi comparti dell'ecosistema di mercurio e di altri due metalli in traccia (Cu, As) che si sono distinti come particolarmente critici per il Lago Maggiore

Nel 2014, le attività si sono svolte come previsto dal progetto esecutivo, ad eccezione del campionamento e delle analisi dei sedimenti del Fiume Toce che è stato effettuato soltanto in un punto vicino alla foce. Infatti, nel 2013 si è notata la scarsa rappresentatività dei campioni raccolti lungo l'asta del Toce ed è stato deciso di sospendere questa attività.

Dal punto di vista idrologico, è importante notare che nei mesi di ottobre e novembre 2014 si è verificata una piena di notevole entità, con esondazione del Lago Maggiore. I mesi di ottobre e novembre 2014 sono stati i più piovosi degli ultimi 30 anni. Dal 4 ottobre al 17 novembre, nel bacino del lago Maggiore si sono registrate precipitazioni al di sopra della media pluriennale 1984-2013 valutata per lo stesso periodo; soprattutto nel mese di novembre, in pochi giorni, sono caduti quantitativi di pioggia superiori di quasi 5 volte alla media pluriennale considerata, che rappresentano il valore massimo misurato negli ultimi 90 anni con 990 mm registrati nella stazione di Pallanza.

Il Lago Maggiore ha avuto un susseguirsi di aumenti di livello, culminati il 14 ottobre, 7 12 e 16 novembre e ha raggiunto il livello massimo di 196,87 m il 16 novembre, inferiore ai livelli del 1993 e del 2000. Anche il Toce a Candoglia ha avuto una serie di colmi, separati da periodi di discesa dei livelli a valori ordinari. In particolare il Toce ha raggiunto un primo colmo di 2,18 m, il 13 ottobre, un secondo di 4,56 m il 5 novembre, un terzo di 5,77 m il 12 novembre e un quarto di 4,06 m il 15 novembre, tutti valori ben al di sotto del massimo storico di 8,72 m del 24 settembre 1993.

Come di consueto, per una migliore comprensione del testo, l'ultimo capitolo è costituito da un "Glossario" dei principali termini usati.

2. CONTAMINANTI NELLO ZOOPLANCTON

Roberta Bettinetti, Emanuela Boggio, Carlo Dossi, Università degli Studi dell'Insubria;
Roberta Piscia, Marina Manca, CNR ISE, Verbania

I campionamenti dello zooplancton sono stati eseguiti in maggio, agosto, novembre 2014 e gennaio 2015 nella stazione di Ghiffa, alla massima profondità del lago, considerando che anche per la contaminazione da DDT e PCB la stazione di Ghiffa è rappresentativa della zona centro-settentrionale del bacino.

Ad ogni campionamento sono stati raccolti tre campioni con retini da zooplancton a bocca larga (diametro pari a 58 cm) armati rispettivamente con rete in nylon da 450 μm di luce e da 850 μm di luce entro lo strato 0-50 m. La raccolta dello zooplancton ha così permesso di ottenere tre diverse frazioni dimensionali, con organismi di dimensioni superiori a 450 μm , organismi superiori a 850 μm e organismi di dimensioni comprese tra 450 μm e 850 μm . Una parte di ciascun 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 °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 e i due metaboliti pp'-DDE e pp'-DDD e i rispettivi isomeri op' e 14 congeneri di policlorodifenili (PCB); sono stati anche analizzati gli esaclorocicloesani e l'esaclorobenzene – non misurati lo scorso anno – per verificare che le concentrazioni si siano mantenute come in passato (indagini precedenti al 2011) a livelli vicini al limite di rilevabilità dello strumento. Per tutti i composti il limite di rilevabilità analitica è pari a 0,1 ng g⁻¹ di peso secco.

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

La misura della frazione lipidica è stata effettuata mediante determinazione gravimetrica sul campione estratto, essiccato sotto flusso di azoto e portato a peso costante. Le percentuali lipidiche dello zooplancton delle tre frazioni dimensionali nelle diverse stagioni sono riportate nella tabella 2.1.

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

	2014			2015
	maggio	agosto	novembre	gennaio
fraz. $\geq 450 \mu\text{m}$	13,13	12,02	23,92	18,52
fraz. $450 \mu\text{m} - 850 \mu\text{m}$	9,44	20,97	19,32	20,14
fraz. $\geq 850 \mu\text{m}$	10,27	8,77	9,41	8,69

La frazione $\geq 850 \mu\text{m}$ presenta una percentuale lipidica piuttosto costante nel tempo così come la frazione di dimensioni intermedie, ad eccezione in questo caso del mese di maggio; nel caso della frazione dimensionale $\geq 450 \mu\text{m}$ si osserva un aumento in lipidi con un picco a novembre. Su base media annuale la frazione $\geq 850 \mu\text{m}$ risulta essere quella con minore contenuto di lipidi, mentre le altre due sono confrontabili. I risultati relativi alla concentrazione di DDT totali (somma dei pp' e degli op') nelle diverse frazioni dimensionali dello zooplancton ($\geq 450 \mu\text{m}$; $450 \mu\text{m} - 850 \mu\text{m}$; $\geq 850 \mu\text{m}$) sono riportati rispettivamente nelle figure 2.1, 2.2 e 2.3.

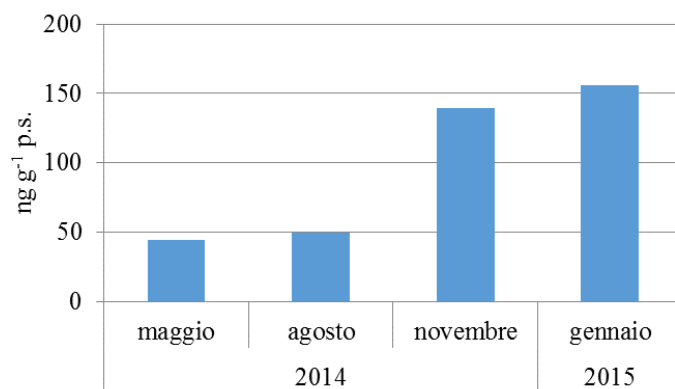


Fig. 2.1. DDT totali nello zooplancton, frazione $\geq 450 \mu\text{m}$. Dati espressi in ng g^{-1} di peso secco.

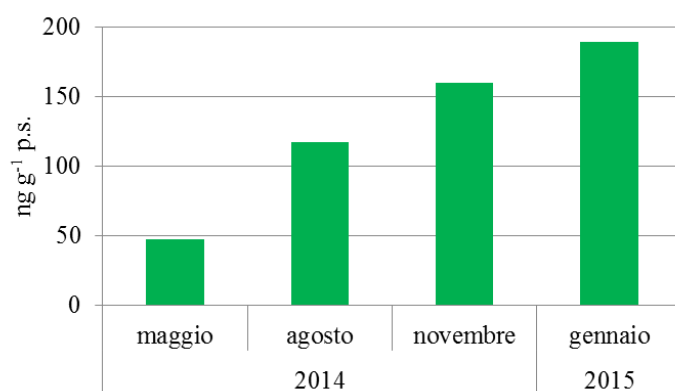


Fig. 2.2. DDT totali nello zooplancton, frazione $450 \mu\text{m}-850 \mu\text{m}$. Dati espressi in ng g^{-1} di peso secco.

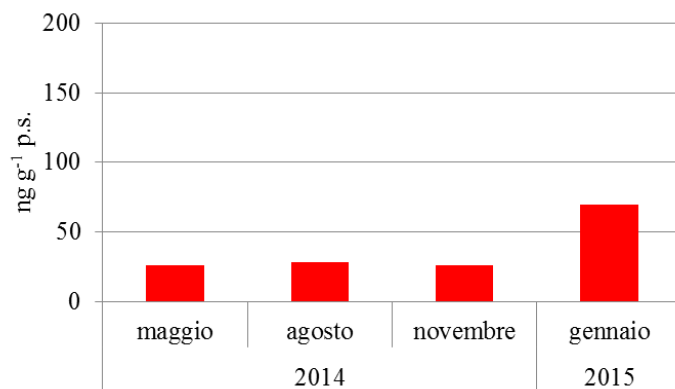


Fig. 2.3. DDT totali nello zooplancton, frazione $\geq 850 \mu\text{m}$. Dati espressi in ng g^{-1} di peso secco.

In tutte e tre le frazioni dimensionali la concentrazione massima è stata misurata a gennaio 2015. Tra le tre frazioni quella più contaminata è risultata essere quella compresa tra $450 \mu\text{m}$ e $850 \mu\text{m}$, seppur di poco superiore a quella dello zooplancton con dimensioni $\geq 450 \mu\text{m}$. La frazione di dimensioni $\geq 850 \mu\text{m}$ è risultata essere mediamente meno contaminata rispetto alla frazione $\geq 450 \mu\text{m}$ e a quella intermedia rispettivamente di 2,6 e 3,4 volte.

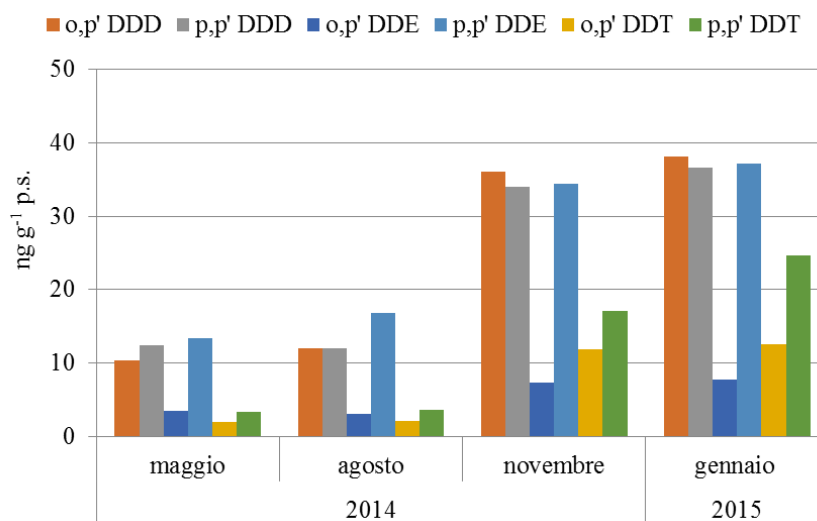


Fig. 2.4. pp'-DDD, suoi metaboliti e isomeri nello zooplancton (frazione $\geq 450 \mu\text{m}$) nella stazione di Ghiffa nel 2014/15. I dati sono espressi in ng g^{-1} di peso secco.

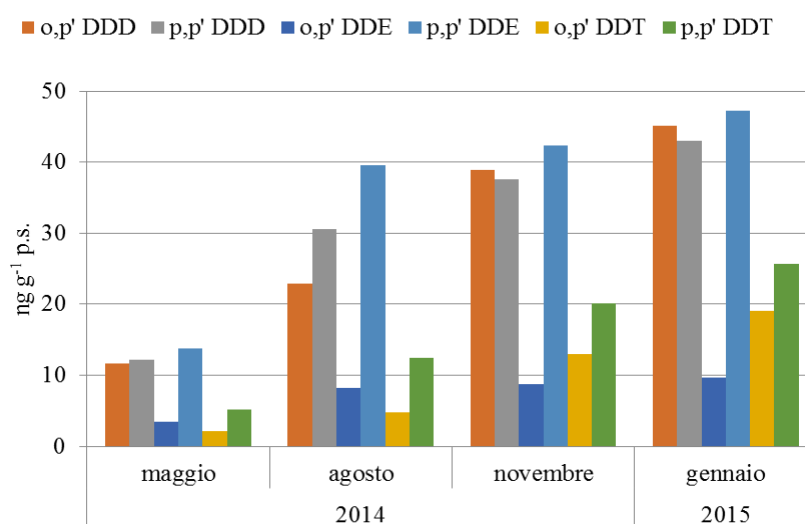


Fig. 2.5. pp'-DDD, suoi metaboliti e isomeri nello zooplancton (frazione $450 \mu\text{m}-850 \mu\text{m}$) nella stazione di Ghiffa nel 2014/15. I dati sono espressi in ng g^{-1} di peso secco.

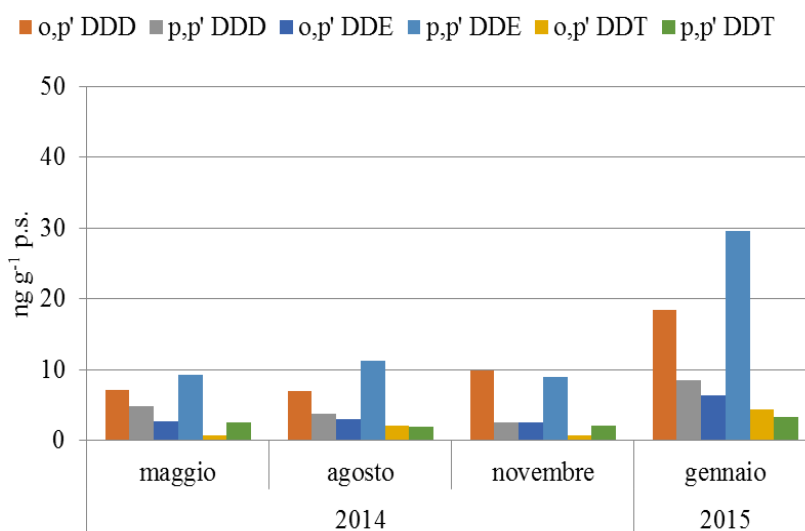


Fig. 2.6. pp'-DDD, suoi metaboliti e isomeri nello zooplancton (frazione $\geq 850 \mu\text{m}$) nella stazione di Ghiffa nel 2014/15. I dati sono espressi in ng g^{-1} di peso secco.

Le concentrazioni minime sono state misurate a maggio, in particolare nella frazione $\geq 850 \mu\text{m}$, in cui si rilevano concentrazioni paragonabili anche nei due periodi successivi di campionamento. Nella frazione $\geq 450 \mu\text{m}$ le concentrazioni di maggio sono simili a quelle di agosto, mentre nella frazione compresa tra 450 e $850 \mu\text{m}$ maggio rappresenta il minimo annuale.

I risultati relativi alla determinazione del o,p' -DDD, p,p' -DDD, o,p' -DDE, p,p' -DDE, o,p' -DDT e p,p' -DDT riferiti al peso secco dei campioni sono riportati nelle figure 2.4, 2.5 e 2.6 rispettivamente per la frazione dimensionale $\geq 450 \mu\text{m}$, per quella $450 \mu\text{m}-850 \mu\text{m}$ e per quella $\geq 850 \mu\text{m}$.

Tra i metaboliti del pp' -DDT, il pp' -DDE risulta essere sempre prevalente nelle frazioni $450 \mu\text{m} - 850 \mu\text{m}$ e per quella $\geq 850 \mu\text{m}$, mentre nella frazione $\geq 450 \mu\text{m}$ le concentrazioni di pp' -DDE sono simili e talvolta uguali a quelle del pp' -DDD. La frazione più contaminata di pp' -DDE è quella compresa tra $450 \mu\text{m}$ e $850 \mu\text{m}$.

Considerando gli isomeri, quello prevalente è l' op' -DDD in tutte le frazioni di zooplancton e la concentrazione maggiore è nella frazione compresa tra $450 \mu\text{m}$ e $850 \mu\text{m}$, seguita da quella $\geq 450 \mu\text{m}$.

Considerando tutti i composti, il pp' -DDE risulta essere sempre prevalente, anche se è bene sottolineare che le concentrazioni op' -DDD e pp' -DDD hanno spesso valori confrontabili, soprattutto nella frazione $\geq 450 \mu\text{m}$ e in quella compresa tra $450 \mu\text{m}$ e $850 \mu\text{m}$. Le concentrazioni degli isomeri op' permangono ancora non trascurabili e nel caso dell' op' -DDD sono considerevoli, confermando l'origine industriale della contaminazione. La produzione di pp' -DDT prevede la formazione dell'isomero op' -DDT (in misura del 15-25%), che può essere convertito nel suolo e nei sedimenti nei metaboliti op' -DDD e op' -DDE.

In tutte le frazioni dimensionali i PCB totali (Fig. 2.7, Fig. 2.8 e Fig. 2.9) presentano un andamento in aumento da maggio verso gennaio e raggiungono la massima concentrazione in gennaio 2015 nella frazione compresa tra $450 \mu\text{m}$ e $850 \mu\text{m}$ (Fig. 2.8). La frazione meno contaminata da PCB è quella $\geq 850 \mu\text{m}$, che comunque presenta il trend di aumento, anche se lieve a partire da maggio verso gennaio come osservato in modo evidente soprattutto nella frazione di dimensioni intermedie.

Lo zooplancton di questa frazione inoltre risulta più contaminato di quello della frazione $\geq 450 \mu\text{m}$ nei mesi di agosto 2014 e gennaio 2015.

Il profilo dei congeneri (Fig. 2.10, Fig. 2.11 e Fig. 2.12) evidenzia in tutti i periodi di campionamento la prevalenza di PCB 153, PCB 138 e di PCB 180 in tutte le frazioni; nella frazione $\geq 450 \mu\text{m}$ e in quella compresa tra 450 e $850 \mu\text{m}$ assume importanza nel tempo anche il PCB 101.

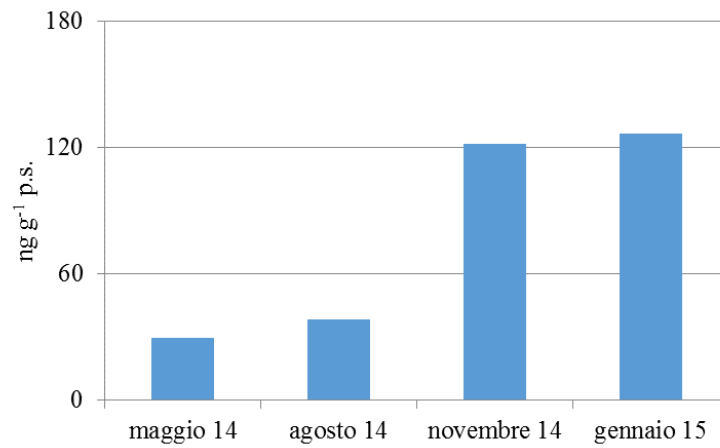


Fig. 2.7. PCB totali nella frazione di zooplancton frazione $\geq 450 \mu\text{m}$ nel 2014/15. Dati espressi in ng g^{-1} di peso secco.

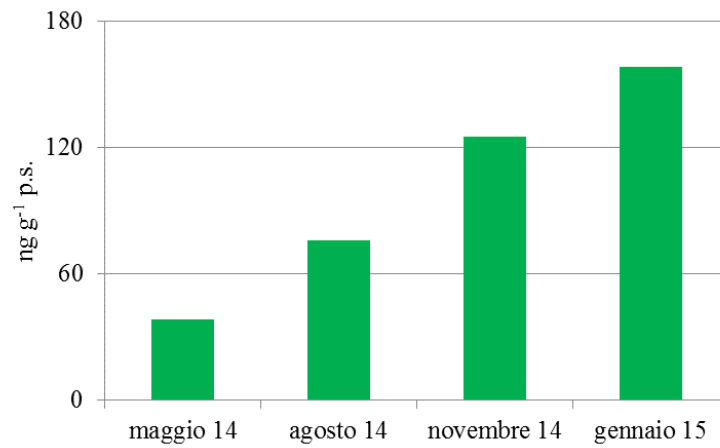


Fig. 2.8. PCB totali nella frazione di zooplancton compresa tra $450 \mu\text{m}$ e $850 \mu\text{m}$ nel 2014/15. Dati espressi in ng g^{-1} di peso secco.

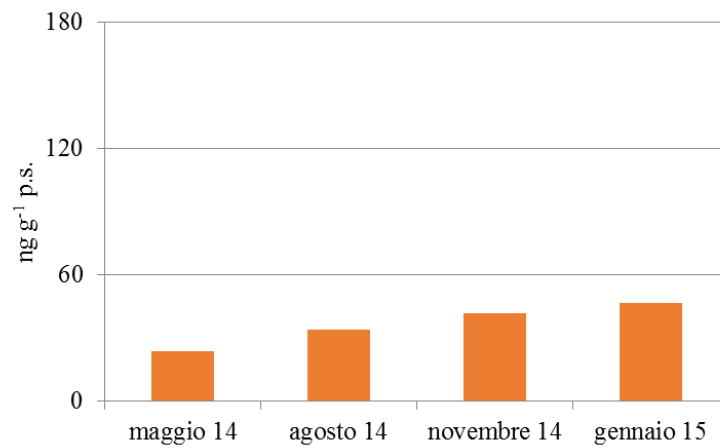


Fig. 2.9. PCB totali nella frazione di zooplancton $\geq 850 \mu\text{m}$ nel 2014/15. Dati espressi in ng g^{-1} di peso secco.

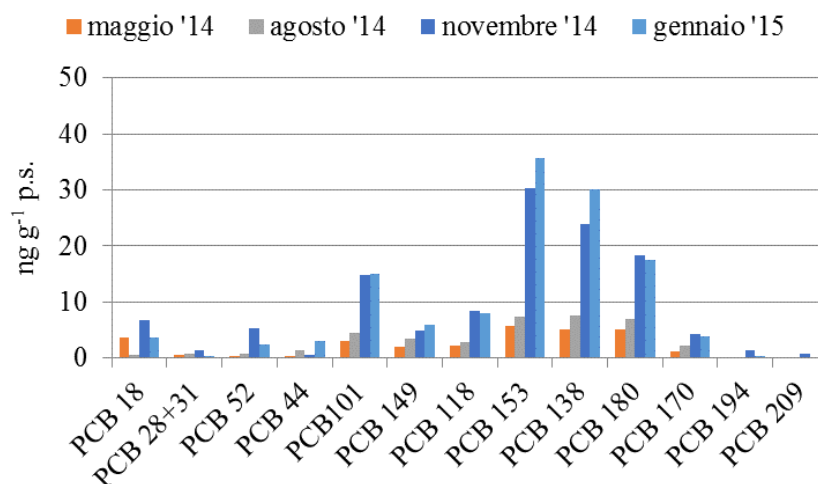


Fig. 2.10. Singoli congeneri di PCB nello zooplancton della frazione dimensionale $\geq 450 \mu\text{m}$ nelle diverse stagioni. Dati espressi in ng g^{-1} di peso secco.

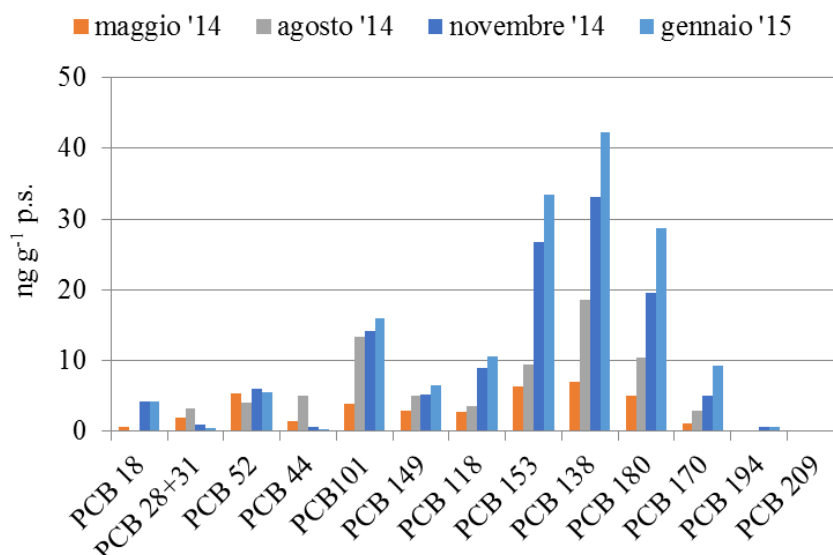


Fig. 2.11. Singoli congeneri di PCB nello zooplancton della frazione dimensionale compresa tra $450 \mu\text{m}$ e $850 \mu\text{m}$ nelle diverse stagioni. Dati espressi in ng g^{-1} di peso secco.

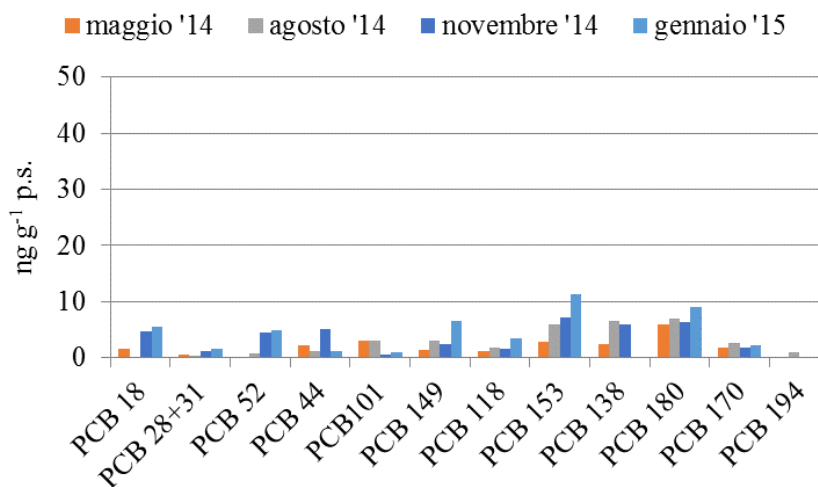


Fig. 2.12. Singoli congeneri di PCB nello zooplancton della frazione dimensionale $\geq 850 \mu\text{m}$ nelle diverse stagioni. Dati espressi in ng g^{-1} di peso secco.

Anche se esiste una variabilità delle concentrazioni a livello stagionale per le diverse frazioni dimensionali dello zooplancton, su media annuale le concentrazioni dei singoli congeneri sono generalmente più alte nella frazione intermedia (Fig. 2.13).

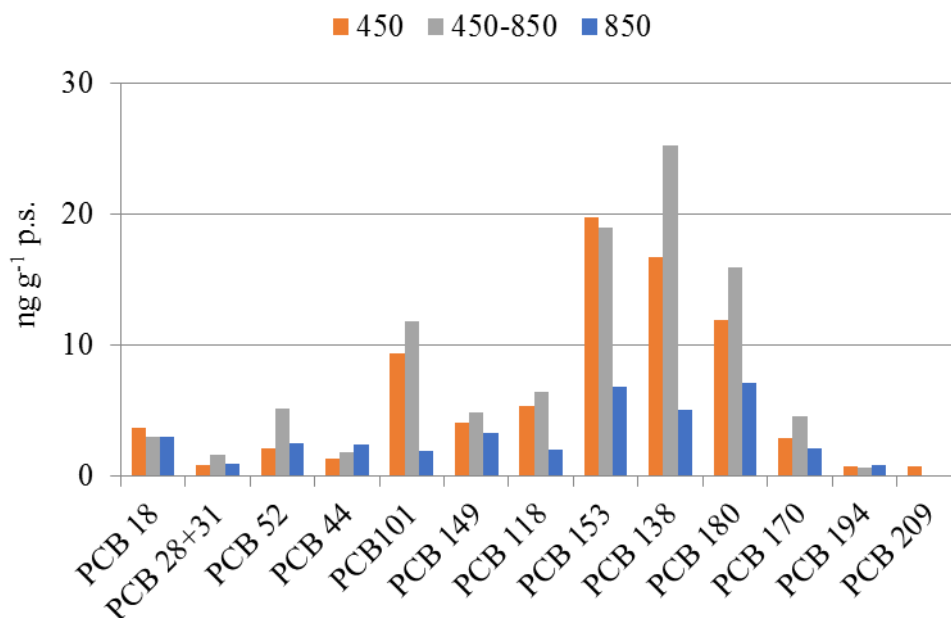


Fig. 2.13. Media annuale dei singoli congeneri di PCB nello zooplancton delle tre diverse frazioni dimensionali (in μm). Dati espressi ng g^{-1} di peso secco.

Dall'analisi della dinamica stagionale della biomassa zooplanctonica della frazione $\geq 450 \mu\text{m}$ (Fig. 2.14) appare evidente un picco primaverile, mentre molto contenuti risultano i valori registrati nei mesi successivi (compresi tra 3,6 e 9,5 mg p.s. m^{-3}). Al valore di maggio misurato nel 2014 (32,9 mg p.s. m^{-3}) contribuiscono in modo paritetico *Daphnia*, ciclopidi e diaptomidi. Il contributo di questi tre gruppi di organismi alla biomassa totale risulta importante anche nella frazione compresa tra 450 e 850 μm , nella quale, tra i copepodi, predominano i diaptomidi rispetto ai ciclopidi. In entrambe le frazioni a dominare è *Cyclops abyssorum*, la specie di maggiori dimensioni caratterizzata da una tendenza a mantenersi in acque più profonde all'interno dei 50m (Manca *et al.* 2013). Nella frazione intermedia la persistenza di *Cyclops* durante tutto l'anno è ancor più evidente, come pure chiaro risulta il contributo alla biomassa totale registrato nel gennaio 2015. La frazione di dimensioni maggiori riflette la dominanza di *Daphnia* a maggio e quella di *Leptodora* in agosto. Così come atteso, valori molto bassi si registrano a novembre e gennaio.

L'analisi del contributo dei diversi taxa zooplanctonici alla biomassa totale nei quattro momenti stagionali nella frazione $\geq 450 \mu\text{m}$ consente di evidenziare una crescente importanza dei ciclopidi tra maggio-agosto (ca. 30%) e novembre-gennaio (ca. 65%, Fig. 2.15).

Così come evidenziato dai valori di SSB ("Standing Stock Biomass") a maggio non si osserva l'usuale netta dominanza di *Daphnia* su ciclopidi e diaptomidi. In agosto il contributo dei ciclopidi risulta paragonabile a quello di *Bythotrephes* (31 e 33%, rispettivamente), mentre abbastanza modesto è quello di *Leptodora* (11%).

La frazione intermedia mostra, ancor più chiaramente, la dominanza dei ciclopidi da agosto a gennaio. Molto diverso è il contributo relativo dei diversi taxa alla biomassa nella frazione dimensionale $\geq 850 \mu\text{m}$ del popolamento zooplanctonico (Fig. 2.15). Appare evidente la netta dominanza di *Daphnia* a maggio (85%), di *Leptodora* ad agosto (85%), un simile contributo di *Leptodora* e *Daphnia* a novembre (41 e 46%, rispettivamente), e un'ulteriore accresciuta importanza di *Daphnia* a gennaio (76%). Si nota, inoltre, la persistenza di *Bythotrephes* durante tutto l'arco dell'anno.

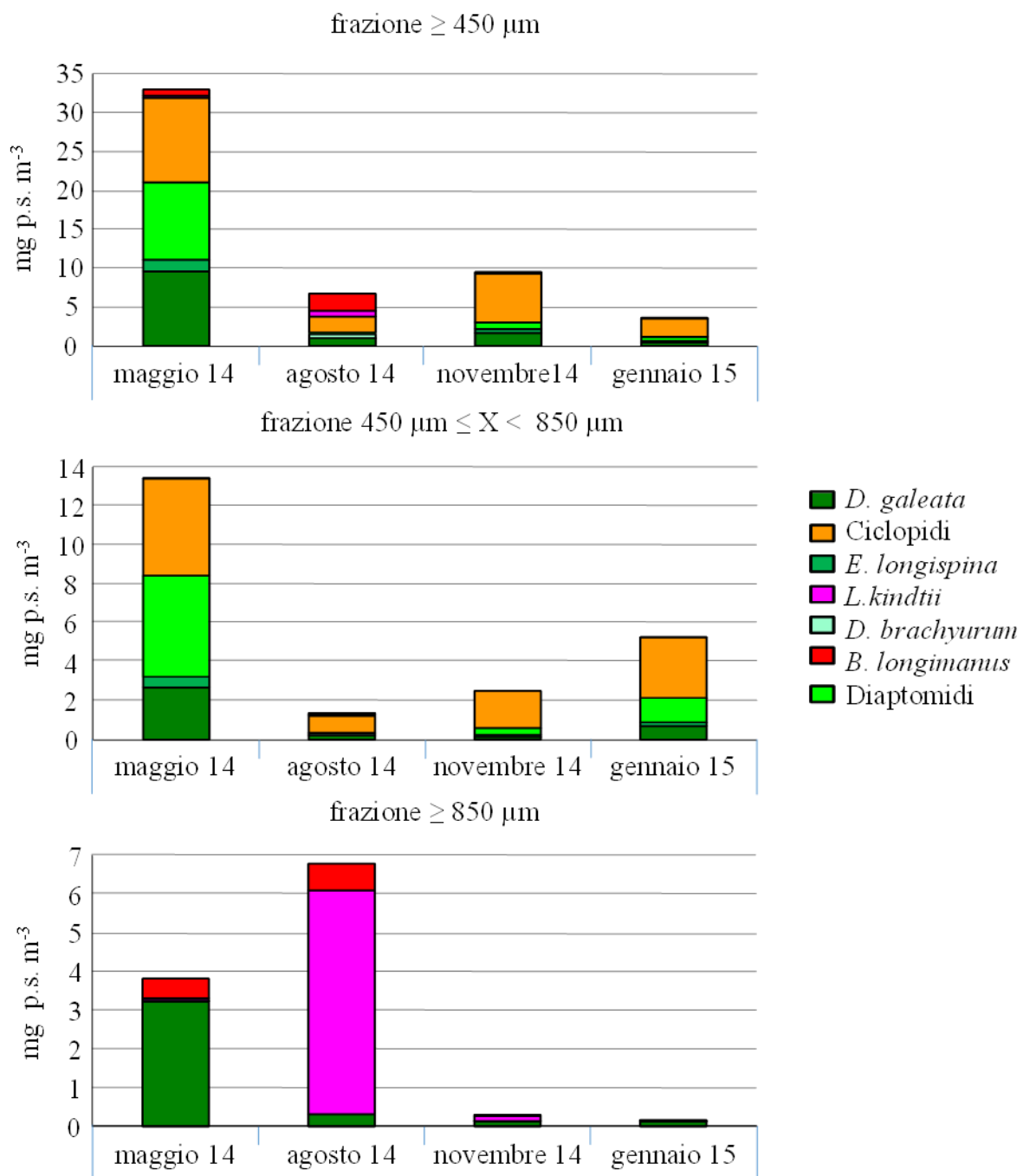


Fig. 2.14. Biomassa dei taxa zooplanctonici del Lago Maggiore nelle tre frazioni dimensionali nei quattro momenti stagionali.

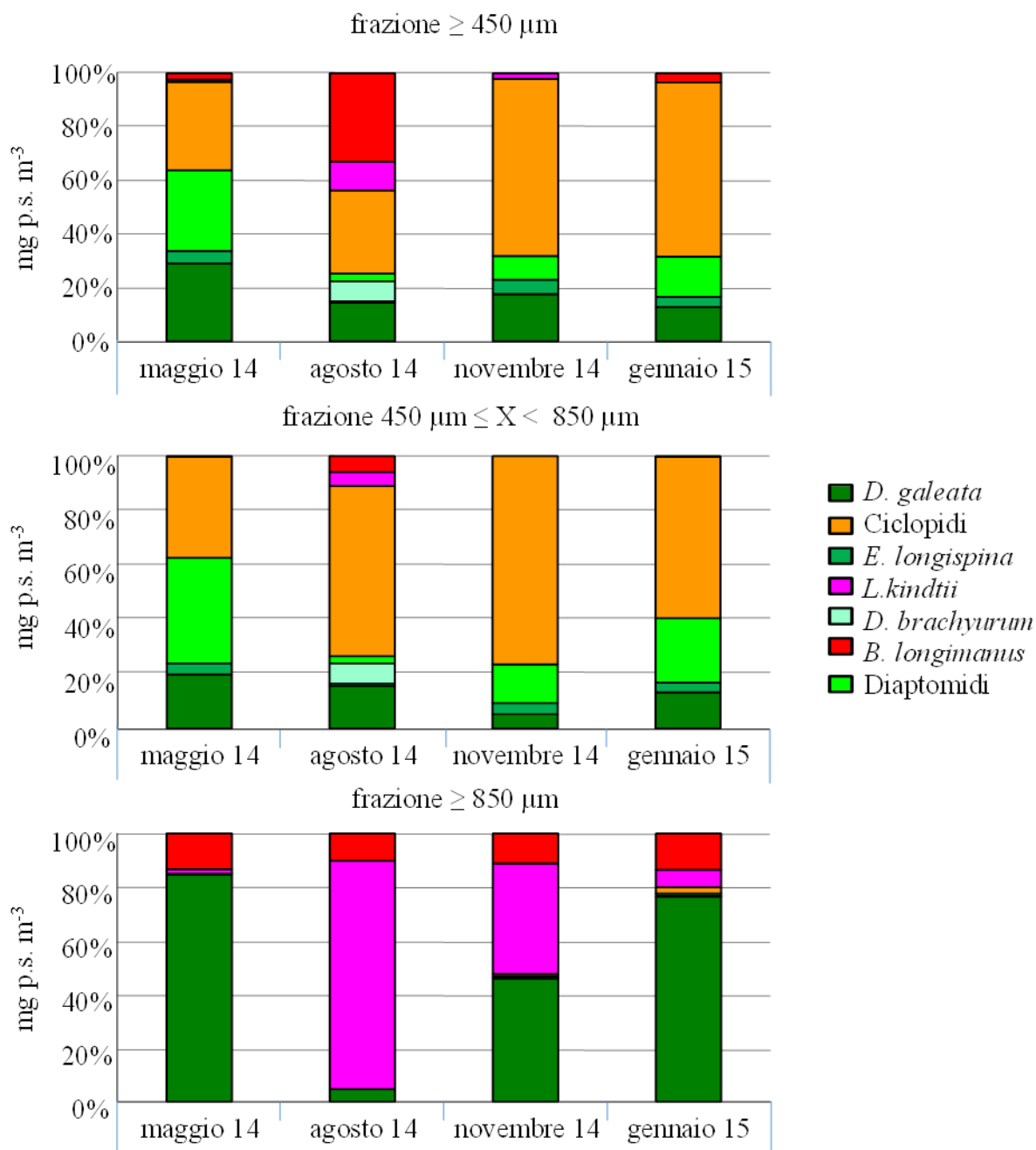


Fig. 2.15. Contributo percentuale alla biomassa dei taxa zooplanctonici del Lago Maggiore nelle tre frazioni dimensionali nei quattro momenti stagionali.

Una spiccata stagionalità caratterizza il segnale isotopico dell'azoto (Fig. 2.16), con valori più bassi in primavera e valori più alti in autunno e inverno. La variazione è evidente su tutte le frazioni da noi analizzate. Così come atteso, la frazione a dimensioni maggiori è quella che presenta la massima variabilità (5,01 ‰ a maggio e 12,3 ‰ a gennaio), con un valore massimo invernale superiore a quello delle altre frazioni.

La stagionalità che caratterizza il segnale isotopico del carbonio (Fig. 2.16) risulta ben evidente anche all'analisi delle tre frazioni dimensionali, nelle quali il popolamento zooplanctonico di rete è stato suddiviso.

L'intervallo di variazione del segnale isotopico del carbonio tra maggio e agosto risulta massimo per la frazione $\geq 850 \mu\text{m}$ (-33,7‰ e -25,7‰, rispettivamente), lievemente inferiore per quella $\geq 450 \mu\text{m}$ (-34,1‰ e -26,7‰), e decisamente contenuto (variando tra un minimo di -34,5‰ e un massimo di -29,9‰) per quella intermedia. La variazione tra i mesi estivi e quelli autunnali è, così come atteso, meno rapida rispetto all'incremento registrato tra maggio ed agosto.

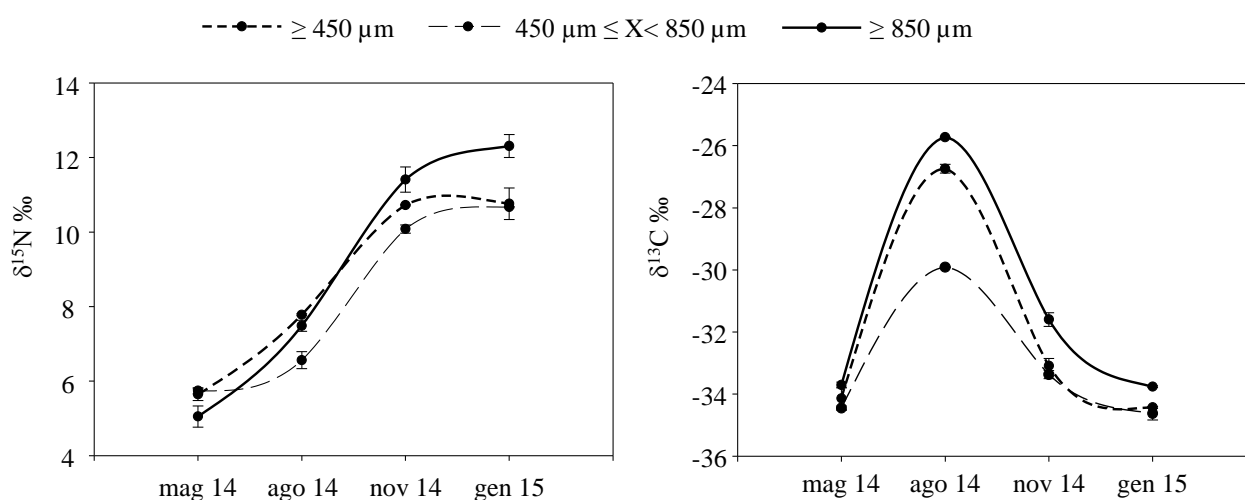


Fig. 2.16. Andamento stagionale dei segnali isotopici di carbonio e azoto ($\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ e $\delta^{15}\text{N}\text{‰}$) nelle tre frazioni dimensionali analizzate.

La minore variazione stagionale nella frazione compresa tra $450 \mu\text{m}$ e $850 \mu\text{m}$ riflette la persistente dominanza, al suo interno, di *Cyclops abyssorum*, e il fatto che questo organismo zooplanctonico tende a occupare acque relativamente profonde e a mantenere anche nei mesi estivi un segnale isotopico del carbonio più negativo rispetto a quello degli altri taxa (Manca *et al.* 2013). Tale caratteristica di *Cyclops* sembra non essere limitata al Lago Maggiore, risultando confermata anche in altri ambienti lacustri analizzati (Boggio 2015).

Anche per il 2014-15 i dati confermano la buona corrispondenza tra i valori dei segnali isotopici di carbonio e azoto misurati e quelli calcolati a partire dal contributo dei diversi taxa alla biomassa totale nella varie frazioni. Tale corrispondenza riflette sia l'affidabilità delle stime di biomassa, basate sull'applicazione di regressioni lunghezza peso ottenute per i taxa del Lago Maggiore (Manca e Comoli 2000), sia la perfetta corrispondenza dei dati isotopici ottenuti sui singoli taxa e quelli ottenuti sulle frazioni dimensionali ($\delta^{13}\text{C}$, $F(1,10) = 76,61$ $p < 0,00001$; $\delta^{15}\text{N}$, $F(1,10) = 48,04$ $p < 0,00004$).

La dominanza di *Cyclops*, che rappresenta il tratto caratteristico della dinamica stagionale dell'anno 2014-15, risulta importante anche per spiegare il generale aumento delle concentrazioni di DDT e di PCB totali, con il contributo percentuale di questo cicloptide alla biomassa totale (DDT_{tot} , $R_{\text{spearman}} = 0,83$, $p < 0,001$, $n = 12$; PCB_{tot} $R_{\text{spearman}} = 0,76$, $p < 0,005$, $n = 12$). L'importante contributo di *Cyclops* alla biomassa totale di maggio nella frazione ≥ 450 e quello di *Bythotrephes* e *Cyclops* in agosto si traduce in un arricchimento rispetto alla linea di base del segnale isotopico dell'azoto.

Il complesso di dati fino ad ora raccolti, relativamente alla frazione $\geq 450 \mu\text{m}$ dimostra come sia le concentrazioni di PCB totali, sia quelle di DDT totali risultino ben correlate con il segnale isotopico dell'azoto corrispondente (DDT: $R_{\text{spearman}} = 0,72$, $p < 0,05$, $n = 16$; PCB: $R_{\text{spearman}} = 0,86$, $p < 0,05$, $n = 16$)

Bibliografia

- Boggio E. 2015. Un approccio funzionale per lo studio della biomagnificazione: analisi degli isotopi stabili per indagare il trasferimento degli inquinanti lungo le reti trofiche lacustri. Tesi di dottorato.
- Manca M., Visconti A., Piscia R. 2013. Indagini sullo zooplancton e sulla rete trofica pelagica attraverso analisi di isotopi stabili. In: C.N.R.-I.S.E. Sede di Verbania. 2013. Ricerche sull'evoluzione del Lago Maggiore. Aspetti limnologici. Programma quinquennale 2008-2012. Campagna 2012 e rapporto quinquennale. Commissione Internazionale per la protezione delle acque italo-svizzere (Ed.): 89-102.
- Manca M., Comoli P. (2000). Biomass estimates of freshwater zooplankton from length-carbon regression equations. *Journal of Limnology*, 59: 15-18.

3. CONTAMINANTI NEGLI ORGANISMI INDICATORI

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

Andrea Binelli, Marco Parolini, Università degli Studi di Milano

Campionamento e determinazione analitica:

Il prelievo dei bivalvi è avvenuto nel mese di maggio 2014, nel periodo pre-riproduttivo, come indicato dalla percentuale lipidica misurata, sempre superiore al 13,9% rispetto al peso secco (Tab. 3.1.1). Diverse centinaia di individui di *Dreissena polymorpha* sono stati prelevati a una profondità di 5-6 m da un subacqueo in ciascuna delle otto diverse stazioni di campionamento (Fig. 3.1.1), scelte per coprire il più uniformemente possibile il perimetro del lago, con particolare riguardo alla zona prossima 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**

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 fogli di alluminio e trasferiti in laboratorio, all'interno di borse refrigerate, dove sono stati posti in congelatore a -20 °C fino al momento delle analisi.

I composti prioritari analizzati per ciascun campione sono stati: il p,p'-DDT e i cinque rispettivi composti omologhi, 13 policlorobifenili (PCB), 12 *dioxin-like* PCB, 15 idrocarburi policiclici aromatici (IPA) e 14 PBDE (polibromodifenileteri), per un totale di 60 composti analizzati.

Il campione è stato pesato, liofilizzato ed estratto mediante opportuni 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).

Sia ai campioni sia ai bianchi è stato iniettato prima dell'estrazione uno standard interno deuterato a concentrazione nota, il DDE D8 (p,p'-DDE D8); tutti i campioni hanno mostrato un recupero superiore all'80%. I limiti di rilevabilità (LOD) e di quantificazione (LOQ) sono stati stimati in base al rapporto segnale/rumore (3:1) per ogni composto analizzato.



Fig. 3.1.1 Siti di campionamento utilizzati per il prelievo di *D. polymorpha*.

Parametri morfo-fisiologici degli esemplari utilizzati per il monitoraggio

La temperatura dell'acqua è stata piuttosto costante nei diversi siti di prelievo, in quanto oscilla tra i 13 °C, registrata a Luino, e i 15 °C, valori perfettamente all'interno del range misurato negli anni passati nello stesso periodo. Tale andamento della temperatura rispecchia anche la percentuale lipidica, variabile tra il 13,9% (Baveno) e il 17,4% (Suna) e indica come i bivalvi si trovassero ancora in fase pre-riproduttiva, come atteso e richiesto.

Tab. 3.1.1 Parametri morfo-fisiologici degli esemplari di *D. polymorpha* campionati a maggio 2014 e temperatura dell'acqua al momento del prelievo.

Stazione di campionamento	Temperatura di prelievo (°C)	Lunghezza media degli esemplari (cm±d.s.)	Peso lipidico medio (mg)	Frazione lipidica media (% su peso secco)
BRISSAGO	15	1,8±0,2	241	16,1
LUINO	13	1,9±0,2	241	15,8
PALLANZA	14	1,8±0,1	197	16,0
LAVENO	15	1,9±0,1	193	15,8
BAVENO	15	1,9±0,2	213	13,9
SUNA	14	1,9±0,1	211	17,4
BREBBIA	15	2,0±0,2	216	14,5
RANCO	15	2,0±0,2	178	14,7

Contaminazione da DDT

La figura 3.1.2 mostra i valori della somma dei DDT nelle 8 stazioni di prelievo. Si può osservare come i siti posizionati nella zona centrale del Verbano, in corrispondenza del Bacino Borromeo, siano tendenzialmente più contaminati rispetto a quelli più settentrionali (Brissago e Luino), mentre quelli meridionali (Brescia e Ranco) hanno presentato una concentrazione intermedia. La somma dei DDT totali più alta è stata rilevata a Baveno, la stazione posta di fronte all'immissione del Fiume Toce, dove sono stati misurati oltre 1100 ng g⁻¹ lipidi, valore superiore rispetto a quello misurato nel 2013 (circa 800 ng g⁻¹ lipidi). Anche la stazione di Suna ha mostrato valori prossimi ai 1000 ng g⁻¹ lipidi, comunque in linea con la concentrazione rilevata l'anno precedente. Al contrario, anche nei siti di Brescia e Ranco si è osservato un cospicuo aumento dei DDT totali, in quanto sono stati raggiunti valori superiori ai 600 ng g⁻¹ lipidi, mentre nel 2013 i livelli si attestavano tra i 300 e 400 ng g⁻¹ lipidi. In controtendenza, invece, si presentano le stazioni di Pallanza e Laveno, in cui si è osservato un calo, seppur lieve, dei livelli di DDT totali. Infine, Brissago e Luino, le due stazioni più settentrionali, hanno mostrato i valori più bassi di DDT, superiori comunque ai 300 ng g⁻¹ lipidi. Rispetto al 2013, i due siti hanno avuto un comportamento differente, in quanto la concentrazione di DDT totali è diminuita a Brissago, mentre a Luino è rimasta pressoché invariata.

Il composto preponderante in tutte le stazioni di prelievo è sempre il p,p'-DDE, che presenta percentuali variabili tra circa il 27% (Suna) della somma totale dei DDT, fino al 41% misurato a Laveno. Anche il p,p'-DDD si attesta su valori elevati, variabili tra il 16% (Laveno) e il 25% (Luino). Un discorso a parte merita il p,p'-DDT perché, a fronte di valori 2013 compresi tra il 7 ed il 17%, nel maggio 2014 abbiamo rilevato un netto aumento del composto parentale, che si è attestato su livelli compresi tra il 18% a Ranco, fino al 23% riscontrato a Baveno. Infine, nonostante i tre omologhi o,p'-sostituiti mostrino, come al solito, valori tendenzialmente più bassi rispetto ai p,p'-sostituiti, è stato rilevato un aumento dell'o,p'-DDD in tutte le stazioni di campionamento, con percentuali variabili tra il 15% (Ranco) e il 24% (Brissago) rispetto ai DDT totali.

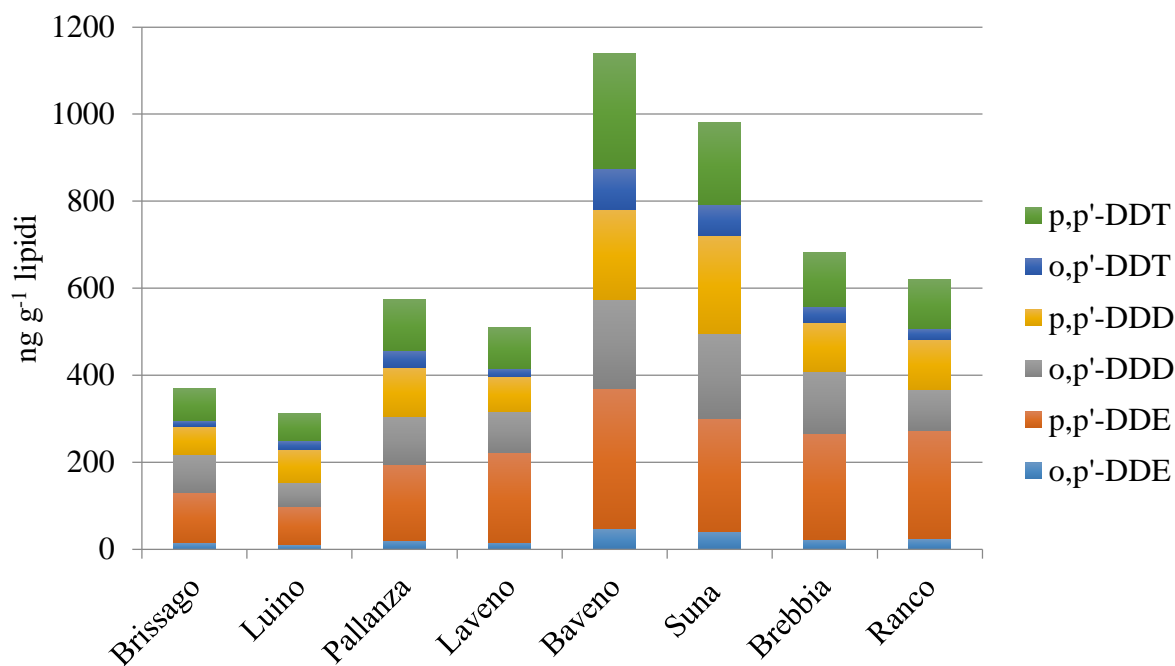


Fig. 3.1.2 Concentrazione dei DDT totali misurata nelle otto stazioni di campionamento nel mese di maggio 2014, con i rispettivi valori isomerici.

Il *pattern* d'inquinamento ottenuto conferma il *trend* generale in aumento osservato già dal 2012 (CIP AIS, 2013), dove la concentrazione più elevata della somma dei DDT totali si era osservata a Baveno, con circa 700 ng g⁻¹ lipidi, mentre gran parte dei siti di prelievo aveva mostrato livelli compresi tra 300 e 450 ng g⁻¹ lipidi. Addirittura le due stazioni di Brissago e Luino avevano raggiunto livelli di soli 200 ng g⁻¹ lipidi, paragonabili a quelli ritenuti di *background* per i grandi laghi subalpini (Riva et al., 2007).

Per completezza del quadro di contaminazione, la figura 3.1.3 mostra la percentuale media ottenuta per i sei differenti omologhi nelle otto stazioni di campionamento. Anche in questo caso, è possibile mettere in evidenza un aumento della percentuale del p,p'-DDT, che nel 2012 rappresentava solo l'11% del totale, mentre già nel 2013 tale percentuale era salita al 14%. La figura 3.1.3 mostra che anche nel 2014 si è avuto un aumento sostanziale della percentuale di nuovo composto parentale, in quanto è stato raggiunto un valore pari al 20%, come percentuale media calcolata su tutte le stazioni di campionamento. Come detto precedentemente, la percentuale del p,p'-DDT è piuttosto uniforme nel 2014, in quanto varia tra il 18% e il 23%; tale andamento non è facilmente spiegabile, in quanto il campionamento è stato compiuto prima del peggioramento meteorologico che si è verificato nel Nord Italia verso la fine della primavera. Per quanto riguarda gli altri composti omologhi, il p,p'-DDE ha mantenuto una percentuale esattamente identica (33%) rispetto ai dati 2013 (CIP AIS, 2013), mentre il p,p'-DDD (19%) si è leggermente abbassato a fronte di un aumento del suo isomero o,p'-DDD che lo ha in pratica eguagliato (19%).

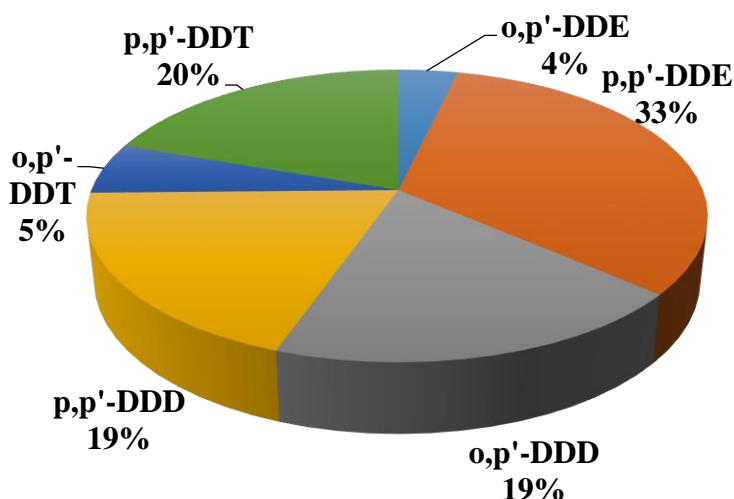


Fig. 3.1.3 Percentuale media dei sei omologhi misurati nelle otto stazioni di campionamento.

A testimonianza del recente peggioramento della situazione di contaminazione nel Verbano, possiamo osservare come il livello medio di DDT totali misurato nelle otto stazioni di prelievo nel 2014 abbia continuato a salire, come già verificato nel 2013, a fronte invece di valori decisamente inferiori misurati negli anni 2011-2012 (Tab. 3.1.2). Mentre, però, il dato 2013 poteva essere spiegato con il rilascio di nuovi contaminanti dal bacino legati alle abbondanti piogge che avevano caratterizzato il Nord Italia nella primavera 2013, tanto da far slittare il campionamento dei bivalvi alla prima settimana di giugno, i risultati 2014 non sembrano possano essere spiegati in questo modo, perché le condizioni meteorologiche antecedenti il campionamento non sono risultate di particolare rilievo. Il valore medio 2014 è in pratica identico a quello misurato nel 2010, anno in cui si era verificato un netto miglioramento dell'inquinamento da DDT, in quanto i livelli medi erano circa la metà di quelli misurati l'anno precedente (Tab. 3.1.2).

Tab. 3.1.2 valori medi dei DDT totali misurati negli ultimi sette anni nelle 8 stazioni di campionamento.

Anno di campionamento	Concentrazione DDT totali
	(ng g ⁻¹ lipidi)
2008	1824
2009	1383
2010	654
2011	389
2012	399
2013	608
2014	648

Per valutare se la contaminazione da p,p'-DDT è recente si può ricorrere ai diversi rapporti isomerici, in particolare a quello p,p'-DDT/p,p'-DDE. Tale rapporto viene, infatti, utilizzato come indicatore sia per avere informazioni sulle trasformazioni del composto parentale, sia per valutare l'evoluzione 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 progressa. Il rapporto isomerico p,p'-DDE/p,p'-DDD permette, invece, di valutare se la degradazione del p,p'-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.

Come mostrato in tabella 3.1.3, il rapporto p,p'-DDT/p,p'-DDE è sempre superiore a 0,33, a conferma di un nuovo ingresso del composto parentale dal bacino. Anche nei siti di Luino e Brebbia, che nel 2013 avevano mostrato un rapporto inferiore a 0,33, si è assistito al netto superamento del valore soglia, a dimostrazione della presenza di nuovo composto parentale anche in tali stazioni di campionamento. Anche il dato di Brissago (0,64) ha confermato il superamento di tale valore, come già osservato nel 2013, in cui il rapporto p,p'-DDT/p,p'-DDE era addirittura leggermente inferiore (0,58). Infine, l'elevato valore ottenuto per il rapporto p,p'-DDE/p,p'-DDD, sempre superiore all'unità in tutte le stazioni (Tab. 3.1.3), indica che la trasformazione del composto parentale è avvenuta sempre per via aerobica, situazione che conferma i risultati 2013.

Tab. 3.1.3 Rapporti isomerici per la valutazione della degradazione del p,p'-DDT, calcolati per le otto diverse stazioni di campionamento.

Sito di campionamento	p,p'-DDT/p,p'-DDE	p,p'-DDE/p,p'-DDD
Brissago	0,64	1,73
Luino	0,71	1,16
Pallanza	0,67	1,56
Laveno	0,45	2,56
Baveno	0,82	1,57
Suna	0,73	1,15
Brebbia	0,51	2,13
Ranco	0,45	2,16

Poiché le due stazioni di Baveno e Pallanza (Villa Taranto) sono state monitorate fin dal 1996, possiamo confrontare i dati di DDT totali ottenuti nel maggio 2014 con la serie storica a disposizione (Fig. 3.1.4). Nonostante i valori ottenuti in queste due stazioni nel 2014 siano tra i più bassi rilevati dal 1996, occorre far notare che i DDT totali rilevati a Baveno indicano un aumento tendenziale iniziato nel 2011, mentre Pallanza ha un andamento abbastanza omogeneo negli ultimi sei anni, con

un aumento puntiforme osservato nel 2013. Tale confronto è di notevole importanza perché serie storiche di tale lunghezza (18 anni) sono fondamentali per segnalare i periodi in cui si sono verificati eventi contingenti, che hanno determinato un brusco incremento della contaminazione da DDT nel Verbano (es. 2001, 2002, 2009) e per valutare l'andamento dell'inquinamento sul medio-lungo periodo. Tale serie storica mette, ad esempio, in evidenza come i livelli attuali rilevati sia a Pallanza sia a Baveno siano molto simili a quelli misurati addirittura nel 1999, a testimonianza di come l'inquinamento da p,p'-DDT stenti a diminuire in modo significativo.

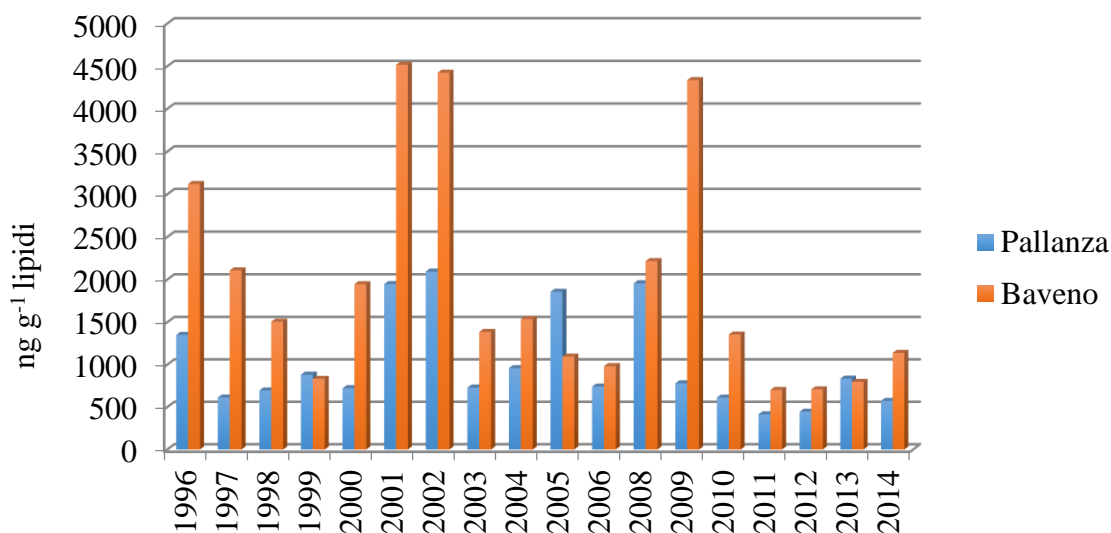


Fig. 3.1.4 Confronto pluriennale tra le concentrazioni di DDT totali (mese di maggio) per le stazioni di campionamento di Baveno e Pallanza (Villa Taranto).

Contaminazione da PCB

La contaminazione da PCB nel Verbano non è trascurabile, in quanto la somma dei PCB totali supera i 400 ng g⁻¹ lipidi in tutti i siti di campionamento, eccezion fatta per Ranco (Fig. 3.1.5). Tali valori, infatti, eccedono quelli considerati di *background* per gli altri grandi laghi subalpini (Riva et al., 2007). Inoltre, in accordo con l'andamento riscontrato per il p,p'-DDT e relativi omologhi, le concentrazioni di PCB misurate nei tessuti molli degli individui campionati negli otto siti in esame sono risultate in media circa due volte più elevate rispetto a quelle riscontrate nella campagna condotta nell'anno precedente (tre volte più elevate a Brissago e Luino). I livelli di PCB totali sono risultati pressoché simili in tutte le stazioni di campionamento, ad indicare sia una contaminazione tendenzialmente omogenea all'interno della cuvetta lacustre sia l'assenza di sorgenti puntiformi di contaminazione.

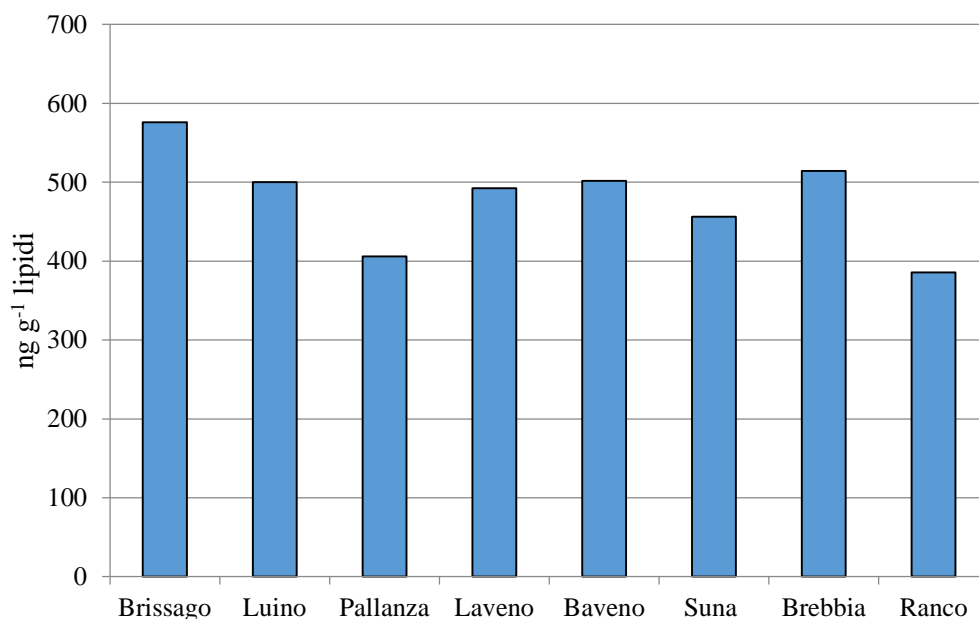


Fig. 3.1.5 Concentrazione dei PCB totali misurata nelle otto stazioni di campionamento nel mese di maggio 2014.

In media, i congeneri più rappresentativi del *pattern* di contaminazione da PCB sono risultati il CB 153 e il CB 138, seguiti dal CB 149, CB 101 e CB 118, tutti congeneri penta- ed esa-clorurati, in accordo ai risultati ottenuti nel 2013 (CIP AIS, 2013). Nella figura 3.6 si evidenzia, infatti, come tali classi di clorurazione rappresentino in media circa l'80% dell'intero *pattern* di contaminazione ottenuto nel maggio 2014, mentre una percentuale decisamente inferiore è stata riscontrata per i congeneri tri/tetra-sostituiti (6%) ed epta-sostituiti (14%).

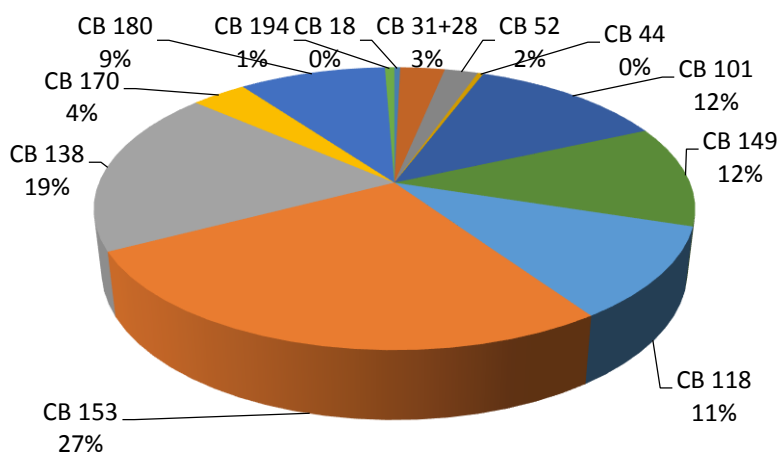


Fig. 3.1.6 Percentuale media dei congeneri di PCB misurati nelle otto stazioni di campionamento del Verbano.

Per quanto riguarda i livelli dei 12 *dioxin-like* PCB è opportuno sottolineare come questi congeneri rappresentino in media il 36% dell'intero *pattern* di contaminazione da PCB (*range* 33% a Brissago – 38% a Laveno), situazione non particolarmente rassicurante dal punto di vista ambientale, in quanto tali congeneri sono sicuramente quelli più pericolosi per la biocenosi acquatica e, di riflesso, per l'uomo. Dei dodici congeneri indagati, solo quattro hanno evidenziato concentrazioni di rilievo (CB 114, CB 105, CB 167 e CB 156), mentre per gli altri le concentrazioni sono risultate trascurabili o sotto il limite di rilevabilità analitica. Infine, nonostante l'inquinamento da *dioxin-like* PCB sia pressoché omogeneo in tutta la cuvetta lacustre, le concentrazioni misurate nell'anno corrente sono risultate in media sei volte superiori rispetto a quelle riscontrate nello stesso

periodo di campionamento nel 2013. Tali valori suggeriscono la presenza di nuovi *input* di questi contaminanti a lago e di conseguenza, il possibile aumento del rischio per la biocenosi acquatica.

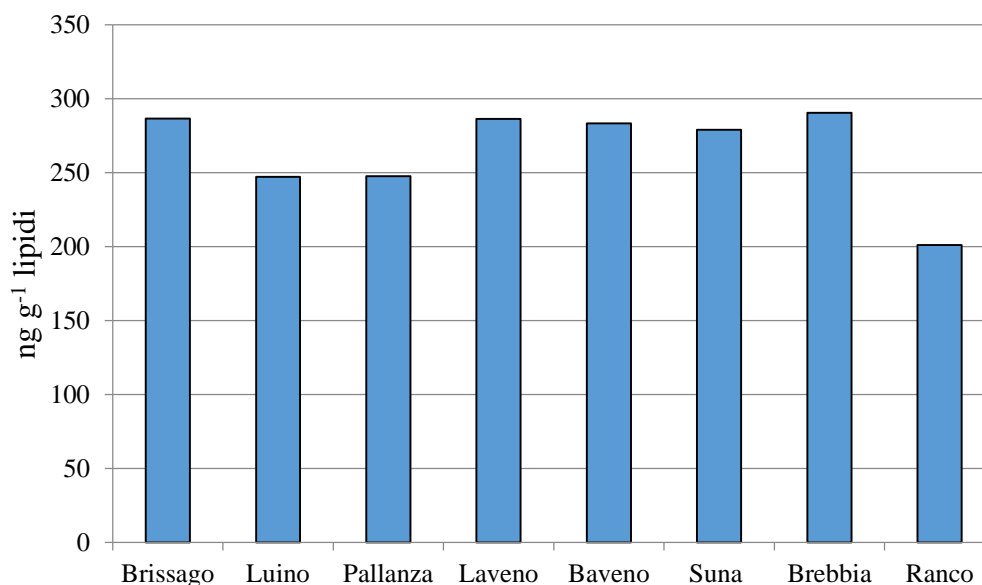


Fig. 3.1.7 Concentrazione dei PCB *dioxin-like* misurata nelle otto stazioni di campionamento nel mese di maggio 2014.

Contaminazione da IPA

La contaminazione da idrocarburi policiclici aromatici (IPA) ha assunto, negli ultimi anni, una crescente importanza nel Verbano a causa dei livelli sempre più elevati riscontrati soprattutto in alcuni siti di prelievo. Tale andamento è, inoltre, in controtendenza rispetto all'inquinamento da PCB, che risulta sempre piuttosto omogeneo nel Verbano, a testimonianza di una situazione ormai stabile. Nel prelievo effettuato nel maggio 2014, abbiamo ottenuto una contaminazione anomala, mai rilevata in passato, nella stazione di campionamento di Luino, dove sono stati superati i 2500 ng g⁻¹ lipidi (Fig. 3.1.8). Anche a Laveno abbiamo rilevato un inquinamento da IPA elevato, in quanto i circa 1500 ng g⁻¹ lipidi sono circa tre volte superiori alla concentrazione misurata l'anno precedente, dove invece era stato Pallanza il sito più contaminato (circa 700 ng g⁻¹ lipidi), livelli riscontrati però anche nel 2014. Valori superiori a quelli di Pallanza sono stati osservati a Suna e Ranco, anch'essi soggetti a un evidente aumento della contaminazione rispetto al 2013 (CIPAIS, 2013). Stranamente in controtendenza è stata la stazione di Baveno, dove abbiamo osservato una lieve diminuzione degli IPA totali rispetto al 2013 e nella quale è stata riscontrata la concentrazione minore del 2014.

Per evidenziare il peggioramento dell'inquinamento da IPA, possiamo semplicemente confrontare la media della somma degli IPA misurata nel 2013 (447 ng g⁻¹ lipidi), con quella 2014 (1022 ng g⁻¹ lipidi), più che doppia rispetto all'anno precedente. Tale aumento, anche se in forma decisamente minore, era già stato segnalato nel 2013, le cui ragioni sarebbero sicuramente d'approfondire.

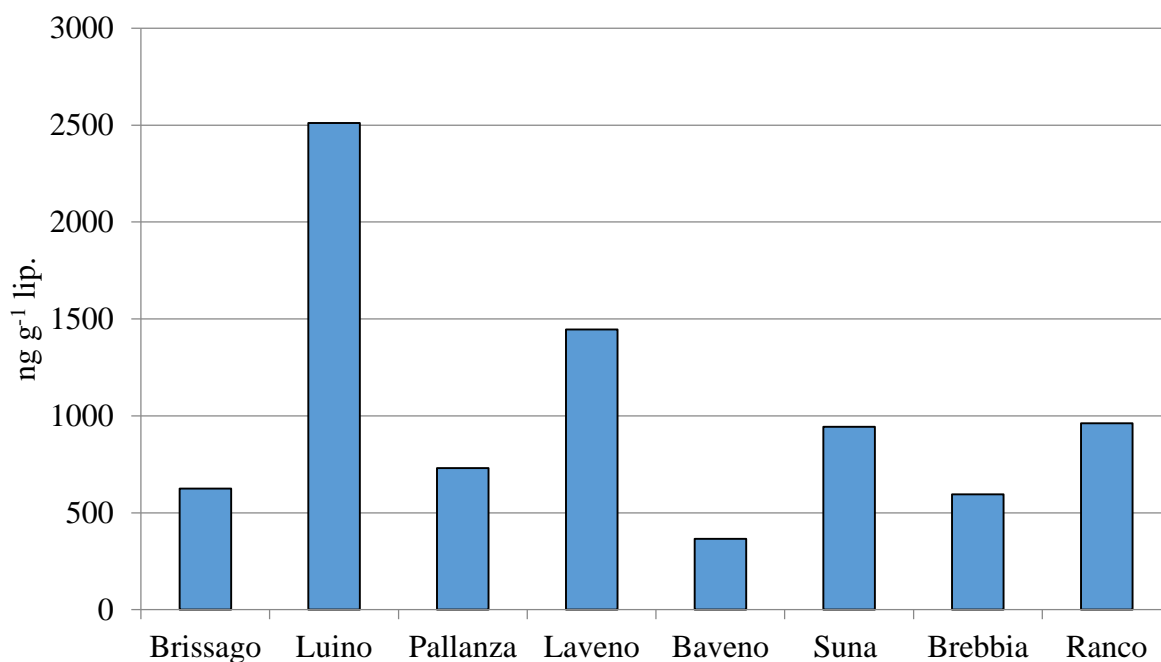


Fig. 3.1.8 Andamento della contaminazione della somma degli IPA totali nelle otto stazioni di prelievo.

Dal punto di vista quantitativo, i composti maggiormente riscontrati in tutti i siti di prelievo sono stati il fenantrene e il crisene, mentre valori non certo trascurabili sono stati misurati anche per il benzo(α)pirene, fluorene e fluorantene. Per definire l'origine della contaminazione da IPA del Verbano è necessario valutare 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 e 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*) e quelli ad alto peso molecolare (HMW; *High Molecular Weight*). 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 maggiori di uno segnalano un'origine petrogenica.

La tabella 3.1. mette in evidenza una notevole differenza tra stazioni, in quanto Pallanza, Suna e soprattutto Luino mostrano valori superiori all'unità, a testimonianza di un'origine petrogenica, legata quindi a scarichi diretti d'idrocarburi, mentre tutti gli altri siti hanno un rapporto LMW/HMW ben al di sotto dell'unità, che indica un'origine pirogenica, legata a combustioni incomplete di sostanze organiche. Tale situazione è profondamente differente rispetto al 2013, quando avevamo rilevato in tutte le stazioni di prelievo valori di tale rapporto decisamente superiori all'unità (CIP AIS, 2013).

Tab. 3.1.4. Rapporti LMW/HMW calcolati in ciascuna delle otto stazioni di campionamento a maggio 2014.

Stazione di campionamento	LMW/HMW
BRISSAGO	0,5
LUINO	5,7
PALLANZA	1,2
LAVENO	0,5
BAVENO	0,5
SUNA	1,6
BREBBIA	0,5
RANCO	0,6

A conferma della prevalenza degli IPA ad alto tasso di condensazione, la figura 3.1.9 mostra la media delle percentuali delle diverse classi di IPA rilevati nelle otto stazioni di campionamento del Verbano. Come si può osservare, la classe preponderante è quella degli IPA tetra-condensati (76% del totale), mentre la classe con 2-3 anelli rappresenta solamente il 23% e una frazione del tutto trascurabile è presente per i penta-condensati.

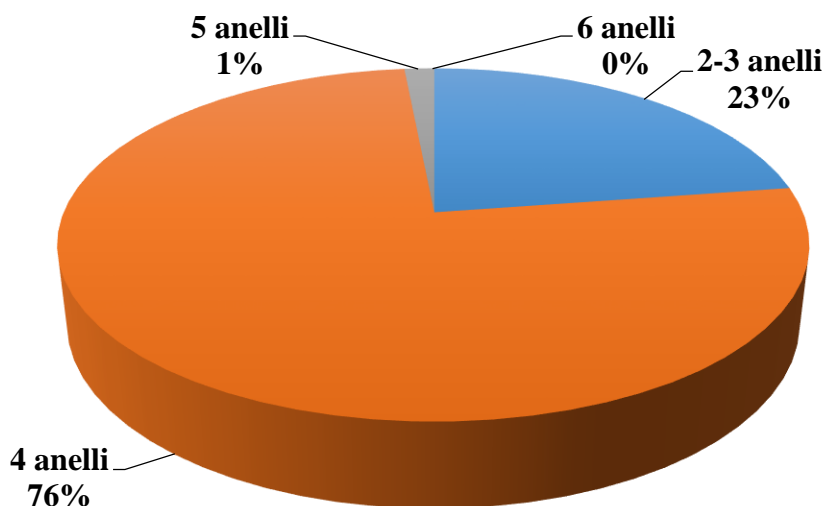


Fig. 3.1.9 Pattern di contaminazione degli IPA. Percentuali medie delle diverse classi di IPA, divise per numero di anelli condensati.

Contaminazione da PBDE

La figura 3.1.10 mostra i livelli di contaminazione da PBDE riscontrati negli otto siti di campionamento del Verbano nell'anno 2014. Quest'anno, grazie alla collaborazione con l'IRSA-CNR di Brugherio è stato possibile analizzare anche il congenere BDE-209, che attualmente dovrebbe essere quello maggiormente presente in ambiente, in quanto le miscele contenenti gli altri congeneri sono state vietate da diversi anni.

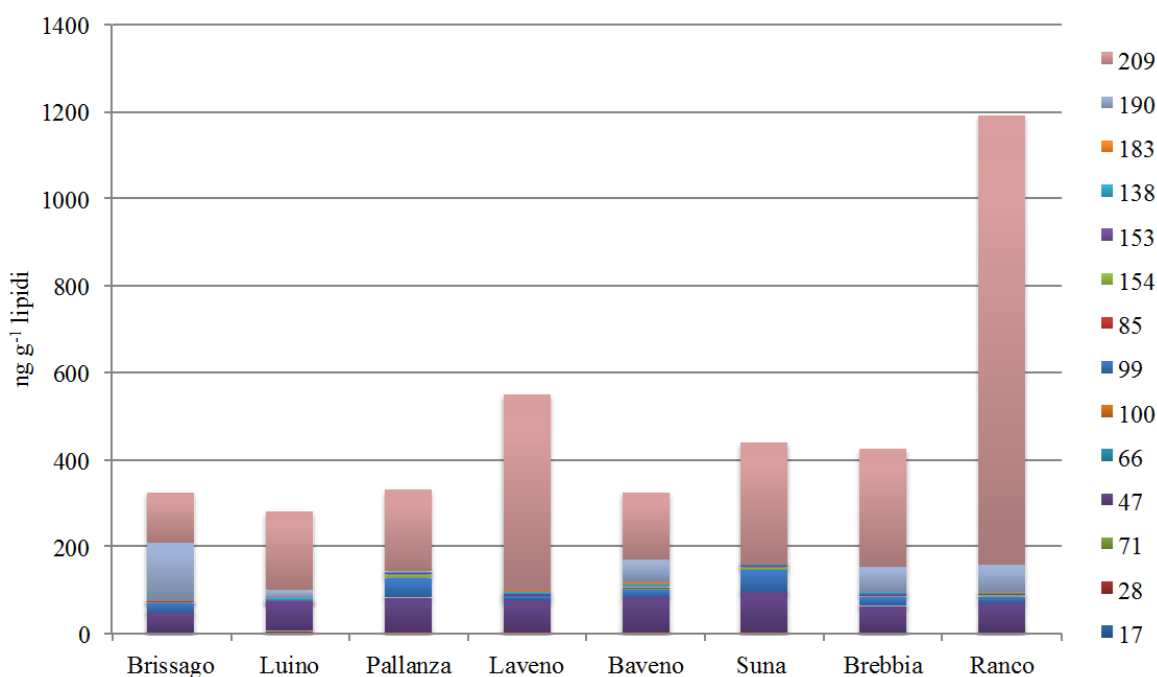


Fig. 3.1.10 Andamento della contaminazione della somma dei PBDE totali nelle otto stazioni di prelievo.

Come possiamo osservare, la contaminazione del Verbano è molto disomogenea, con valori compresi tra circa 280 ng g⁻¹ lipidi (Luino) fino addirittura a sfiorare i 1200 ng g⁻¹ lipidi a Ranco. La maggior parte di tale contaminazione è dovuta proprio al congenere 209, presente con percentuali variabili tra il 36% (Brissago) e l'87% a Ranco. E' da notare come il sito di Brissago sia l'unico in cui il BDE-209 non sia quello principale, in quanto il BDE-190 rappresenta circa il 41% dell'intero pattern di contaminazione. Inoltre, in tale stazione di prelievo, la concentrazione di PBDE totali (ad esclusione del BDE-209, non analizzato nel 2013) è risultata circa tre volte superiore a quella misurata l'anno precedente, anche se i livelli di PBDE rilevati a Brissago sono tra i più bassi misurati nelle otto stazioni di campionamento. Piuttosto preoccupante è l'inquinamento rilevato a Ranco, in quanto è superiore di 2/3 volte rispetto a quello osservato nel resto della cuvetta lacustre. Le cause possono essere legate al fatto che è il sito di prelievo più meridionale e che raccoglie l'inquinamento di tutto il bacino oppure perché in questa zona sfocia il F. Bardello, emissario del L. di Varese, già considerato come una fonte diretta di tali inquinanti nel Verbano (CIPAIS, 2013). Infine, oltre al BDE-209, sono state rinvenute concentrazioni non trascurabili anche di BDE-47 (6-24%) e, solo per alcune stazioni, anche di BDE-99 e BDE-190.

In conclusione, è importante sottolineare come la contaminazione da PBDE sembri essere peggiorata nel 2014, soprattutto se confrontiamo i dati con quelli ottenuti in una precedente campagna di monitoraggio eseguita nel 2011-2012 (Poma et al., 2014).

Bibliografia

- Binelli, A., Guzzella, L., Roscioli, C. 2008. Levels and congener profiles of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Zebra mussels (*D. polymorpha*) from Lake Maggiore (Italy). *Environmental Pollution*, 153: 610-617.
- CIPAIS, 2013. Indagini su DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore Quinquennio 2008-2012. In: Rapporto Finale 2008-2012. pp. 151.
- 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 & 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.
- Poma, G., Binelli, A., Volta, P., Roscioli, C., Guzzella, L., 2014. Evaluation of spatial distribution and accumulation of novel brominated flame retardants, HBCD and PBDEs in an Italian subalpine lake using zebra mussel (*Dreissena polymorpha*). *Environmental Science and Pollution Research*, 21 (16), 9655-9664.
- 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.

3.2 Indagini sul comparto ittico

Campionamento e preparazione del campione

Pietro Volta, Igorio Cerutti, Paolo Sala, CNR-ISE

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*). Per il coregone lavarello e l'agone sono stati costituiti due pool, uno formato da individui giovani ed uno da individui più vecchi.

I campionamenti sono stati effettuati da personale dell'ISE e da alcuni pescatori professionisti sia con reti commerciali sia 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 la rilevazione di ovaie e testicoli dopo eviscerazione. Per ogni esemplare catturato è stato prelevato un campione di scaglie utilizzato per la determinazione dell'età; le scaglie sono state posizionate tra due vetrini portaoggetti e successivamente analizzate utilizzando un visore a basso ingrandimento. Poiché nel Lago Maggiore sono presenti due forme di coregone (lavarello e bondella *C. 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, 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 e un numero medio di branchiospine minore.



Fig. 3.2.1 – Fasi del campionamento della fauna ittica durante il periodo invernale (a sinistra) e coregoni lavarello di diverse classi di età.

Per ogni pesce è stato prelevato il filetto (pelle esclusa) nella regione caudale, posteriormente alla pinna dorsale e 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 3.2.1

Tabella 3.2.1 – Quadro riassuntivo del campione di fauna ittica

Specie	N.	lunghezza	dev.st	età	dev.st	sexo
Primavera 2014						
Agone piccolo	6	20,7	1,1	1,7	0	5m 1f
Agone grande	7	31,9	2,2	3,3	0,5	5f 2m
Lavarello piccolo	6	21,9	1,4	1,2	0	5m 1f
Lavarello grande	2	39,2	2,0	3,3	0	2f
Gardon	10	21,2	2,1	2,5	0,3	5f 5m
Estate 2014						
Agone piccolo	4	21,1	1,0	1,8	0,2	4m
Agone grande	6	32,7	0,9	3,3	0,4	4f 2m
Lavarello piccolo	7	29,7	1,2	1,7	0,5	4m 3f
Lavarello grande	3	40,1	1,3	3,5	0	2m 1f
Gardon	9	17,2	1,3	1,4	0	5m 4f
Autunno 2014						
Agone piccolo	4	22,3	0,9	1,7	0,2	2m 2f
Agone grande	2	29,3	1,6	3,1	0,5	2f
Lavarello piccolo	8	23,8	1,1	1,8	0,1	4m 4f
Lavarello grande	4	42,5	2,1	4,1	0,3	-
Gardon	10	19,2	1,1	1,9	0,1	5m 5f
Inverno 2014						
Agone piccolo	7	22,4	1,2	1,8	0,2	5m 2f
Agone grande	5	31,1	0,9	3,2	0	5f
Lavarello piccolo	7	24,1	1,2	1,9	0,2	6m 1f
Lavarello grande	3	39,5	2,5	3,9	1,3	2f 1m
Gardon	10	20,1	2,2	2,1	0,8	5m 5f

Misura delle concentrazioni di inquinanti organici

Francesca Pisanello, Claudio Roscioli, Licia Guzzella, CNR-IRSA, Brugherio (MB)

L'omogenato di tessuto muscolare del campione ittico composto è stato liofilizzato, avendo cura di calcolare la frazione di secco del campione pesandolo prima e dopo la liofilizzazione. Un'aliquota di campione (0,5 g) è stata estratta per la determinazione di DDX, PCB indicatori e PBDE mediante Soxhlet BÜCHI B-811 (Flawill, Svizzera) con solvente n-esano:acetone (3:1 v/v), utilizzando il programma di estrazione a caldo.

L'estratto è stato poi purificato su una colonnina impaccata con silice acida (H₂SO₄ 30%, p/p) e Florisil® attivato, la colonnina è stata lavata inizialmente con 10 mL di n-esano:diclorometano (50:50 v/v) e il campione, dopo essere stato caricato, è stato eluito con 20 mL della stessa soluzione. Infine i campioni sono stati ridotti di volume a circa 250-300 µl con evaporatore a flusso d'azoto Turbovap II.

Un'ulteriore aliquota di campione (1 g) è stata poi estratta, con lo stesso metodo, per l'analisi dei PCB dioxin-like (PCB-dl). L'estratto, al fine di eliminare possibili interferenti quali macromolecole proteiche e/o lipidiche, è stato ridotto di volume fino a 5 mL per la successiva fase di purificazione mediante la tecnica di esclusione molecolare GPC (Gel Permeation Chromatography).

Il prodotto di eluizione (175 mL di diclorometano) è stato ulteriormente ridotto di volume fino a 1 mL e sottoposto ad una seconda purificazione con passaggio su una colonnina contenente circa 1 g di Florisil® montata in serie su una seconda colonnina impaccata di carbone attivo, entrambe lavate con 20 ml di n-esano.

Nel protocollo di purificazione per i PCB-dl è stata introdotta, rispetto alle analisi dello scorso anno, l'aggiunta di silice acida in cima alla colonnina, per poter eliminare l'eventuale residuo lipidico che permane dopo la GPC e ridurre il più possibile le interferenze in fase di analisi. Dopo aver caricato il campione sulle colonnine di purificazione, sono stati recuperati i PCB mono-orto sostituiti eluendo con 25 ml di n-esano su entrambe le colonnine, dopo di che sono stati eluiti i PCB coplanari, eluendo con 15 ml di toluene solo sulla colonnina di carbone attivo. Infine entrambi gli eluati raccolti sono stati ridotti di volume mediante Turbovap.

L'analisi di DDX, PCB-i, PCB-dl e PBDE è stata effettuata in GC-MS/MS. La quantificazione è stata condotta mediante aggiunta di standard interni marcati. La validazione del metodo analitico e il controllo qualità per DDX, PCB e PBDE sono stati effettuati, analizzando bianchi e aliquote di materiale certificato intervallati ogni 6-8 campioni (SRM NIST-1947, "Lake Michigan Fish Tissue").

Le concentrazioni medie ottenute dalle repliche confrontate con il valore di riferimento sono mostrate nelle figure 3.2.2, 3.2.3 e 3.2.4. Tutti i valori ottenuti dall'IRSA rientravano in un range di $\pm 30\%$ rispetto al valore del materiale certificato con l'eccezione del PCB-28+31 e p,p'-DDE in cui i valori IRSA sono leggermente sottostimati rispetto a questo range.

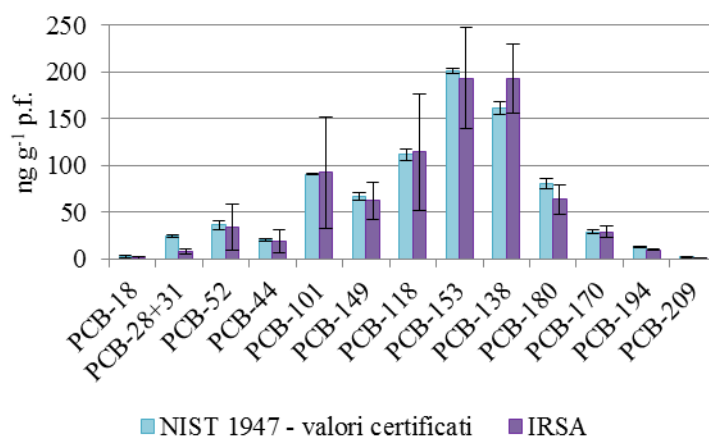


Fig. 3.2.2 Concentrazioni medie di PCB-i ottenute dalle repliche confrontate con il valore di riferimento SRM NIST-1947, "Lake Michigan Fish Tissue".

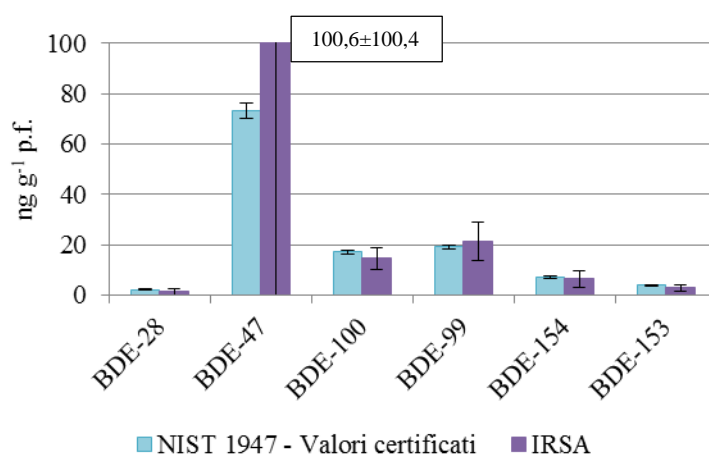


Fig. 3.2.3. Concentrazioni medie di BDE ottenute dalle repliche confrontate con il valore di riferimento SRM NIST-1947, "Lake Michigan Fish Tissue".

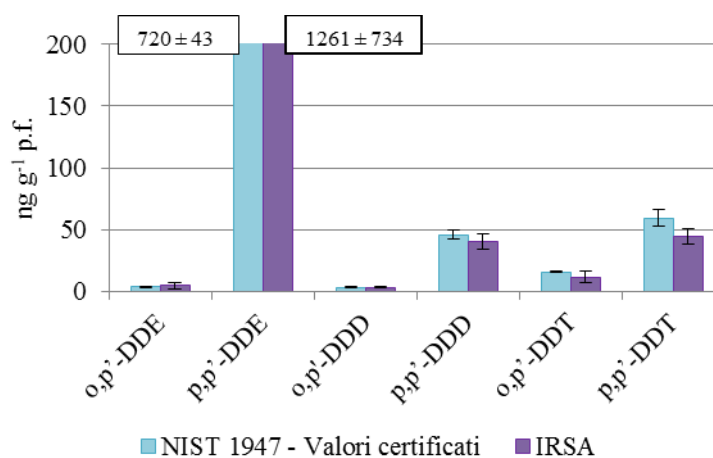


Fig.3.2.4 Concentrazioni medie di DDX ottenute dalle repliche confrontate con il valore di riferimento SRM NIST-1947, "Lake Michigan Fish Tissue".

Per la validazione del metodo analitico e il controllo qualità dei risultati dei PCB-dl è stato utilizzato come materiale certificato il NIST-1946 “*Lake Superior Fish Tissue*”, analizzandone un’aliquota (0,5 g) ogni 6 campioni insieme ad un bianco. I risultati sono mostrati in figura 3.2.5 ed evidenziano che rientrano nel range del $\pm 30\%$ rispetto al valore del materiale certificato:

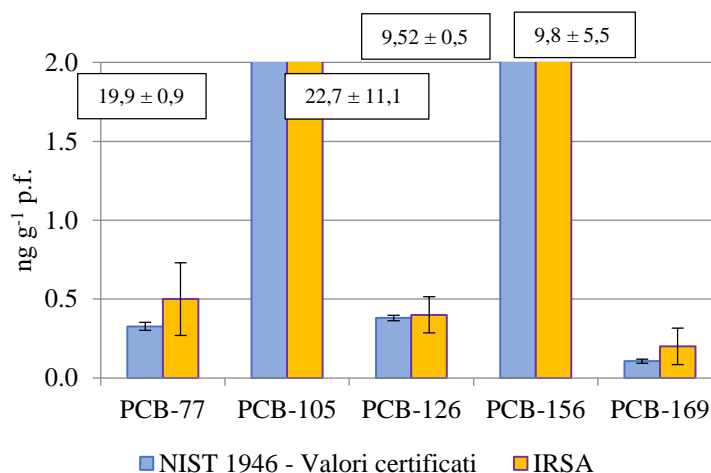


Fig. 3.2.5. Concentrazioni medie ottenute dalle repliche confrontate con il valore di riferimento NIST-1946 “*Lake Superior Fish Tissue*”.

Per la determinazione dei lipidi è stata effettuata la misura mediante determinazione gravimetrica su un’aliquota estratta con la stessa procedura, ma separatamente. L’estratto è stato, in questo caso, essiccato mediante evaporatore rotante, poi messo in stufa a 105 °C e pesato ogni mezzora fino a che non ha raggiunto peso costante. I risultati relativi alle percentuali di grasso sono riportati in tabella 3.2.2.

Tab. 3.2.2. Percentuale lipidica su peso fresco nelle differenti specie ittiche del Lago Maggiore campionate nel corso del 2014.

Stagione	Primavera	Estate	Autunno	Inverno
Agone piccolo	6,4	6,7	5,2	5,0
Agone grande	5,0	6,5	2,9	2,9
Coregone piccolo	2,1	2,8	4,5	4,7
Coregone grande	2,1	3,0	4,6	4,4
Gardon	0,7	1,0	1,3	1,5

Tra le tre specie considerate l’agone si conferma essere il pesce più ricco di lipidi con una media tra tutti i campioni di $5,1 \pm 1,5\%$ di lipidi su peso fresco, seguito dal coregone ($3,5 \pm 1,1\%$ di lipidi su p.f.) e poi dal gardon ($1,1 \pm 0,4\%$ di lipidi su p.f.). Negli agoni le percentuali lipidiche sono minori nei campionamenti di autunno e inverno mentre nei coregoni le percentuali minori sono state misurate in primavera ed estate e non è stata osservata una sostanziale differenza sostanziale di contenuto lipidico fra i coregoni piccoli e quelli grandi. I gardon infine hanno mostrato valori lipidici piuttosto costanti durante l’anno con un valore minimo misurato in primavera.

Le concentrazioni totali di DDx nelle specie ittiche considerate sono mostrate nelle figure da 3.2.6 a 3.2.10. Nei grafici a sinistra sono riportate le concentrazioni di DDx determinate sia su peso fresco, che su base lipidica, mentre in quelli a destra è stata rappresentata la distribuzione media percentuale dei singoli isomeri e metaboliti negli organismi analizzati.

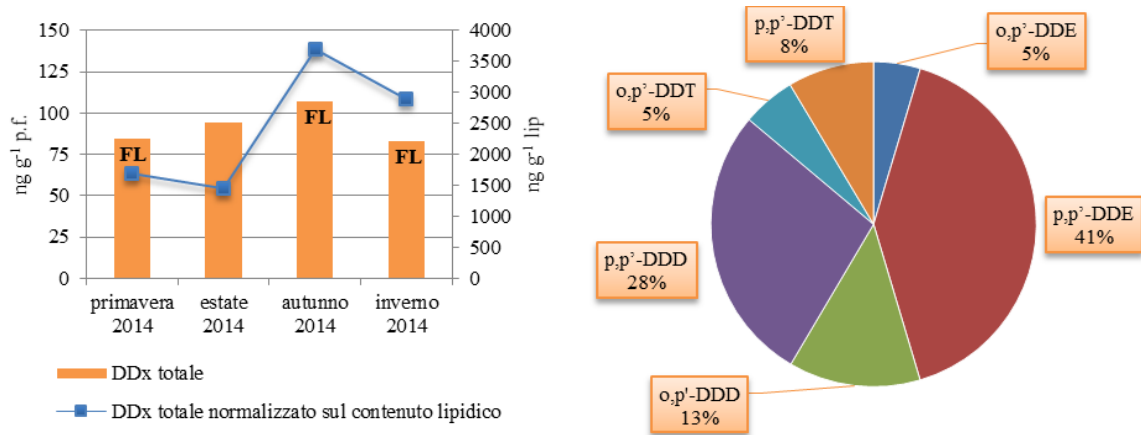


Fig. 3.2.6. Concentrazioni di DDx totali (ng g⁻¹ p.f. e ng g⁻¹ lip.) e relativa distribuzione media percentuale dei suoi isomeri e metaboliti negli agoni grandi; FL = superamento del limite di legge per l'edibilità.

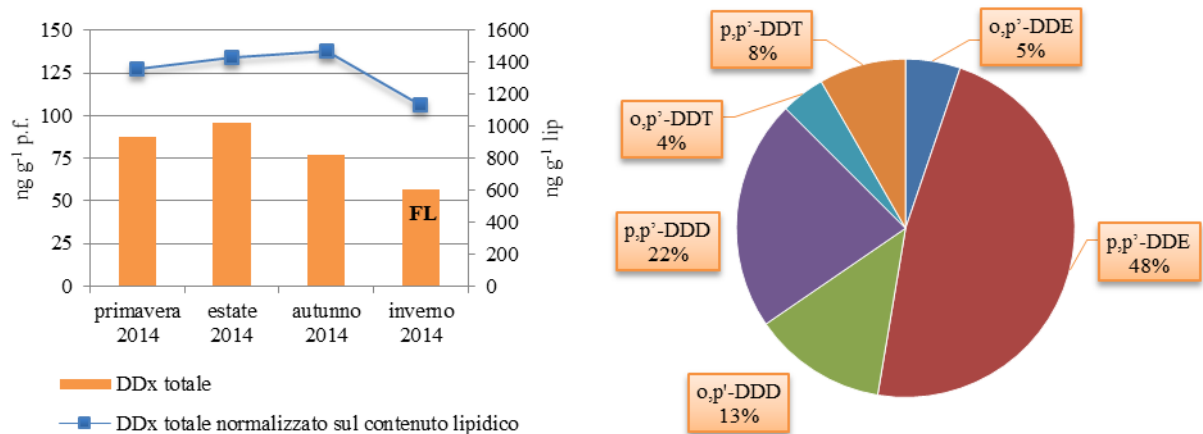


Fig. 3.2.7. Concentrazioni di DDx totali (ng g⁻¹ p.f. e ng g⁻¹ lip.) e relativa distribuzione media percentuale dei suoi isomeri e metaboliti negli agoni piccoli. FL = superamento del limite di legge per l'edibilità.

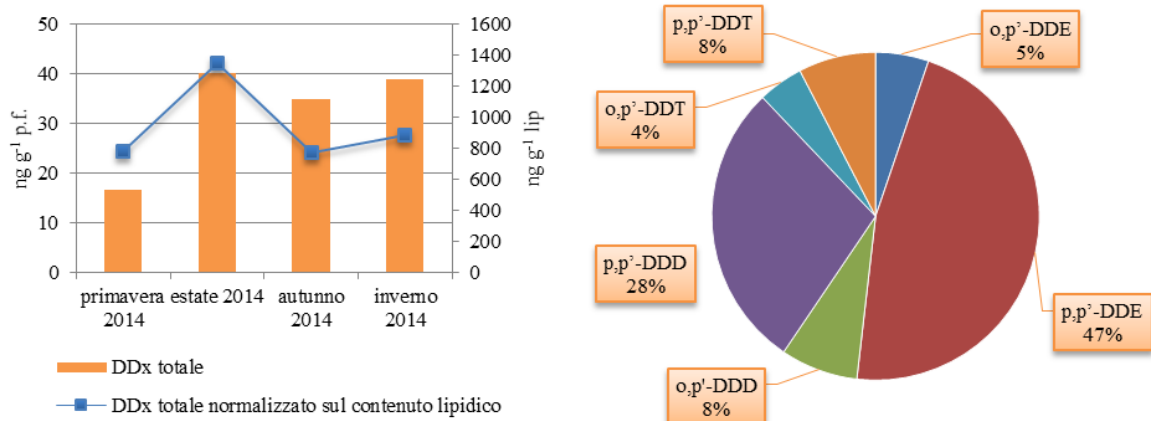


Fig. 3.2.8. Concentrazioni di DDX totali (ng g^{-1} p.f. e ng g^{-1} lip.) e relativa distribuzione media percentuale dei suoi isomeri e metaboliti nei coregoni grandi.

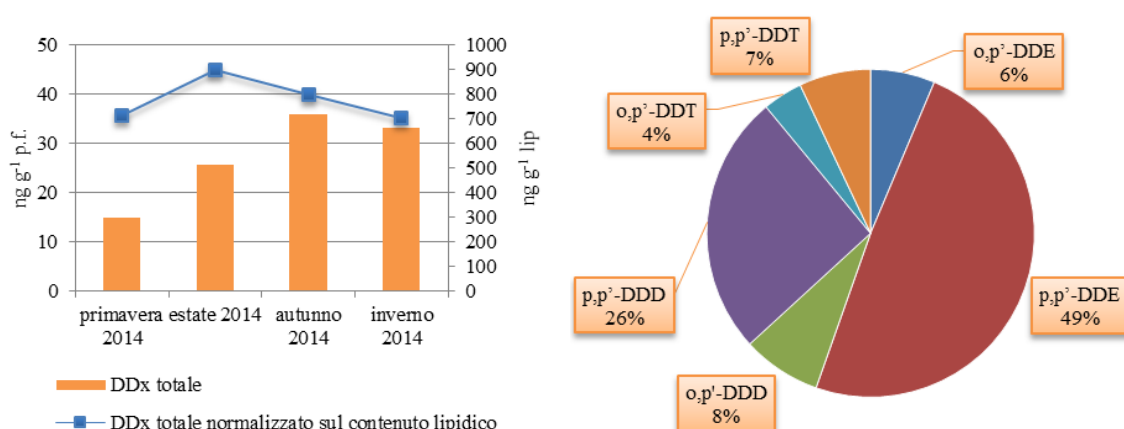


Fig. 3.2.9. Concentrazioni di DDX totali (ng g^{-1} p.f. e ng g^{-1} lip.) e relativa distribuzione media percentuale dei suoi isomeri e metaboliti nei coregoni piccoli.

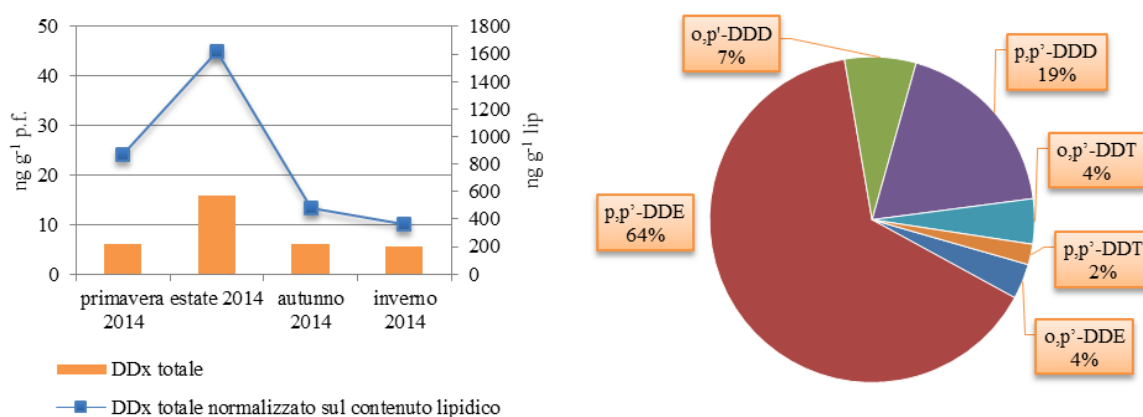


Fig. 3.2.10. Concentrazioni di DDX totali (ng g^{-1} p.f. e ng g^{-1} lip.) e relativa distribuzione media percentuale dei suoi isomeri e metaboliti nei gardon.

La presente indagine è stata condotta per definire i trend di contaminazione di DDX e Hg in specie ittiche pelagiche (agone e coregone) e litorali (gardon). Tale indagine ha un valore prettamente ecologico e non vuole essere sostitutiva delle indagini previste per la verifica dell'edibilità dei pesci. Il limite di edibilità attualmente previsto per i pesci potrebbe essere adottato per il DDX quale standard di qualità per il biota secondo la proposta di recepimento italiana della Direttiva n.39 del 2013. La normativa italiana per l'edibilità delle specie ittiche prevede un valore soglia di concentrazione del DDX totale pari a 100 ng g^{-1} p.f. per i pesci con più del 5% di grassi e di 50 ng g^{-1} p.f. per i pesci con valori minori o uguali al 5% di grassi. Se consideriamo i campioni pescati nel 2014, gli agoni grandi superano tre volte questi limiti: in primavera, anche se la percentuale di lipidi è vicina al limite (5%) con una concentrazione di DDX totali pari a $84,4 \text{ ng g}^{-1}$ p.f., in autunno con una concentrazione di DDX pari a $107,9 \text{ ng g}^{-1}$ p.f. con una percentuale lipidica del campione pari a 2,9% e in inverno in cui è risultata una somma di DDX di $82,6 \text{ ng g}^{-1}$ p.f. ed un contenuto lipidico pari al 2,9%. Anche negli agoni piccoli campionati in inverno è stato superato ma una sola volta, il limite previsto dalla normativa italiana per il consumo umano, è risultata infatti una concentrazione di DDX pari a $56,9 \text{ ng g}^{-1}$ p.f. in un campione di pesce con il 5% di lipidi (entrambi i valori sono molto vicini ai limiti previsti).

Rispetto allo scorso anno, il valore limite per l'edibilità dei pesci nel 2013 era stato superato due volte, nei campioni primaverili di agoni grandi e coregoni piccoli (CIP AIS 2014).

Le concentrazioni di DDX nel corso del 2014 sono risultate in media maggiori nei tessuti degli agoni (92 e 79 ng g^{-1} p.f. negli agoni grandi e piccoli rispettivamente), seguiti dai coregoni (33 e 27

ng g⁻¹ p.f. nei coregoni grandi e piccoli rispettivamente) e infine dai gardon (8 ng g⁻¹ p.f.). Se si considerano invece le medie dei dati normalizzati sul contenuto lipidico le differenze di contaminazione si riducono fra coregoni e gardon, mentre gli agoni rimangono comunque i pesci più contaminati.

Confrontando le diverse classi di età degli individui, si osservano differenze di contaminazione nei campionamenti di autunno e inverno degli agoni, se si considerano i dati normalizzati; infatti gli agoni grandi hanno valori circa doppi rispetto agli individui piccoli. L'andamento stagionale delle concentrazioni mostra alcune oscillazioni negli individui adulti, infatti, osservando i dati normalizzati sul contenuto lipidico, si sono misurate concentrazioni maggiori nei campioni di agoni grandi di autunno ed inverno rispetto alle rispettive di primavera ed estate; per quanto riguarda i coregoni grandi e i gardon, invece, sono risultati valori più elevati di contaminazione in estate, mentre gli altri campionamenti mostrano valori molto simili. Negli agoni piccoli e coregoni piccoli invece non si osservano particolari differenze di contaminazione da DDT nei diversi campionamenti stagionali.

La distribuzione percentuale degli isomeri e metaboliti del DDT è risultata molto simile per le tre specie ittiche considerate e non ha evidenziato differenze fra organismi di diversa età. Il congener presente in maggiori concentrazioni è risultato il p,p'-DDE (che rappresenta dal 41% al 49% del totale di DDT in agoni e coregoni, mentre costituisce il 64% del totale nei gardon), seguito dal p,p'-DDD il quale rappresenta dal 19 al 28% del totale. Il p,p'-DDT invece, rappresenta in media l'8% del totale in agoni e coregoni, e il 2% del totale nei campioni di gardon.

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

Le concentrazioni di PCB totali nelle specie ittiche considerate sono mostrate nelle figure da 3.2.11 a 3.2.14. Nei grafici a sinistra sono state riportate le concentrazioni dei PCB determinate sia su peso fresco, che su base lipidica, mentre in quelli a destra è stata rappresentata la distribuzione media percentuale dei congeneri di PCB negli organismi analizzati (in verde sono indicati i congeneri indicatori, mentre in rosso gli altri congeneri considerati).

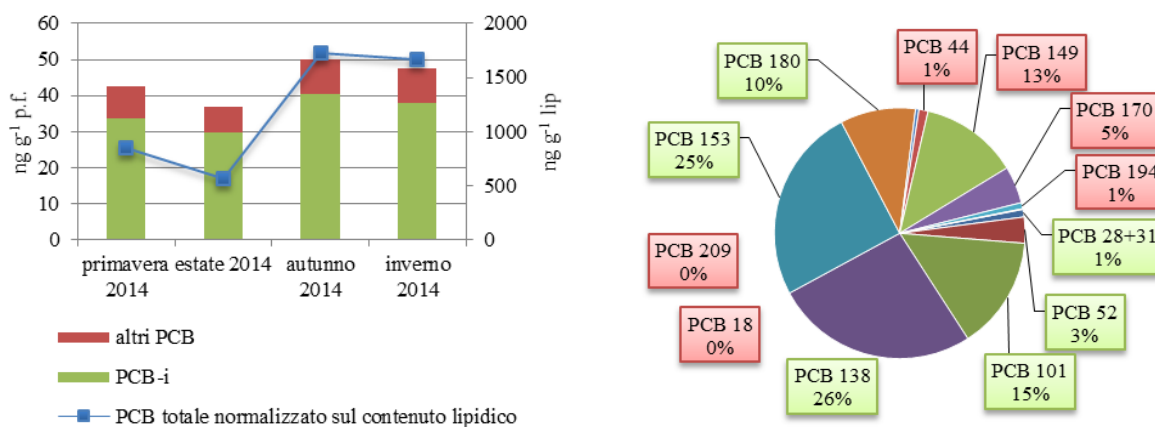


Fig. 3.2.11. Concentrazioni di PCB (ng g⁻¹ p.f. e ng g⁻¹ lip.) e relativa distribuzione media percentuale dei congeneri negli agoni grandi.

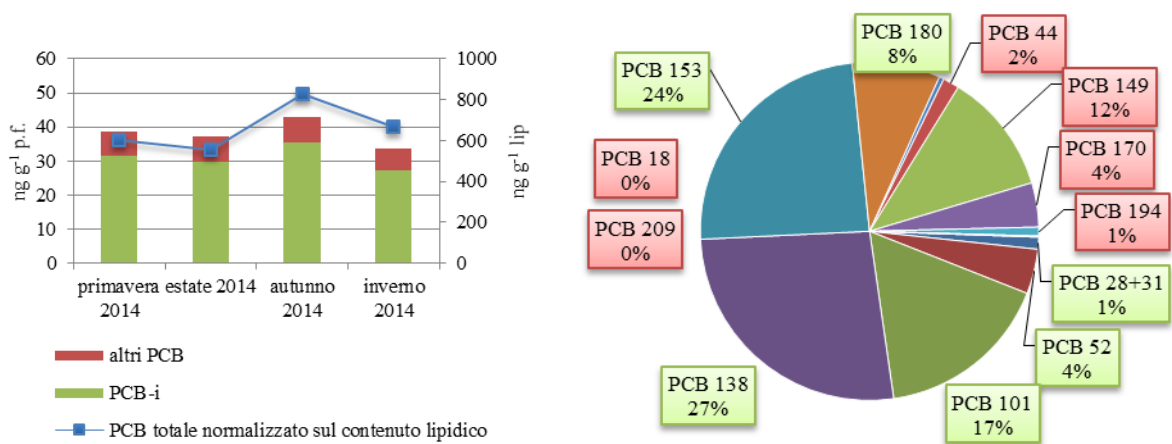


Fig. 3.2.12. Concentrazioni di PCB (ng g⁻¹ p.f. e ng g⁻¹ lip.) e relativa distribuzione media percentuale dei congeneri negli agoni piccoli.

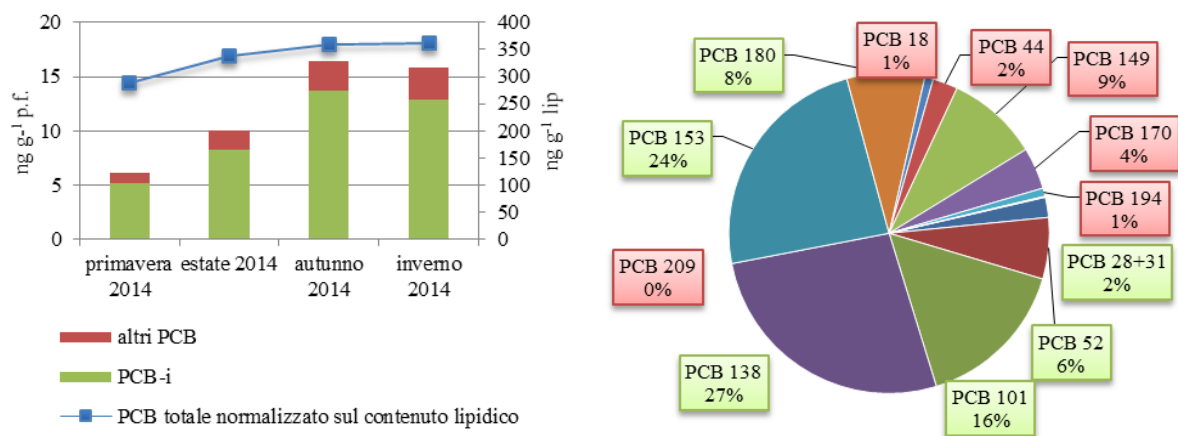


Fig. 3.2.13. Concentrazioni di PCB (ng g⁻¹ p.f. e ng g⁻¹ lip.) e relativa distribuzione media percentuale dei congeneri nei coregoni grandi.

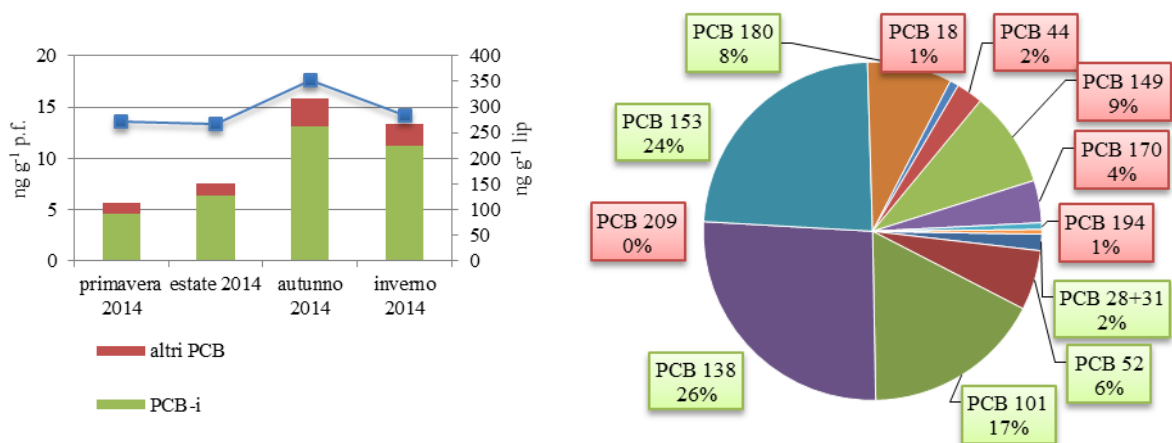


Fig. 3.2.14. Concentrazioni di PCB (ng g⁻¹ p.f. e ng g⁻¹ lip.) e relativa distribuzione media percentuale dei congeneri nei coregoni piccoli.

Anche per i PCB l'agone risulta il pesce più contaminato come già osservato negli anni precedenti (CIP AIS, 2013; 2014), in questa indagine si sono misurate concentrazioni medie di PCB totali pari a 44,3 ng g⁻¹ p.f. e 38 ng g⁻¹ p.f. rispettivamente per gli agoni grandi e gli agoni piccoli,

mentre dai campioni di coregone grande e coregone piccolo si sono ottenute concentrazioni medie rispettivamente pari a 12,1 ng g⁻¹ p.f. e 10,6 ng g⁻¹ p.f. I risultati ottenuti nel 2014 sono simili a quelli misurati nel 2013 ad eccezione dei campioni di coregone piccolo che quest'anno hanno in media concentrazioni notevolmente minori (CIPAIS, 2014).

Un particolare andamento stagionale è visibile nei campioni di agone grande nei quali si osservano concentrazioni maggiori in autunno ed inverno soprattutto considerando i dati normalizzati sul contenuto lipidico, analogamente a quanto osservato per i DDx. Per tutti gli altri campioni invece non si osservano particolari differenze fra i quattro campionamenti.

In nessun caso è stato superato il valore limite di 125 ng g⁻¹ p.f. fissato dal Regolamento UE 1259/2011 per la somma dei 6 PCB-i per il muscolo di specie ittiche selvatiche d'acqua dolce.

Come evidenziato dai grafici a torta, infine, i PCB indicatori si confermano essere i principali congeneri presenti rispetto al totale dei PCB, con contributo percentuale medio molto simile tra i diversi organismi considerati e compreso tra 80% e 83%, i congeneri più abbondanti sono risultati in tutte le specie e le classi di età i PCB 138 e PCB 153.

Per quanto concerne i PBDE, sono stati quantificati 8 congeneri, tra cui 6 congeneri da tri- a esa-BDE (BDE-28, 47, 99, 100, 153, 154), considerati nella Direttiva 2013/39/UE del Parlamento Europeo che sono anche i principali costituenti della miscela tecnica Penta-BDE. Altri due congeneri (BDE-183 e 209) sono stati qui considerati, in quanto altrettanto importanti negli studi sul monitoraggio e bioaccumulo, poiché sono i congeneri principali delle miscele tecniche Octa-BDE e Deca-BDE. Le concentrazioni di BDE totali nelle specie ittiche considerate sono mostrate nelle figure da 3.2.15 a 3.2.18. Nei grafici a sinistra sono state riportate le concentrazioni dei PBDE determinate sia su peso fresco, che su base lipidica, mentre in quelli a destra è stata rappresentata la distribuzione media percentuale dei congeneri di PBDE negli organismi analizzati (in azzurro sono indicati i congeneri da tri- a esa-bromurati, mentre in rosso i congeneri BDE-183 e BDE-209).

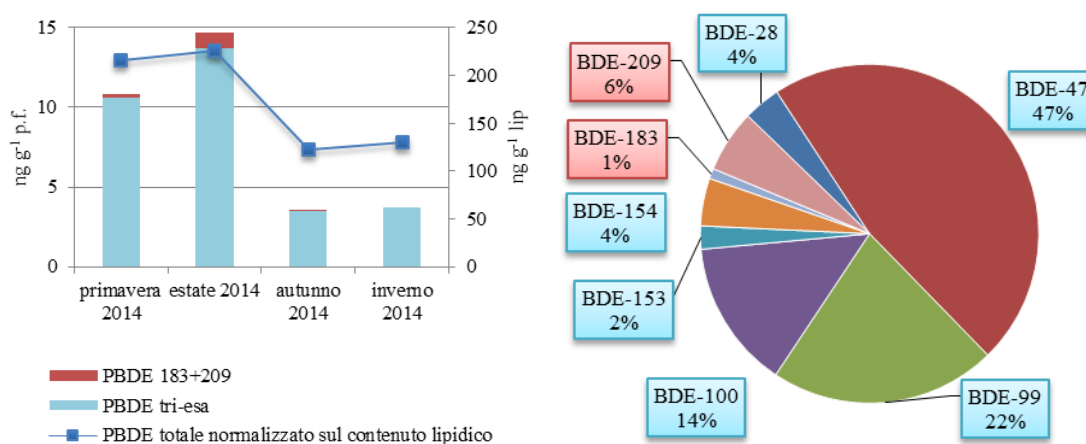


Fig. 3.2.15. Concentrazioni di PBDE (ng g⁻¹ p.f. e ng g⁻¹ lip.) e relativa distribuzione media percentuale dei congeneri negli agoni grandi.

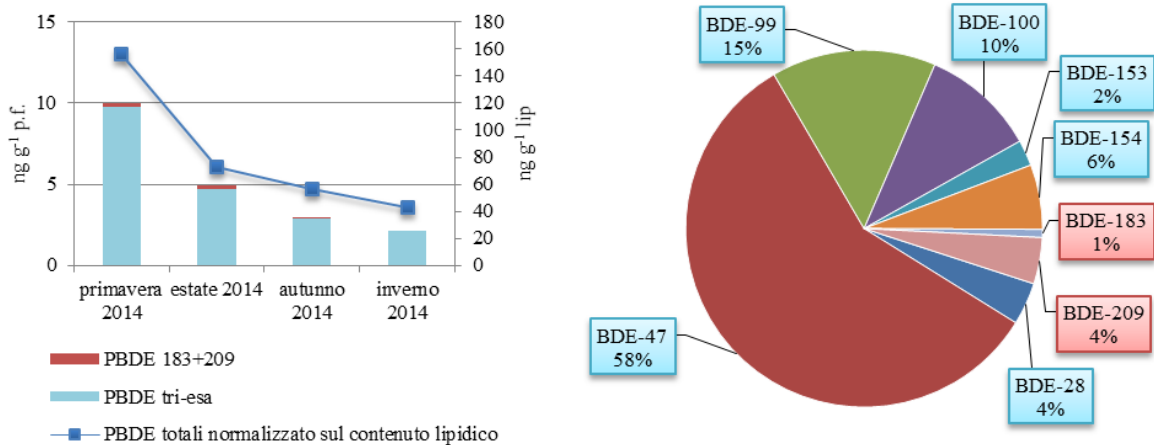


Fig. 3.2.16. Concentrazioni di PBDE (ng g⁻¹ p.f. e ng g⁻¹ lip.) e relativa distribuzione media percentuale dei congeneri negli agoni piccoli.

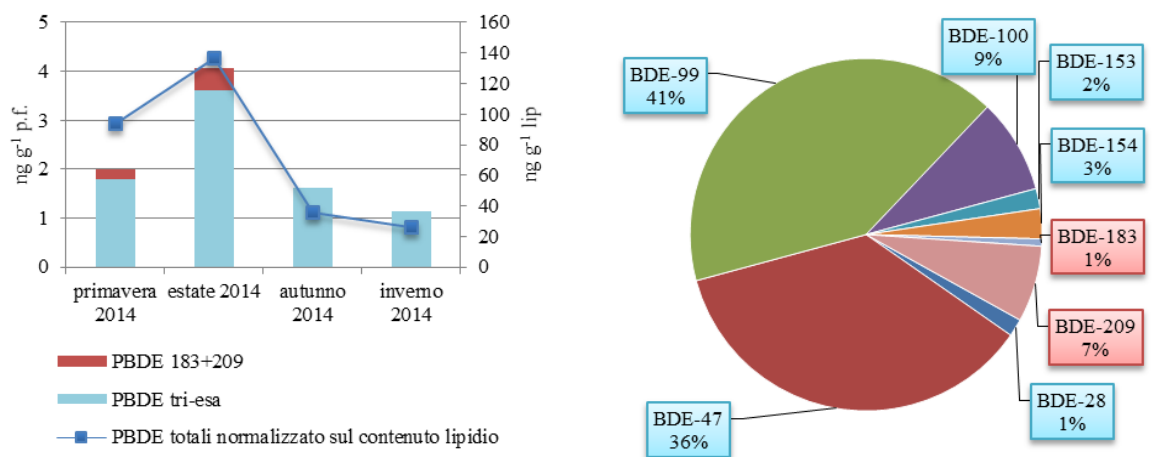


Fig. 3.2.17. Concentrazioni di PBDE (ng g⁻¹ p.f. e ng g⁻¹ lip.) e relativa distribuzione media percentuale dei congeneri nei coregoni grandi.

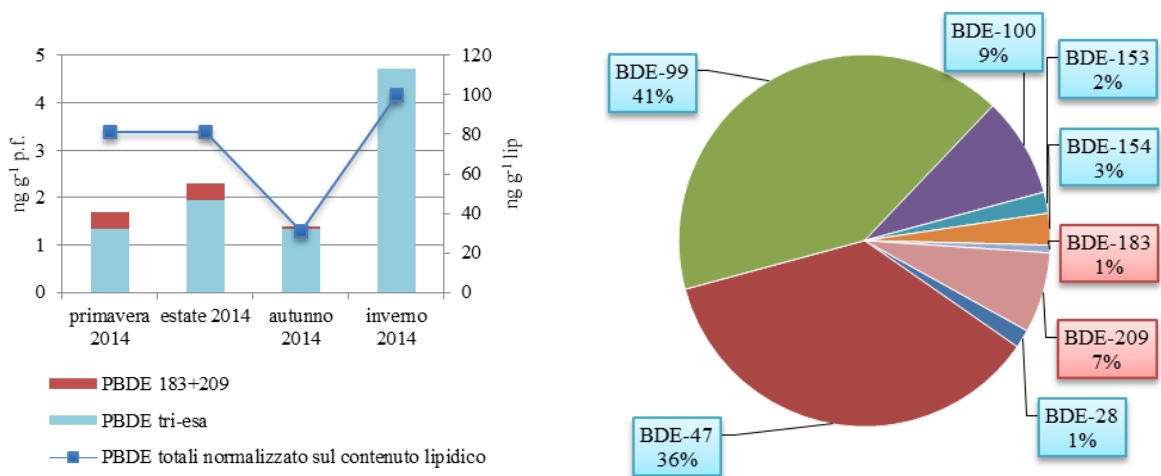


Fig. 3.2.18. Concentrazioni di PBDE (ng g⁻¹ p.f. e ng g⁻¹ lip.) e relativa distribuzione media percentuale dei congeneri nei coregoni piccoli.

Se si considerano le concentrazioni medie totali dei PBDE l'agone risulta sempre la specie più contaminata e l'individuo adulto risulta più contaminato di quello piccolo, se si considera la contaminazione normalizzata sul contenuto lipidico. I coregoni invece sono i pesci meno contaminati e non si osservano differenze di concentrazione tra le due classi di età considerate. In media si sono misurate concentrazioni di PBDE totali pari a 8,2 e 5,0 ng g⁻¹ p.f. rispettivamente per gli agoni grandi e gli agoni piccoli (173,8 e 82,1 ng g⁻¹ lipidi rispettivamente), mentre le concentrazioni medie per i coregoni sono risultate pari a 2,2 e 2,5 ng g⁻¹ p.f. rispettivamente per gli individui adulti e giovani.

Per quanto riguarda l'andamento stagionale delle concentrazioni, nei campioni di agoni grandi si sono misurate concentrazioni maggiori fra primavera ed estate, mentre i campionamenti di autunno ed inverno hanno mostrato concentrazioni più basse; lo stesso andamento è stato osservato nei coregoni grandi in particolare considerando la concentrazione di PBDE normalizzata sul contenuto lipidico. Gli agoni piccoli invece hanno un picco di contaminazione in primavera, in cui si è misurata una concentrazione circa doppia rispetto a quella che è risultata negli altri tre campionamenti annuali, nei quali si è mantenuta pressoché stabile. Analogamente nei coregoni piccoli le concentrazioni di PBDE sono state piuttosto stabili durante l'anno con un unico calo della concentrazione normalizzata misurato nel campione di autunno. Se confrontiamo i dati ottenuti nei campionamenti del 2014 con i risultati del 2013 si può notare che gli individui più giovani erano maggiormente contaminati nel 2013, mentre la contaminazione degli individui adulti è simile nei due anni considerati (CIP AIS, 2014). I principali congeneri si confermano essere i tetra- e penta-BDE (BDE-47 e BDE-99) in entrambe le specie e le classi di età considerate.

Nell'agosto del 2013 è stata approvata la Direttiva 2013/39/UE che stabilisce per questi composti nel biota un valore pari a 8,5 pg g⁻¹ p.f. come standard di qualità ambientale del biota al fine di garantire un buono stato chimico delle acque superficiali. Questo valore è da considerarsi molto restrittivo in quanto calcolato sulla base del BDE più tossico (BDE-44). L'applicazione di questo standard ambientale per la somma di BDE-28, 47, 99, 100, 153, 154 porta al superamento del limite in tutti i campionamenti stagionali effettuati per le specie ittiche del Lago Maggiore considerate.

Come già svolto per l'anno 2013 anche nel 2014 è proseguita indagine volta alla determinazione della contaminazione da PCB dioxin like (PCB-dl) su agoni e coregoni del Lago Maggiore appartenenti alle due classi di età. L'attuale normativa (Direttiva 2013/39/UE) pone a 6,5 pg TEQ g⁻¹ p.f. il valore limite per lo standard di qualità ambientale del biota al fine di garantire un buono stato chimico delle acque superficiali. Si è già parlato della struttura chimica, della tossicità dei PCB-dl e del concetto di TEQ nel capitolo 3.2 (Misura delle concentrazioni di inquinanti organici, pagina 36) del precedente rapporto (CIP AIS, 2014).

Nelle tabelle da 3.2.3 a 3.2.6 sono riportati i valori di concentrazione dei PCB-dl espressi in ng g⁻¹ p.f. e pg TEQ g⁻¹ p.f. in agoni e coregoni raccolti stagionalmente nel corso del 2014. Il valore soglia di 6,5 pg TEQ g⁻¹ p.f. è stato superato, anche se non in modo significativo solo una volta nel corso del 2014 nel muscolo degli agoni piccoli campionati in primavera, in cui si è misurato un valore pari a 7,6 pg TEQ g⁻¹ p.f. Va sottolineato, inoltre, che il limite di 6,5 pg TEQ g⁻¹ p.f. è fissato, secondo la Direttiva 2013/39/UE, come somma dei PCB-dl più le diossine e i furani, quindi alla concentrazione dei PCB-dl andrebbe aggiunto il valore di diossine e furani che potrebbe portare ad un superamento della soglia anche in altri campioni.

Tab. 3.2.3. Concentrazione dei PCB-dl (espressi in ng g⁻¹ p.f. e pg TEQ g⁻¹ p.f.) nei tessuti di agoni grandi (LR < 0,01 per ng g⁻¹ p.f. e < 0,001 per pg TEQ g⁻¹ p.f.)

AGONI GRANDI									
PCB - dl	TEF	Primavera 2014		Estate 2014		Autunno 2014		Inverno 2014	
		ng g ⁻¹ p.f.	pg TEQ g ⁻¹ p.f.	ng g ⁻¹ p.f.	pg TEQ g ⁻¹ p.f.	ng g ⁻¹ p.f.	pg TEQ g ⁻¹ p.f.	ng g ⁻¹ p.f.	pg TEQ g ⁻¹ p.f.
PCB - 77	0,00010	0,220	0,022	0,142	0,014	0,143	0,014	0,139	0,014
PCB - 81	0,00030	0,010	0,003	<LR	<LR	0,006	0,002	0,005	0,002
PCB - 126	0,1	0,050	5,000	0,025	2,500	0,041	4,100	0,044	4,400
PCB - 169	0,03	0,010	0,300	<LR	<LR	0,006	0,180	0,004	0,120
PCB - 105	0,00003	1,880	0,056	3,200	0,096	1,930	0,058	0,748	0,022
PCB - 114	0,00003	0,120	0,004	0,110	0,003	0,070	0,002	0,066	0,002
PCB - 118	0,00003	4,700	0,141	4,910	0,147	7,145	0,214	4,917	0,148
PCB - 123	0,00003	<LR	<LR	0,810	0,024	0,380	0,011	0,240	0,007
PCB - 156	0,00003	1,100	0,033	2,650	0,080	0,460	0,014	0,340	0,010
PCB - 157	0,00003	0,230	0,007	0,450	0,014	0,240	0,007	0,196	0,006
PCB - 167	0,00003	1,570	0,047	4,580	0,137	2,170	0,065	1,880	0,056
PCB - 189	0,00003	0,110	0,003	0,000	0,000	0,077	0,002	0,068	0,002
PCB-dl totali		10,00	5,616	16,877	3,016	12,668	4,670	8,647	4,789

Tab. 3.2.4. Concentrazione dei PCB-dl (espressi in ng g⁻¹ p.f. e pg TEQ g⁻¹ p.f.) nei tessuti di agoni piccoli (LR < 0,01 per ng g⁻¹ p.f. e < 0,001 per pg TEQ g⁻¹ p.f.)

AGONI PICCOLI									
PCB - dl	TEF	Primavera 2014		Estate 2014		Autunno 2014		Inverno 2014	
		ng g ⁻¹ p.f.	pg TEQ g ⁻¹ p.f.	ng g ⁻¹ p.f.	pg TEQ g ⁻¹ p.f.	ng g ⁻¹ p.f.	pg TEQ g ⁻¹ p.f.	ng g ⁻¹ p.f.	pg TEQ g ⁻¹ p.f.
PCB - 77	0,00010	0,240	0,024	0,124	0,012	0,055	0,006	0,063	0,006
PCB - 81	0,00030	0,010	0,003	<LR	<LR	0,004	0,001	0,005	0,002
PCB - 126	0,1	0,070	7,000	0,034	3,400	0,029	2,900	0,021	2,100
PCB - 169	0,03	0,008	0,240	0,007	0,210	0,004	0,120	0,002	0,060
PCB - 105	0,00003	2,160	0,065	1,730	0,052	1,120	0,034	0,890	0,027
PCB - 114	0,00003	0,090	0,003	0,050	0,002	0,070	0,002	0,063	0,002
PCB - 118	0,00003	4,850	0,146	4,550	0,137	7,570	0,227	30,624	0,919
PCB - 123	0,00003	1,570	0,047	0,310	0,009	<LR	<LR	<LR	<LR
PCB - 156	0,00003	0,750	0,023	1,200	0,036	0,880	0,026	0,270	0,008
PCB - 157	0,00003	0,196	0,006	0,190	0,006	0,190	0,006	0,143	0,004
PCB - 167	0,00003	2,550	0,077	2,300	0,069	1,560	0,047	1,480	0,044
PCB - 189	0,00003	0,110	0,003	<LR	<LR	0,050	0,002	0,055	0,002
PCB-dl totali		12,604	7,635	10,495	3,932	11,532	3,370	33,616	3,174

Tab. 3.2.5. Concentrazione dei PCB-dl (espressi in ng g⁻¹ p.f. e pg TEQ g⁻¹ p.f.) nei tessuti di coregoni grandi (LR < 0,01 per ng g⁻¹ p.f. e < 0,001 per pg TEQ g⁻¹ p.f.).

COREGONI GRANDI									
PCB - dl	TEF	Primavera 2014		Estate 2014		Autunno 2014		Inverno 2014	
		ng g ⁻¹ p.f.	pg TEQ g ⁻¹ p.f.	ng g ⁻¹ p.f.	pg TEQ g ⁻¹ p.f.	ng g ⁻¹ p.f.	pg TEQ g ⁻¹ p.f.	ng g ⁻¹ p.f.	pg TEQ g ⁻¹ p.f.
PCB - 77	0,00010	0,062	0,006	0,048	0,005	0,029	0,003	0,045	0,005
PCB - 81	0,00030	<LR	<LR	<LR	<LR	0,003	0,001	0,005	0,002
PCB - 126	0,1	0,048	4,800	0,029	2,900	0,018	1,800	0,022	2,200
PCB - 169	0,03	0,014	0,420	<LR	<LR	0,020	0,600	0,008	0,240
PCB - 105	0,00003	0,384	0,012	1,070	0,032	0,360	0,011	0,480	0,014
PCB - 114	0,00003	0,025	0,001	<LR	<LR	0,080	0,002	0,075	0,002
PCB - 118	0,00003	0,660	0,020	1,510	0,045	1,700	0,051	2,245	0,067
PCB - 123	0,00003	0,098	0,003	<LR	<LR	0,120	0,004	<LR	<LR
PCB - 156	0,00003	0,185	0,006	0,290	0,009	0,520	0,016	0,660	0,020
PCB - 157	0,00003	0,067	0,002	0,124	0,004	0,077	0,002	0,092	0,003
PCB - 167	0,00003	0,282	0,008	0,480	0,014	0,390	0,012	0,250	0,008
PCB - 189	0,00003	0,011	0,000	0,005	0,000	<LR	<LR	<LR	<LR
PCB-dl totali		1,836	5,278	3,556	3,009	3,317	2,501	3,882	2,560

Tab. 3.2.6. Concentrazione dei PCB-dl (espressi in ng g⁻¹ p.f. e pg TEQ g⁻¹ p.f.) nei tessuti di coregoni piccoli (LR < 0,01 per ng g⁻¹ p.f. e < 0,001 per pg TEQ g⁻¹ p.f.).

COREGONI PICCOLI									
PCB - dl	TEF	Primavera 2014		Estate 2014		Autunno 2014		Inverno 2014	
		ng g ⁻¹ p.f.	pg TEQ g ⁻¹ p.f.	ng g ⁻¹ p.f.	pg TEQ g ⁻¹ p.f.	ng g ⁻¹ p.f.	pg TEQ g ⁻¹ p.f.	ng g ⁻¹ p.f.	pg TEQ g ⁻¹ p.f.
PCB - 77	0,00010	0,033	0,003	0,071	0,007	0,052	0,005	0,064	0,006
PCB - 81	0,00030	<LR	<LR	0,009	0,003	<LR	<LR	<LR	<LR
PCB - 126	0,1	0,017	1,700	0,033	3,300	0,016	1,600	0,019	1,900
PCB - 169	0,03	<LR	<LR	0,005	0,150	<LR	<LR	<LR	<LR
PCB - 105	0,00003	0,516	0,015	0,810	0,024	1,130	0,034	0,970	0,029
PCB - 114	0,00003	0,021	0,001	<LR	<LR	<LR	<LR	<LR	<LR
PCB - 118	0,00003	0,790	0,024	0,940	0,028	2,000	0,060	1,822	0,055
PCB - 123	0,00003	0,133	0,004	0,050	0,002	<LR	<LR	<LR	<LR
PCB - 156	0,00003	0,175	0,005	0,160	0,005	0,120	0,004	0,190	0,006
PCB - 157	0,00003	0,082	0,002	0,110	0,003	0,061	0,002	0,078	0,002
PCB - 167	0,00003	0,276	0,008	0,360	0,011	0,510	0,015	0,430	0,013
PCB - 189	0,00003	0,019	0,001	<LR	<LR	<LR	<LR	<LR	<LR
PCB-dl totali		2,062	1,764	2,548	3,533	3,889	1,720	3,573	2,011

Le figure 3.2.19 e 3.2.20 rappresentano la somma di PCB-dl misurata in agoni e coregoni durante l'anno espressa in ng g⁻¹ p.f., la barra di errore rappresentata nel grafico è la deviazione standard relativa riferita al materiale certificato NIST 1946.

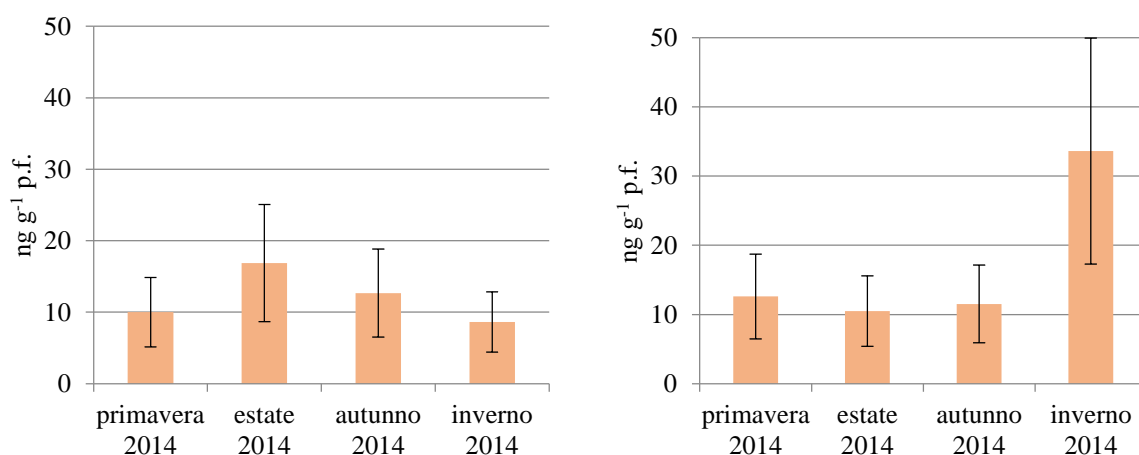


Fig. 3.2.19. Concentrazioni di PCB-dl totali (ng g⁻¹ p.f.) negli agoni grandi e agoni piccoli.

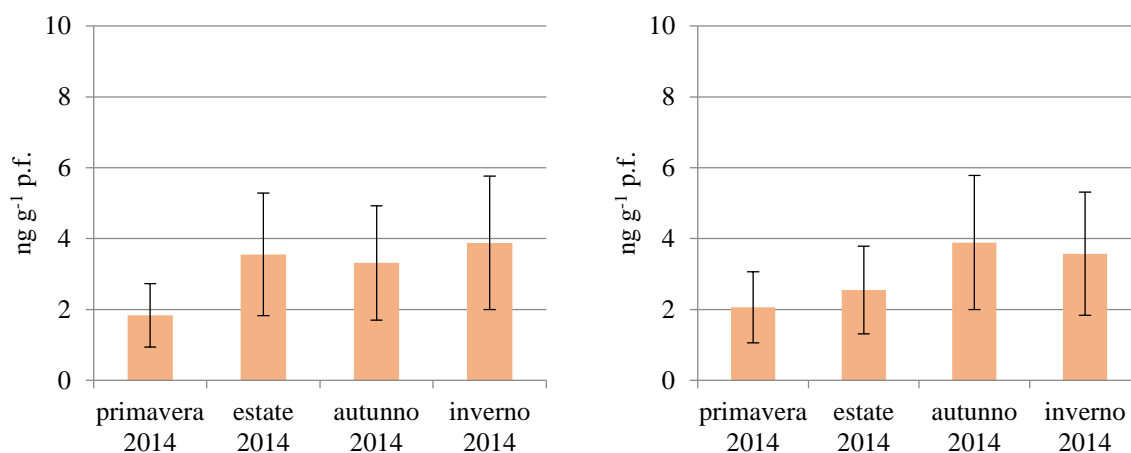


Fig. 3.2.20. Concentrazioni di PCB-dl totali (ng g⁻¹ p.f.) negli coregoni grandi e coregoni piccoli.

Come si può osservare dai valori riportati nelle tabelle 3.2.3, 3.2.4, 3.2.5, 3.2.6 e dalle figure 3.2.19 e 3.2.20, l'agone risulta il pesce più contaminato da questa categoria di composti; non si osserva, in entrambe le specie, una differenza di concentrazione nelle diverse classi di età considerate. Non è emerso inoltre un particolare andamento stagionale delle concentrazioni, i quattro campionamenti stagionali infatti hanno concentrazioni piuttosto simili.

Per evidenziare l'eventuale presenza di una correlazione statisticamente significativa tra le concentrazioni di PCB-dl e di PCB indicatori (esprese entrambe in ng g⁻¹ p.f.), sono state confrontate le concentrazioni delle due serie di dati ottenute dalle analisi svolte nel 2014 nelle due specie considerate. I risultati sono mostrati in figura 3.2.21. Dalla correlazione condotta è emersa per i coregoni una correlazione statisticamente significativa tra i due parametri ($r=0,78$, $p<0,05$). Quindi la contaminazione da PCB-dl in questa specie potrebbe essere dovuta alla presenza dei PCB-i. Per gli agoni invece non è emersa alcuna correlazione statisticamente significativa tra i due parametri considerati. Le concentrazioni osservate di PCB-dl negli agoni sembrano quindi non essere direttamente correlate alla sola presenza dei PCB-i, ma anche ad altre possibili fonti di contaminazione indipendenti da quelle legate ai PCB (es. derivanti dall'incenerimento rifiuti, dal dilavamento di discariche, da apporti di scarichi industriali o da altre fonti legate alla presenza di diossine e furani) che potrebbero contribuire in modo non trascurabile alle concentrazioni totali di PCB-dl. Sarebbe auspicabile, come già sostenuto in varie sedi, poter completare l'indagine sin qui condotta con un approfondimento sui valori di diossine e furani che andrebbero a sommarsi ai valori osservati di PCB-dl.

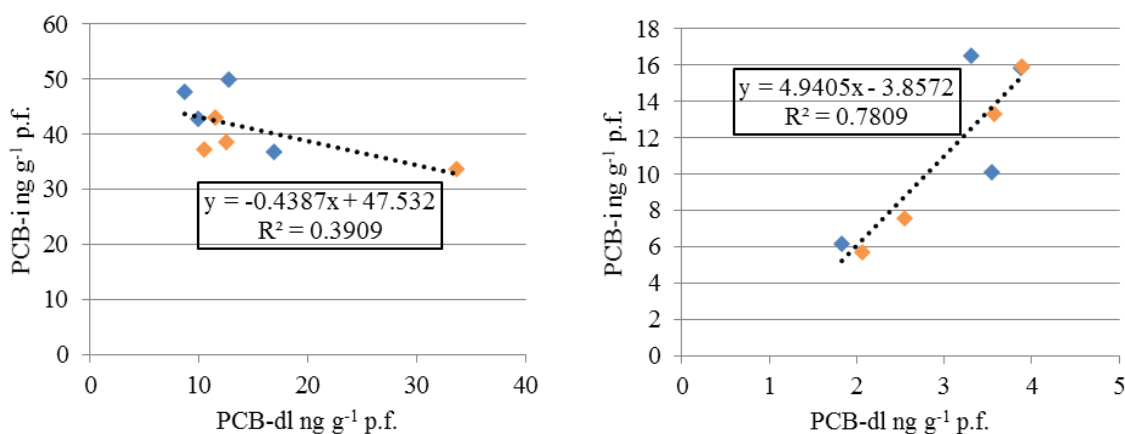


Fig. 3.2.21. Correlazione tra valori di concentrazioni di PCB-dl e PCB-i (ng g⁻¹ p.f.) in agoni e coregoni (in blu sono indicati gli organismi grandi, mentre in arancione quelli giovani).

Misura delle concentrazioni di mercurio totale

Laura Marziali, Federica Rosignoli, Jessica Monterosso, Gianni Tartari, CNR-IRSA, Brughiero (MB)

I pesci campionati nel Lago Maggiore sono stati analizzati per il contenuto totale di mercurio nel tessuto muscolare. Pool di coregone lavarello (*Coregonus lavaretus*) e agone (*Alosa fallax lacustris*) sono stati distinti in classi di età, ossia fino a 3 anni, qui denominati “piccoli”, e di età superiore a 3 anni, detti “grandi”. Per il gardon (*Rutilus rutilus*) sono stati analizzati solo pool di pesci di taglia piccola.

I campioni sono stati pesati e liofilizzati a freddo sotto vuoto spinto per 48 ore. Al termine della liofilizzazione è stato determinato il peso secco. La concentrazione di mercurio totale è stata determinata utilizzando lo strumento AMA254 (*Automated Mercury Analyzer*, FKV, Bergamo), senza ulteriore preparativa dei campioni. Per ogni campione sono state analizzate tre aliquote di circa 40 mg di peso secco e il coefficiente di variazione percentuale (deviazione standard/valore medio; C.V. %) è risultato $\leq 5\%$. L'accuratezza delle misure è stata verificata tramite il materiale di riferimento T13 *Mussel tissue*, della *Commission of the European Communities, Joint Research Centre*, Ispra, per il quale è stato ottenuto un recupero compreso tra il 102 e il 107% rispetto al valore certificato.

Il grafico in Fig. 3.2.22 illustra i risultati dell'analisi. I valori più elevati sono stati ottenuti per l'agone, in particolare per gli esemplari di età maggiore, per cui le concentrazioni delle stagioni autunno e inverno sono di $0,25 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.f.}$. Tali valori sono in linea con quelli riscontrati nel 2010, in seguito a eventi idrologici particolarmente intensi (CIPAIS, 2013). Gli elevati valori ottenuti per il 2014 potrebbero essere messi in relazione al periodo di intense piogge verificatosi in estate e tardo autunno, che potrebbe aver veicolato una maggior quantità di sedimenti dal bacino verso il lago. I valori primaverili e estivi sono invece paragonabili nelle due classi di età, e compresi tra $0,139 \pm 0,003 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.f.}$ e $0,183 \pm 0,001 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.f.}$. Rispetto ai valori riscontrati per il 2013 (CIPAIS, 2014), emerge un trend crescente, che andrà confermato con l'analisi dei campioni prelevati nel 2015.

Differenze evidenti tra classi di età non sono emerse invece per il lavarello, per il quale individui piccoli e grandi hanno mostrato concentrazioni paragonabili. I valori sono compresi tra $0,061 \pm 0,0001 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.f.}$ e $0,086 \pm 0,001 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.f.}$, in linea con quelli riscontrati nel 2013 (CIPAIS, 2014). Queste concentrazioni risultano significativamente inferiori rispetto a quelle riscontrate per gli agoni (*t di Student*, $p < 0,05$). Per il lavarello non sono emerse differenze stagionali evidenti.

Per il gardon i valori sono risultati generalmente inferiori rispetto a quelli delle altre due specie considerate, ad eccezione dell'estivo ($0,124 \pm 0,001 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.f.}$), superiore rispetto alle concentrazioni ottenute per il lavarello. Il picco estivo per gli esemplari piccoli è stato riscontrato anche nei campioni del 2013 (CIPAIS, 2014) e potrebbe essere legato all'ecologia della specie.

Alla luce dei dati, emerge che le tre specie analizzate mostrano andamenti stagionali non paragonabili, legati probabilmente alla diversa ecologia e livello trofico.

Concentrazioni di Hg totale nei pesci

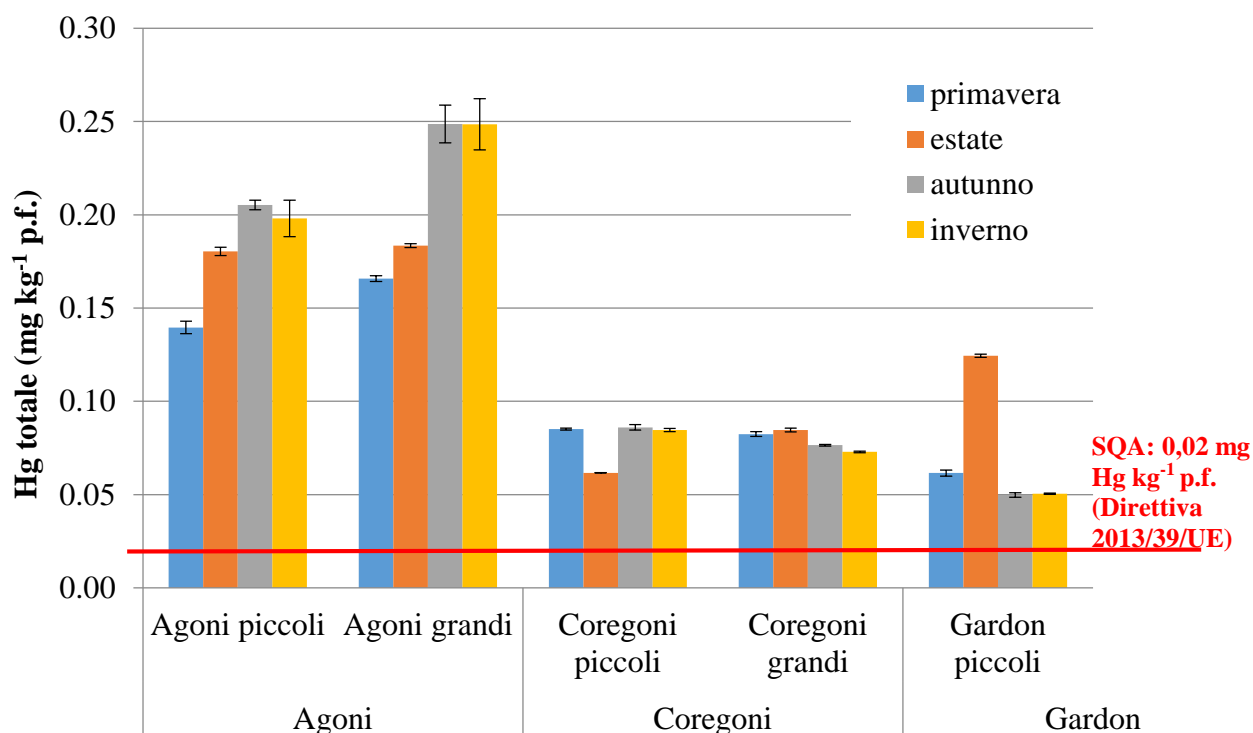


Fig. 3.2.22. Concentrazioni medie di mercurio nelle tre specie ittiche del Lago Maggiore pescate in primavera, estate e autunno 2013 e inverno 2014. I risultati sono espressi in mg Hg kg⁻¹ di peso fresco. Le barre di errore rappresentano ± 1 deviazione standard. La linea rossa corrisponde allo standard di qualità per il biota stabilito a livello europeo dalla Direttiva 2013/39/UE.

Per quanto riguarda il rischio ambientale, emerge che tutti i valori superano lo standard di qualità per il mercurio sul biota previsto dalla Direttiva 2013/39/UE in Europa e dal D.M. 260/2010 in Italia, pari a 0,02 mg Hg kg⁻¹ p.f.. Tale valore si applica ai pesci ed è protettivo rispetto a potenziali effetti di avvelenamento secondario nei predatori terminali della catena alimentare, quali uccelli ittiofagi e mammiferi. Come già evidenziato nei rapporti precedenti, l'applicazione di tale standard di qualità per il mercurio comporterebbe la classificazione della qualità del Lago Maggiore come non buona. Tale conclusione si ottiene comunque anche per altri grandi laghi prealpini, quali l'Iseo e il Como (CIP AIS, 2010) e per molti ecosistemi acquatici non direttamente interessati da contaminazioni dirette di mercurio (es. Lepom et al., 2012; Hope e Louch, 2013). L'effettivo rischio per l'ecosistema del Lago Maggiore andrebbe dunque valutato anche sulla base di evidenze ecotossicologiche ed ecologiche, nonché mediante l'analisi del bioaccumulo nelle catene alimentari del lago.

Per quanto riguarda invece il rischio sanitario, 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.). Un potenziale rischio potrebbe sussistere per i consumatori abituali, per i quali potrebbe verificarsi il superamento delle soglie di sicurezza proposte in letteratura (ad esempio, 0,3 µg di mercurio totale per kg di peso corporeo al giorno secondo l'US EPA – Sedláčková et al., 2014).

Bibliografia

- CIPAIS. 2013. Indagini su DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. Rapporto annuale 2012. Rapporto finale 2008-2012.
- CIPAIS. 2014. Indagini su DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. Rapporto annuale 2013.
- Direttiva 2013/39/UE del parlamento europeo e del consiglio del 12 agosto 2013 che modifica le direttive 2000/60/CE e 2008/105/CE per quanto riguarda le sostanze prioritarie nel settore della politica delle acque.
- D.M. 260/2010. Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare. - "Regolamento recante i criteri tecnici per la classificazione dello stato dei corpi idrici superficiali, per la modifica delle norme tecniche del decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152, recante norme in materia ambientale, predisposto ai sensi dell'articolo 75, comma 3, del medesimo decreto legislativo", *Gazzetta Ufficiale n. 30*, suppl. ord. n. 31L del 7 febbraio 2011.
- Hope B.K., Louch J., 2013. Pre-Anthropocene mercury residues in North American freshwater fish. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 10: 299-308.
- Lepom P., Irmer U., Wellnitz J., 2012. Mercury levels and trends (1993–2009) in bream (*Abramis brama* L.) and zebra mussels (*Dreissena polymorpha*) from German surface waters. *Chemosphere*, 86: 202-211. Regolamento UE 1259/2011 sui tenori massimi dei PCB diossina-simili e dei PCB non diossina-simili nei prodotti alimentari.
- Sedláčková L., Kružiková K., Svobodová Z., 2014. Mercury speciation in fish muscles from major Czech rivers and assessment of health risks. *Food Chemistry*, 150: 360-365.

4. INDAGINI SUL FIUME TOCE: SEDIMENTI, CAMPIONATORI PASSIVI E BIOACCUMULO

Data la rilevanza del Fiume Toce nel veicolare al Lago Maggiore contaminanti tra cui, in particolare, il DDT e i suoi metaboliti e gli elementi in traccia come As, Cu e Hg, è iniziata un'indagine su tre anni per approfondire il ruolo del corso d'acqua come sorgente di contaminazione.

A questo scopo sono stati individuati alcuni siti lungo il tratto terminale del Fiume Toce, compreso tra Domodossola e la foce. Tali siti sono stati caratterizzati in dettaglio dal punto di vista ecologico, analizzando la struttura delle comunità macrobentoniche, del bioaccumulo, analizzando le concentrazioni di contaminanti negli organismi bentonici, e sono stati utilizzati per standardizzare il metodo con i campionatori passivi.

In ogni sito selezionato per lo studio sono state individuate le principali aree di deposizione, caratterizzate da sedimento a granulometria più fine, in cui tendono ad accumularsi i contaminanti.

Sono state indagate 4-6 stazioni e, tra queste, 3-4 a valle del sito produttivo di Pieve Vergonte e 1-2 a monte del sito a seconda del tipo di contaminante considerato.

4.1 Indagini chimiche sui sedimenti del Fiume Toce

Analisi dei sedimenti: composti organici

Licia Guzzella, Francesca Pisanello, Claudio Roscioli, CNR-IRSA, Brugherio (MB)

I campionamenti dei sedimenti del Fiume Toce sono stati condotti in due periodi di magra del Fiume contemporaneamente al campionamento del macrobenthos indigeno e all'esposizione dei campionatori passivi per i composti organici. Nel mese di aprile 2014 sono stati raccolti i sedimenti in una stazione a monte (Prata) e in tre stazioni a valle dell'insediamento produttivo (Bosco Tenso, Premosello e Ornavasso), vedi figura 4.1.1 e tabella 4.1.1; nel mese di ottobre 2014 è stata aggiunta la stazione di Toce Foce, stazione considerata come quella di riferimento negli anni passati (CIP AIS, 2013).



Fig. 4.1.1. Fiume Toce con indicate in rosso le stazioni considerate e in blu l'ubicazione dell'insediamento produttivo di Pieve Vergonte

Tab. 4.1.1. Coordinate geografiche dei punti di campionamento sul Fiume Toce

Stazione	Latitudine N	Longitudine E
Prata	46°01'59" N	8°16'50" E
Bosco Tenso	45°59'34" N	8°20'09" E
Premosello	45°59'07" N	8°22'55" E
Ornavasso	45°58'34" N	8°25'08" E
Foce	45°56'28" N	8°28'23" E

Il trattamento del sedimento, dopo la setacciatura, è stato identico a quello riportato nel paragrafo Sedimenti dei Tributari (cfr. cap. 6). I risultati delle analisi del sedimento fine del Fiume Toce per i DDx sono riportate in figura 4.1.2; sono rappresentate le concentrazioni totali e i contributi dei congeneri e metaboliti del DDT ottenuti dai campioni di aprile ed ottobre nelle stazioni considerate. A sinistra sono rappresentate le concentrazioni in ng g^{-1} p.s (peso secco) e nel grafico a destra le concentrazioni normalizzate sul contenuto di carbonio organico del sedimento.

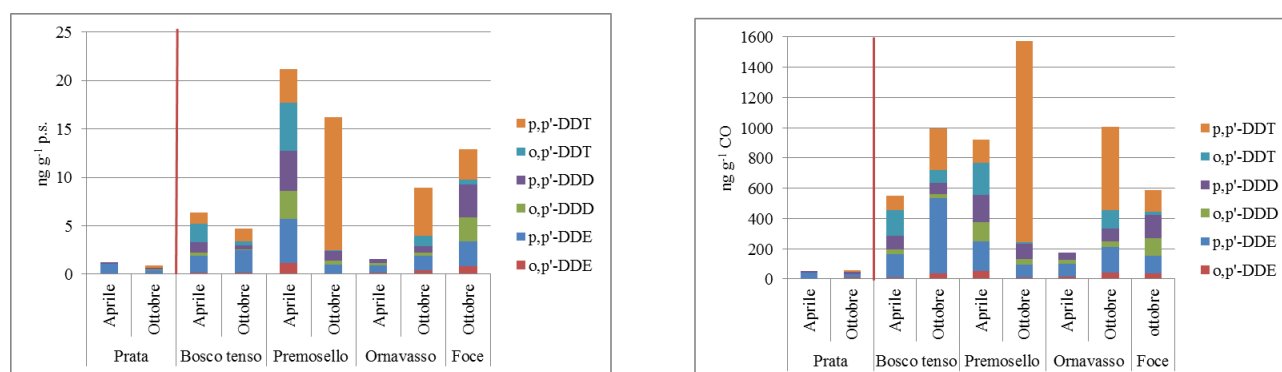


Fig. 4.1.2. - Concentrazioni di DDx nei sedimenti delle stazioni del Fiume Toce considerate ad aprile ed ottobre 2014 (espresse in ng g^{-1} p.s e in ng g^{-1} CO).

La linea rossa separa la stazione a monte da quelle a valle del sito produttivo.

La stazione di Prata, posta a monte del sito industriale di Pieve Vergonte, è quella caratterizzata dalle concentrazioni inferiori di DDx (0,80-1,26 ng g^{-1} p.s.). La prima stazione di valle, Bosco Tenso, è caratterizzata da una concentrazione media pari a 5 ng g^{-1} p.s., circa cinque volte superiore rispetto a quella di monte. La concentrazione massima si osserva a Premosello con una media di 18 ng g^{-1} p.s., diciotto volte maggiore del valore misurato a monte; le stazioni successive si collocano come intermedie tra le concentrazioni di Bosco Tenso e di Premosello. Nei campioni a valle dell'impianto compare una significativa presenza del composto parentale p,p'-DDT che raggiunge nel campione di ottobre 2014 di Premosello l'80% del DDx totale.

Esistono differenze tra le due stagioni considerate, senza la possibilità di individuare un chiaro trend sugli andamenti delle concentrazioni. I dati normalizzati sul contenuto organico dei sedimenti (figura 4.1.2.) non modificano l'andamento, ma evidenziano ancora più chiaramente le differenze tra stazioni a monte e quelle a valle dello stabilimento.

Rispetto alle indagini condotte nel 2013 (CIP AIS, 2014) le concentrazioni misurate nel 2014 sono in linea con quelle dello scorso anno con l'eccezione di Premosello che mostra valori nel 2014 circa doppi rispetto al 2013.

Misura delle concentrazioni di elementi in traccia (Hg, As e Cu) nei sedimenti

Laura Marziali, Federica Rosignoli, Antonina Drago, Simona Pascariello, CNR-IRSA, Brugherio (MB)

L'indagine ha riguardato gli stessi campioni utilizzati per l'analisi dei contaminanti organici. Inoltre, sono stati indagati anche altri due siti aggiuntivi: Domo e Mergozzo (Tab. 4.1.2). Domo, situato circa a 5 km a monte di Prata, è stato considerato il "bianco" per l'analisi del bioaccumulo nel benthos, per l'indagine ecologica sulle comunità macrobentoniche e per la contaminazione nei sedimenti: indagini preliminari (CIPAIS, 2014) hanno infatti evidenziato che in questo sito le concentrazioni di mercurio sono in linea con il valore di fondo del bacino ($0,044 \pm 0,026$, Vignati e Guilizzoni, 2011), mentre Prata mostra un arricchimento. Mergozzo, situato circa 3 km a valle di Ornavasso, è stato aggiunto per avere un numero maggiore di punti di prelievo a valle del sito industriale: è un sito idoneo anche per il campionamento di benthos indigeno, in quanto presenta un'ampia area deposizionale.

Tab. 4.1.2. Coordinate geografiche delle stazioni di Domo e Mergozzo sul Fiume Toce

Stazione	Latitudine N	Longitudine E
Domo	46° 1' 53" N	8° 9' 49" E
Mergozzo	45° 34' 28" N	8° 15' 21" E

Le analisi del sedimento, dopo liofilizzazione e setacciatura, sono state condotte in modo analogo a quanto riportato per i sedimenti dei tributari (cap. 6). In questo caso, il recupero sui materiali certificati è risultato compreso tra l'81% e il 106%.

I risultati delle analisi dei sedimenti sono riportati nei grafici seguenti. La figura 4.1.3 mostra le concentrazioni di Hg nei siti indagati in aprile e ottobre 2014. Si nota che i valori registrati ad aprile sono generalmente più alti rispetto a quelli di ottobre, ad eccezione delle stazioni di Domo e Ornavasso, dove le concentrazioni nelle due stagioni sono sostanzialmente paragonabili. I valori sono superiori al livello di fondo stimato per il bacino ($0,044 \pm 0,026$ mg Hg kg⁻¹ p.s., Vignati e Guilizzoni, 2011) in tutti i siti, ad eccezione di Domo e di Bosco Tenso in ottobre. In generale, emerge un trend di contaminazione crescente da monte verso valle, con picchi a Premosello e Mergozzo in aprile. Il picco di Premosello supera il valore di cb-TEC (*consensus based-Threshold Effect Concentration*, MacDonald et al., 2000), pari a 0,18 mg Hg kg⁻¹ p.s., ossia la soglia al di sotto della quale non sono attesi effetti avversi sugli organismi bentonici. Il valore registrato a Foce è in linea con quelli delle precedenti campagne CIPAIS (2013).

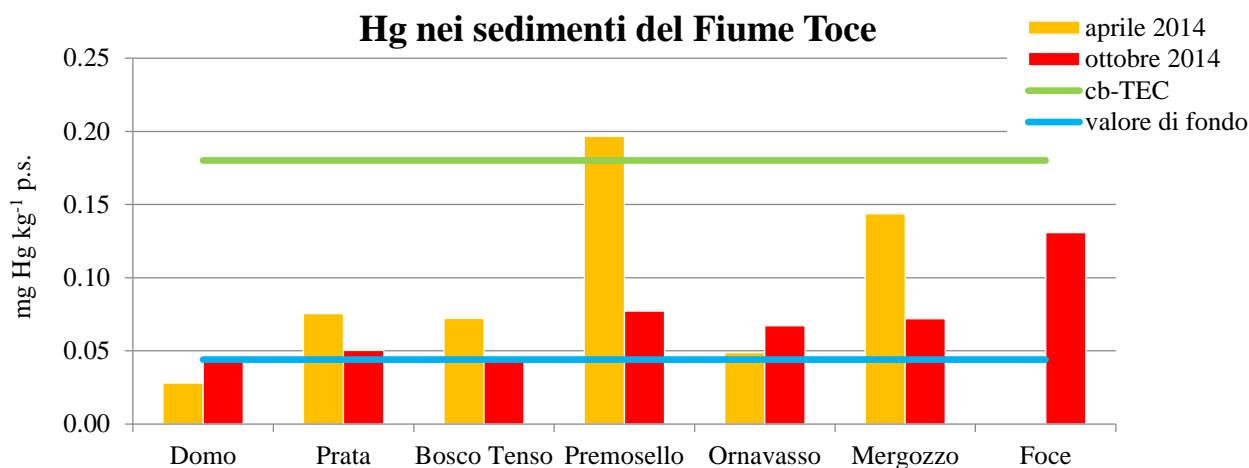


Fig. 4.1.3 - Concentrazioni di Hg nei sedimenti delle varie stazioni del Fiume Toce ad aprile ed ottobre 2014. Le stazioni sono ordinate da monte verso valle. La linea blu rappresenta il valore di cb-TEC (*consensus based-Threshold Effect Concentration*, MacDonald et al., 2000), pari a 0,18 mg Hg kg⁻¹ p.s.. La linea verde rappresenta il valore di fondo per il Hg stimato da Vignati e Guilizzoni (2011), pari a 0,044 ± 0,026 mg Hg kg⁻¹ p.s..

Per quanto riguarda l'arsenico, i valori sono riportati in figura 4.1.4. In questo caso le concentrazioni di ottobre sono superiori a quelle di aprile in tutti i siti. Sono comunque in linea con il valore di fondo stimato per il bacino (Vignati e Guilizzoni, 2011). Tale valore, sebbene imputabile ad una contaminazione di origine naturale, è simile al cb-PEC determinato da MacDonald et al. (2000).

Nel caso del Toce, infatti, gli elevati valori di arsenico possono essere messi in relazione alla natura geologica delle rocce del bacino, che risultano molto ricche di As (CIPAIS, 2013). Si nota un incremento dei valori dopo la stazione di Prata: questo potrebbe essere in parte attribuibile ad una contaminazione residua legata alla pratica di arrostitimento delle arsenopiriti per la produzione di acido solforico utilizzata nel sito industriale di Pieve Vergonte (CIPAIS, 2009); tuttavia, va anche tenuto in considerazione l'apporto di acque e particolato ricchi di As da parte del Fiume Anza, che sfocia immediatamente a monte del sito industriale. Lungo questo tributario, infatti, sono a tutt'oggi presenti sorgenti arsenicali, come meglio illustrato nel paragrafo relativo ai sedimenti di lago (cap. 5). Il valore registrato a Foce è in linea con quelli delle precedenti campagne CIPAIS (2013).

Per quanto riguarda le concentrazioni di Cu, esse risultano simili nelle due stagioni di campionamento (Fig. 4.1.5). Inoltre, non si nota un gradiente monte-valle: i valori sono paragonabili in tutte le stazioni, ad eccezione di Foce, in cui risultano circa il doppio. Tutti i valori sono comunque inferiori o in linea con il livello di fondo stimato per il bacino (Vignati e Guilizzoni, 2011). Le concentrazioni superano il cb-TEC (MacDonald et al, 2000), ma sono nettamente inferiori rispetto ai livelli considerati pericolosi per la fauna bentonica (149 mg Cu kg⁻¹ p.s., ossia il cb-PEC secondo MacDonald et al., 2000). Il valore registrato a Foce è in linea con quelli delle precedenti campagne CIPAIS (2013).

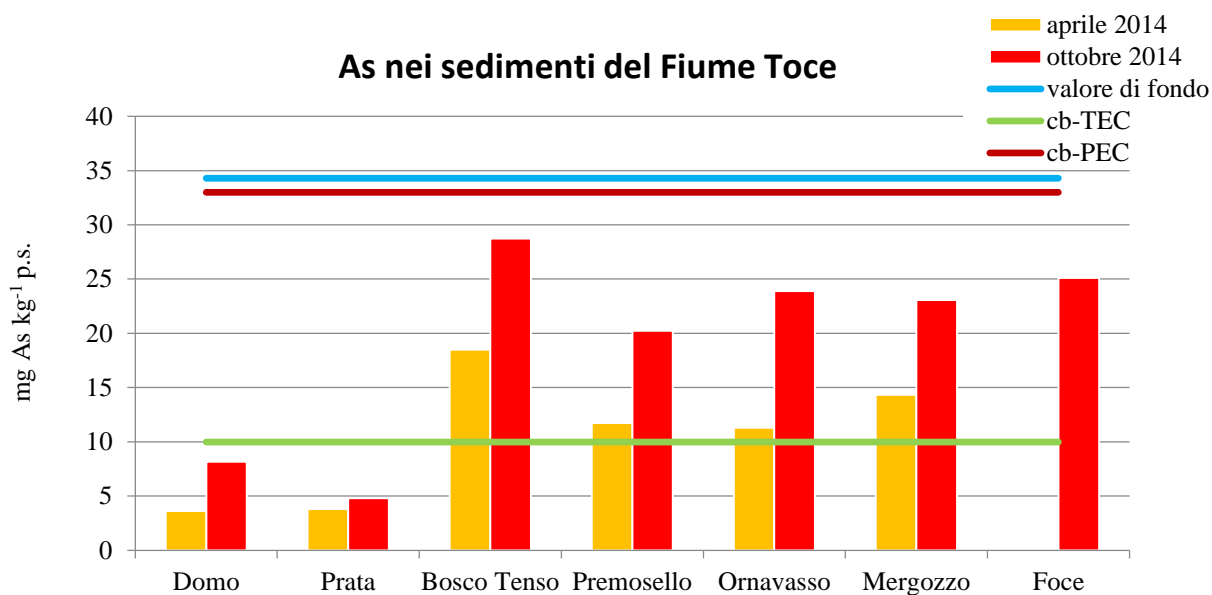


Fig. 4.1.4 - Concentrazioni di As nei sedimenti delle varie stazioni del Fiume Toce ad aprile ed ottobre 2014. Le stazioni sono ordinate da monte verso valle. La linea blu rappresenta il valore di cb-TEC (*consensus based-Threshold Effect Concentration*, MacDonald et al., 2000), pari a 9,79 mg As kg⁻¹ p.s.. La linea marrone rappresenta il valore di cb-PEC (*consensus based-Probable Effect Concentration*, MacDonald et al., 2000), pari a 33,0 mg As kg⁻¹ p.s.. La linea verde rappresenta il valore di fondo per l'As stimato da Vignati e Guilizzoni (2011), pari a 34,3 ± 3,0 mg As kg⁻¹ p.s..

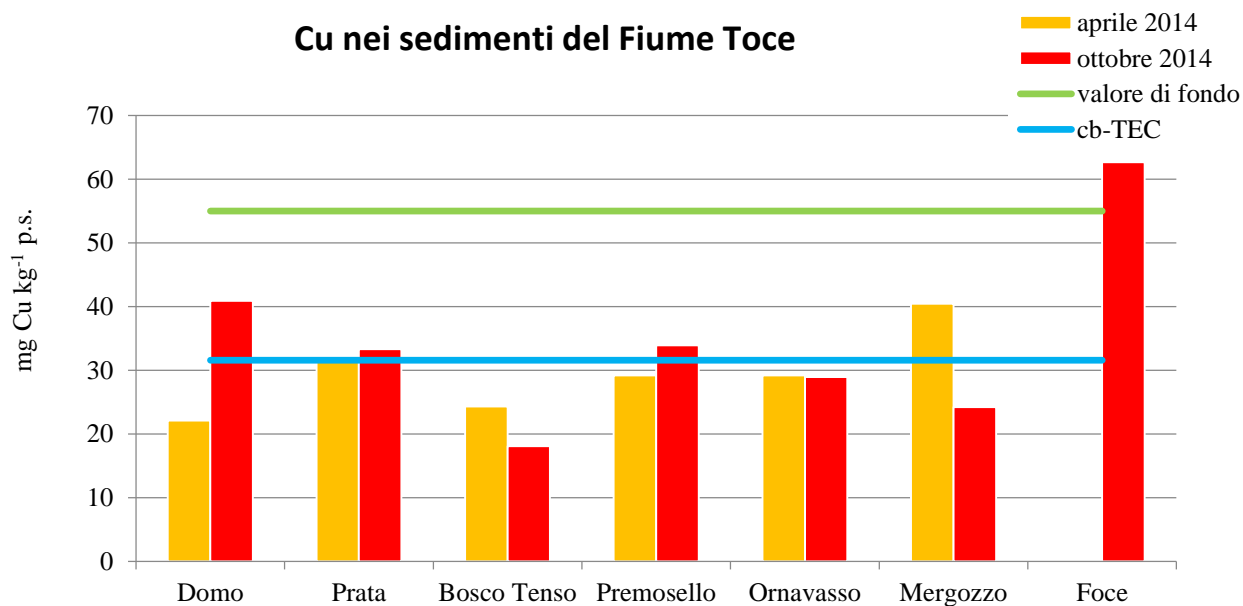


Fig. 4.1.5 - Concentrazioni di Cu nei sedimenti delle varie stazioni del Fiume Toce ad aprile ed ottobre 2014. Le stazioni sono ordinate da monte verso valle. La linea blu rappresenta il valore di cb-TEC (*consensus based-Threshold Effect Concentration*, MacDonald et al., 2000), pari a 31,6 mg Cu kg⁻¹ p.s.. La linea verde rappresenta il valore di fondo per il Cu stimato da Vignati e Guilizzoni (2011), pari a 55,0 ± 1,7 mg Cu kg⁻¹ p.s..

4.2. INDAGINI SUL MACROBENTHOS INDIGENO DEL FIUME TOCE

Campionamento del macrobenthos indigeno del Fiume Toce

Laura Marziali, Antonina Drago, Federica Rosignoli, Simona Pascariello, Francesca Pisanello, Claudio Roscioli, CNR-IRSA, Brugherio (MB);

Paola Emma Botta, Elisabetta Benigni, Lucrezia D'Arnese, ARPA Piemonte, Dipartimento del Verbano Cusio Ossola, Omegna (VB).

In ogni sito sono stati utilizzati due protocolli diversi per il campionamento dei macroinvertebrati bentonici, uno volto all'analisi della struttura della comunità macrobentonica presente nel tratto di fiume in esame e uno all'analisi del bioaccumulo di contaminanti.

Analisi della struttura della comunità: metodo multihabitat proporzionale

La comunità è stata campionata in aprile, luglio e ottobre 2014. A causa delle forti piogge non è invece stato possibile condurre il campionamento invernale. Si è quindi deciso di utilizzare i dati raccolti durante una precedente campagna di campionamento, effettuata dal CNR-IRSA a novembre 2011 negli stessi siti.

Il campionamento è stato condotto utilizzando un metodo di tipo multihabitat proporzionale per fiumi e torrenti guadabili (Buffagni e Erba, 2007). Tale approccio, sviluppato per soddisfare i requisiti della Direttiva europea sulle acque (WFD, 2000/60/EC), è attualmente utilizzato in Italia per la valutazione dello stato ecologico dei corsi d'acqua secondo il D.M. 260/2010.

Il metodo, di tipo quantitativo, si basa sul campionamento degli habitat più rappresentativi del tratto fluviale selezionato, in relazione alla loro presenza percentuale. Ogni campione è costituito da un numero definito di unità di campionamento o repliche, visto le dimensioni dell'unità di campionamento, in numero di 10. La prima fase dell'applicazione del metodo prevede l'indagine visiva della presenza degli habitat nel sito di campionamento, che avviene a due diverse scale spaziali:

- riconoscimento della sequenza *riffle/pool* (scala di mesohabitat);
- riconoscimento e quantificazione delle percentuali di copertura dei vari tipi di microhabitat, dei quali nove sono minerali e otto biotici (scala di microhabitat).

La sequenza *riffle/pool* si riconosce grazie al fatto che essa è costituita da due tratti fluviali contigui che presentano caratteristiche diverse di velocità di corrente, turbolenza, profondità, granulometria del substrato e carattere deposizionale/erosionale. Nello specifico, il tratto di *pool* (o area deposizionale) presenta minor velocità di corrente, minore turbolenza e substrato a granulometria più fine rispetto a quella di *riffle*; il tratto di *riffle* (o area erosionale) presenta una minor profondità e una velocità di corrente e turbolenza più elevate rispetto alla *pool*. Il riconoscimento avviene attraverso l'osservazione del fiume nel sito in esame lungo il suo asse longitudinale.

All'interno delle aree di *pool* e di *riffle*, viene determinata mediante indagine visiva la presenza di diversi tipi di microhabitat, in termini di percentuale di copertura. Questa valutazione determina, in modo proporzionale, il numero di repliche da campionare in ogni tipo di microhabitat; così facendo, la distribuzione finale delle unità di campionamento rappresenterà la struttura complessiva del sito analizzato.

I microhabitat minerali vengono classificati in base alla dimensione del substrato che li costituisce; tra essi vengono inclusi anche substrati artificiali, ossia manufatti di origine antropica (ad es. alveo cementificato). I microhabitat biotici sono distinti in base alla natura della sostanza organica presente, ovvero alghe, macrofite sommerse, frammenti vegetali, etc. (Buffagni e Erba, 2007).

Il campionamento del macrobenthos è stato effettuato utilizzando una rete surber con telaio di 32x32 cm e con rete a maglia da 300 µm. La superficie totale campionata è stata di 1 m² nella *riffle* (10 repliche) e di 1 m² nella *pool* (10 repliche). Ogni replica è stata raccolta posizionando l'imboccatura della rete di cattura controcorrente immediatamente a valle del punto di

campionamento e smuovendo il substrato fino a risospendere gli organismi macrobentonici e a veicolarli all'interno della rete (Fig. 4.2.1).

I campioni così raccolti sono stati conservati in alcool al 70% all'interno di barattoli di polietilene, opportunamente etichettati. In laboratorio, gli organismi sono stati separati dal sedimento e identificati mediante stereomicroscopio a livello di famiglia/genere utilizzando apposite chiavi dicotomiche (Sansoni, 1988; Campaioli, et al., 1994). Al momento del campionamento sono stati misurati la temperatura dell'acqua, la conducibilità elettrica, il pH e la percentuale di ossigeno disciolto tramite sonda multiparametrica.

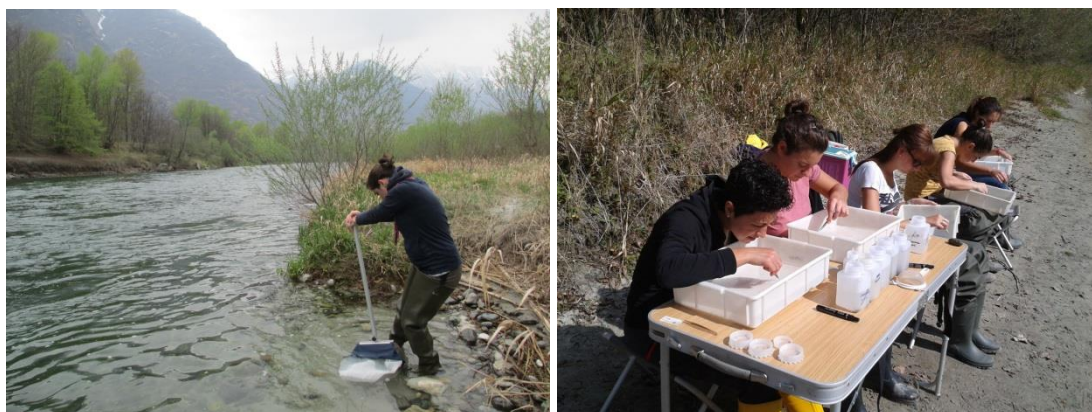


Fig. 4.2.1 Diverse fasi del campionamento: prelievo di macroinvertebrati con rete surber (a sinistra); smistamento di macroinvertebrati in campo (a destra).

Analisi del bioaccumulo: metodo qualitativo

Il campionamento degli organismi macrobentonici per l'analisi del bioaccumulo è stato effettuato mediante un metodo di tipo qualitativo in aprile e ottobre 2014, allo scopo di raccogliere biomassa sufficiente all'analisi chimica. Gli organismi sono stati campionati nelle aree deposizionali mediante retini immanicati e sono stati smistati direttamente in campo. In particolare, gli organismi sono stati separati nei vari taxa mediante indagine visiva e lasciati spurgare in acqua del fiume per 6 ore (Fig. 4.2.1). I taxa idonei per l'analisi del mercurio sono stati scelti per la loro abbondanza e per l'appartenenza a gruppi tassonomici dalle caratteristiche ecologiche diverse, e quindi potenzialmente esposti in modo diverso ai contaminanti. Una volta in laboratorio, i campioni di macroinvertebrati sono stati asciugati e puliti da eventuali residui di detrito. Per una determinazione tassonomica più accurata, alcuni esemplari sono stati conservati separatamente in alcool 70% e successivamente identificati mediante stereomicroscopio a livello di gruppo di specie/specie mediante opportune chiavi dicotomiche (Belfiore, 1983; Rivosecchi, 1984; Sansoni, 1988; Campaioli, et al., 1994). I restanti individui sono stati posti in navicelle di polietilene, pesati e congelati a -18°C . In seguito i campioni sono stati sottoposti a liofilizzazione a basse temperature e sotto vuoto spinto per circa 72 ore e pesati. I campioni sono stati, quindi, omogeneizzati mediante micromulino a biglie (Retsch, MM2000) e conservati in barattoli di vetro scuro in essiccatore, fino al momento dell'analisi.

Analisi della struttura di comunità a macroinvertebrati del Fiume Toce

Laura Marziali, Antonina Drago, Federica Rosignoli, Simona Pascariello, CNR-IRSA, Brugherio (MB)

Calcolo dello STAR_ICMi

I dati di comunità sono stati analizzati calcolando lo STAR_ICMi, indice multimetrico composto dalle sei metriche riportate in tabella 4.2.1, che descrivono la tolleranza (ASPT), l'abbondanza ($\text{Log}_{10}(\text{Sel_EPTD}+1)$ e 1-GOLD), la ricchezza (numero totale di Famiglie e numero di Famiglie di EPT) e la diversità della comunità (indice di diversità di Shannon-Wiener) (Buffagni e Erba, 2007). Questo indice è attualmente utilizzato per la valutazione dello stato ecologico dei corsi d'acqua italiani (D.M. 260/2010). L'indice è stato calcolato mediante il software MacrOper.ICM.

Tabella 4.2.1. Metriche che compongono lo STAR_ICMi e peso loro attribuito nel calcolo dell'indice. Da Buffagni e Erba (2007).

Tipo di informazione	Tipo di metrica	Metrica	Descrizione e taxa considerati	Peso
Tolleranza	Indice	ASPT	Intera comunità (livello di Famiglia)	0.333
Abbondanza/ Habitat	Abbondanza	$\text{Log}_{10}(\text{Sel_EPTD} + 1)$	Log_{10} (somma delle abbondanze di Heptageniidae, Ephemeridae, Leptophlebiidae, Brachycentridae, Goeridae, Polycentropodidae, Limnephilidae, Odontoceridae, Dolichopodidae, Stratyomidae, Dixidae, Empididae, Athericidae e Nemouridae +1)	0.266
	Abbondanza	1-GOLD	1 - (abbondanza relativa di Gastropoda, Oligochaeta e Diptera)	0.067
Ricchezza /Diversità	Numero taxa	Numero totale di Famiglie	Somma di tutte le famiglie presenti nel sito	0.167
	Numero taxa	Numero di Famiglie di EPT	Somma delle famiglie di Ephemeroptera, Plecoptera e Trichoptera	0.083
	Indice Diversità	Indice di diversità di Shannon-Wiener	$D_{S-w} = -\sum_{i=1}^s \left(\frac{n_i}{A}\right) \cdot \ln\left(\frac{n_i}{A}\right)$ (sull'intera comunità)	0.083

I confronti tra i siti a monte e quelli a valle e tra zone di *pool* e di *riffle* sono stati effettuati mediante test ANOVA (*ANalysis Of VAriance*) ad una via, seguito da test di Bonferroni. Prima dell'analisi, la normalità dei dati è stata testata mediante il test di Kolmogorov-Smirnov e l'omogeneità delle varianze è stata verificata mediante test di Levene.

Calcolo dello SPEAR_{pesticide}

Recentemente sono stati messi a punto indici specifici per la contaminazione da sostanze microinquinanti, come lo SPEAR *index* (Liess e Von Der Ohe, 2005), che ha lo scopo di misurare la risposta delle comunità di invertebrati acquatici alla presenza di pesticidi (in questo caso, il DDT). A questo scopo, i taxa sono stati classificati in base alla loro vulnerabilità ai pesticidi come "specie a rischio" (SPEAR) e "specie non a rischio" (SPenotAR). Questo indice, diversamente dallo STAR_ICMi, raggruppa i taxa sulla base dei loro *biological and ecological traits* (Usseglio-Polatera et al., 2000), ossia le strategie morfologiche, fisiologiche e comportamentali che permettono ai taxa di resistere a specifiche pressioni (come, ad esempio, la presenza di microinquinanti). Questo approccio risulta perciò *stressor-specifico*, ed è particolarmente efficace nei casi di multistress per determinare l'influenza dei singoli fattori di pressione sulla struttura di comunità. Nel caso dello SPEAR_{pesticide} *index*, specifico per valutare gli effetti dei pesticidi, i *traits* utilizzati sono: la sensibilità fisiologica ai pesticidi (valutata sulla base di test ecotossicologici), il tempo di generazione (i taxa polivoltini hanno maggiore probabilità di superare eventi di contaminazione), la capacità di

migrazione (i taxa più mobili riescono a ricolonizzare più velocemente i tratti fluviali interessati da eventi di contaminazione) e la presenza di uno stadio acquatico durante il periodo di massima esposizione al pesticida (gli stadi immaturi sono più sensibili alla presenza di pesticidi) (Liess e Von Der Ohe, 2005). Lo $SPEAR_{pesticide\ index}$ è calcolato come l'abbondanza relativa dei taxa vulnerabili (SPEAR) ai pesticidi, secondo la formula:

$$SPEAR_{pesticides} = \frac{\sum_{i=1}^n \log(x_i + 1)y}{\sum_{i=1}^n \log(x_i + 1)}$$

dove n è il numero di taxa, x_i è l'abbondanza del taxon i e y è 1 se il taxon i è classificato come SPEAR, altrimenti è 0.

L'indice è stato calcolato mediante l'utilizzo del software *SPEAR Calculator*, disponibile al sito <http://www.systemecology.eu/spear/>. Il livello tassonomico considerato è stata la famiglia.

I confronti tra i siti a monte e quelli a valle e tra zone di *pool* e di *riffle* sono stati effettuati mediante test ANOVA (*ANalysis Of VAriance*) ad una via, seguito da test di Bonferroni. Prima dell'analisi, la normalità dei dati è stata testata mediante il test di Kolmogorov-Smirnov e l'omogeneità delle varianze è stata verificata mediante test di Levene. Sono state poi testate le correlazioni di Pearson tra $SPEAR_{pesticide}$ e STAR_ICMi, concentrazioni di DDT nei sedimenti, valori di Hg nei sedimenti, carbonio organico e frazione fine nei sedimenti.

Stima della sensibilità al Hg

Un altro approccio utile per determinare la risposta delle comunità alla presenza di sostanze microinquinanti è quello di valutare la sensibilità fisiologica dei taxa a specifici contaminanti. Malaj et al. (2012) hanno rielaborato questo approccio e hanno classificato le specie di macroinvertebrati secondo la loro sensibilità fisiologica ai metalli in traccia, tra cui il mercurio, raccogliendo tutti i dati ecotossicologici disponibili relativi a saggi acuti condotti in laboratorio. La sensibilità a ciascun metallo ($S_{i(spe)}$) è stata calcolata secondo la formula:

$$S_{i(spe)} = \frac{\log LC50_{i(spe)} - \hat{\mu}_i}{\hat{\sigma}_i}$$

dove LC50 è il valore della tossicità per la specie presa in esame (spe), μ è la media e σ è la deviazione standard per ogni metallo (i). I valori di $S_{i(spe)}$ sono stati calcolati, sulla base della disponibilità di dati ecotossicologici, per le singole specie. Il valore $S_{i(spe)}$ rappresenta pertanto i valori di sensibilità fisiologica e se è negativo indica una maggiore sensibilità, se è positivo la sensibilità è minore (o la tolleranza è maggiore). Tale parametro può essere utilizzato come un *trait* che può spiegare la presenza di alterazioni nella struttura di comunità come effetto determinato dalla presenza di specifici metalli in traccia, tra cui il mercurio.

Nella tabella seguente sono riportati i taxa indicatori presenti nella comunità a macroinvertebrati del Fiume Toce, con i rispettivi valori di sensibilità fisiologica al mercurio secondo Malaj et al. (2012) (Tab. 4.2.2).

Tab. 4.2.2. Valori di sensibilità al mercurio (S_{Hg}) per i taxa indicatori presenti nel Fiume Toce (Malaj et al., 2012). I valori negativi indicano taxa più sensibili, i valori positivi indicano taxa meno sensibili.

Taxon	S_{Hg}
<i>Ephemerella</i>	1,39
<i>Proclonon</i>	-0,79
<i>Rhithrogena</i>	0,69
Hydropsychidae	1,39
Rhyacophilidae	1,87
Chironomidae	1
Ceratopogonidae	0,26
<i>Echinogammarus</i>	-0,01
<i>Dinocras</i>	1,39
<i>Perla</i>	1,39
Lymnaeidae	0,31
<i>Physa</i>	-0,26
<i>Lumbricidae</i>	-0,28
Corixidae	-0,1

Per attribuire un punteggio di tolleranza al mercurio delle comunità sono stati calcolati il valore di S_{Hg} medio, massimo e minimo per la zona di *pool* e per la zona di *riffle* di ogni sito in ogni stagione di campionamento. Il confronto del numero dei taxa a sensibilità nota e del punteggio medio di S_{Hg} media tra i siti a monte e quelli a valle e tra zone di *pool* e di *riffle* sono stati effettuati mediante test ANOVA (*ANalysis Of VAriance*) ad una via, seguito da test di Bonferroni. Prima dell'analisi, la normalità dei dati è stata testata mediante il test di Kolmogorov-Smirnov e l'omogeneità delle varianze è stata verificata mediante test di Levene.

Analisi multivariata

Per valutare l'influenza delle variabili naturali e delle variabili antropiche sulla struttura di comunità sono state effettuate una CCA (*Canonical Correspondence Analysis*) e una pCCA (*Partial Canonical Correspondence Analysis*). La prima è una tecnica multivariata che estrae i principali gradienti tra combinazioni di variabili in due set di dati (variabili biologiche e variabili ambientali), allo scopo di analizzare le relazioni tra le comunità di macroinvertebrati e le variabili ambientali (ter Braak & Verdonschot, 1995). La seconda è stata utilizzata per determinare l'importanza delle variabili antropiche nel determinare la composizione delle comunità, una volta rimossa l'influenza dei fattori naturali. Per la CCA sono state utilizzate 51 variabili biologiche (taxa) e 22 variabili ambientali (numero di microhabitat, dimensione del substrato, presenza di CPOM - *coarse particulate organic matter*, ossia sostanza organica particolata grossolana -, presenza di macrofite, profondità, tipo di flusso, frazione di granulometria fine, carbonio organico, temperatura, conducibilità, pH, ossigeno disciolto, alcalinità, NH_4 , NO_3 e DDT, Hg, As, Pb, Ni, Cu, Cd nei sedimenti); nella pCCA sono state incluse 51 variabili biologiche e 18 variabili ambientali, delle quali 15 naturali (numero di microhabitat, dimensione del substrato, CPOM, presenza di macrofite, profondità, tipo di flusso, frazione di granulometria fine, carbonio organico, temperatura, conducibilità, pH, ossigeno disciolto, alcalinità, NH_4 , NO_3 : covariate) e 3 antropiche (Hg, As e DDT nei sedimenti: variabili target). Le variabili sono state trasformate in \log_{10} prima dell'analisi.

Risultati dell'analisi della struttura di comunità

Calcolo dello STAR_ICMi

Con i dati raccolti sulla comunità macrobentonica del Fiume Toce è stato possibile calcolare le sei metriche (numero totale di Famiglie, numero di famiglie EPT, 1-GOLD, indice di diversità di Shannon-Wiener, $\text{Log}_{10}(\text{Sel_EPTD}+1)$, ASPT), necessarie per determinare l'indice STAR_ICMi (Tab. 4.2.3).

In generale la comunità macrobentonica è apparsa ben diversificata in tutti i siti presi in esame; in particolar modo, nei tratti di *riffle* il numero totale di famiglie è risultato maggiore rispetto ai tratti di *pool*. La stazione di Ornavasso campionata ad ottobre 2014 conta il più elevato numero totale di famiglie (22), mentre il tratto di *pool* di Premosello di luglio 2014 conta quello più basso (in totale 4 famiglie). Anche in termini di numero totale di famiglie EPT (Efemerotteri, Tricotteri e Plecotteri), considerati taxa sensibili alle alterazioni ambientali, le zone di *riffle* sono generalmente più ricche delle *pool*. Il valore maggiore in questo caso è quello corrispondente a Ornavasso di ottobre (11); i tratti di *pool* di Prata di novembre e Premosello di luglio mostrano invece il valore più basso riscontrato per questa metrica (1).

Il calcolo dell'indice di Shannon-Wiener ha messo in evidenza che il tratto di *riffle* di Prata di aprile possiede una diversità di comunità maggiore in confronto con gli altri siti (2,11), seguito dal tratto di *riffle* di Mergozzo di luglio (2,02). Il valore più basso corrisponde al tratto di *pool* di Mergozzo di luglio (0,26).

La metrica 1-GOLD dà indicazioni sull'abbondanza relativa degli organismi meno tolleranti all'inquinamento (ossia tutti eccetto Gasteropodi, Oligocheti e Ditteri). I dati ottenuti dal calcolo di questa metrica mettono in evidenza che il valore più alto (0,966) appartiene al tratto di *riffle* di Bosco Tenso di novembre 2011, quello più basso (0,041) invece corrisponde al tratto di *pool* di Mergozzo di luglio. La metrica $\text{Log}_{10}(\text{Sel_EPTD}+1)$ quantifica l'abbondanza assoluta delle famiglie con maggiore sensibilità all'inquinamento: il valore più alto corrisponde al tratto di *riffle* di Domo di ottobre (2,971), mentre il valore più basso (0) corrisponde ai tratti di *pool* di Prata, campionati a luglio e a ottobre, e di Premosello, campionato a luglio.

L'indice ASPT si basa sull'assegnazione alle famiglie di un punteggio che va da 1, per le famiglie di macroinvertebrati più tolleranti all'inquinamento, a 10 per le famiglie più sensibili: il valore per ogni tratto considerato corrisponde al valore medio dei punteggi attribuiti alle famiglie presenti. Il valore più basso si osserva per il tratto di *pool* del sito di Prata di novembre (4,75), mentre quello più alto per la stazione di Prata, nel tratto di *riffle* di ottobre (7,176).

L'indice ASPT si basa sull'assegnazione alle famiglie di un punteggio che va da 1, per le famiglie di macroinvertebrati più tolleranti all'inquinamento, a 10 per le famiglie più sensibili: il valore per ogni tratto considerato corrisponde al valore medio dei punteggi attribuiti alle famiglie presenti. Il valore più basso si osserva per il tratto di *pool* del sito di Prata di novembre (4,75), mentre quello più alto per la stazione di Prata, nel tratto di *riffle* di ottobre (7,176).

Generalmente si osserva che l'indice STAR_ICMi è più alto nei tratti di *riffle* (media 0,85) rispetto a quelli di *pool* (media 0,64). Il valore più alto si riscontra per Domo di ottobre nel tratto di *riffle* (0,991), mentre quello più basso corrisponde alla *pool* di Premosello di luglio (0,346).

Dal confronto tra i valori di STAR_ICMi delle stazioni di monte e quelle di valle, non sono risultate differenze statisticamente significative ($p < 0,05$, test ANOVA). Anche considerando separatamente le zone di *pool* e quelle di *riffle* non emergono differenze tra siti a monte e a valle del sito industriale.

Tabella 4.2.3. Valori delle metriche dello STAR_ICMi e dello SPEAR_{pesticide} per tutti i siti nelle diverse stagioni di campionamento del macrobenthos nel Fiume Toce (novembre 2011, aprile, luglio e ottobre 2014).

sito	campagn a	Pool/ Riffle	ASPT	N. totale famiglie	N. famiglie EPT	1-GOLD	Indice di Shannon	Log (Sel_EPT D+1)	STAR_ ICMi	SPEAR <i>pesticide</i>
Domo	nov-11	P	6,400	11	5	0,309	1,62	1,690	0,691	53,39
Domo	apr-14	P	6,909	14	7	0,782	1,53	1,940	0,829	67,89
Domo	lug-14	P	6,000	14	6	0,442	1,94	1,114	0,663	54,86
Domo	ott-14	P	6,571	16	8	0,267	1,05	1,000	0,66	54,70
Domo	nov-11	R	6,667	13	6	0,464	1,83	1,940	0,807	48,90
Domo	apr-14	R	6,750	15	7	0,805	1,91	2,391	0,918	63,49
Domo	lug-14	R	6,818	13	7	0,753	1,88	1,740	0,832	73,73
Domo	ott-14	R	6,600	18	9	0,719	1,66	2,971	0,991	70,60
Prata	nov-11	P	4,750	14	1	0,054	1,04	0,699	0,423	4,47
Prata	apr-14	P	5,750	16	6	0,253	1,48	1,041	0,614	36,41
Prata	lug-14	P	5,125	9	2	0,439	1,00	0,000	0,381	24,75
Prata	ott-14	P	5,875	9	3	0,345	1,07	0,000	0,432	23,28
Prata	nov-11	R	5,500	13	4	0,821	1,04	1,176	0,626	31,00
Prata	apr-14	R	6,929	18	8	0,856	2,10	2,318	0,972	63,40
Prata	lug-14	R	6,467	16	8	0,299	1,04	1,544	0,745	59,09
Prata	ott-14	R	7,176	18	10	0,561	1,74	1,301	0,858	62,03
Bosco Tenso	nov-11	P	5,727	11	5	0,806	1,81	1,69	0,703	38,83
Bosco Tenso	apr-14	P	6,400	12	5	0,674	1,61	1,964	0,762	54,10
Bosco Tenso	lug-14	P	6,333	13	6	0,737	1,85	2,111	0,804	68,99
Bosco Tenso	ott-14	P	6,563	19	8	0,287	1,19	1,415	0,733	56,75
Bosco Tenso	nov-11	R	6,125	9	4	0,966	1,38	2,410	0,786	70,61
Bosco Tenso	apr-14	R	6,455	12	6	0,882	1,62	2,729	0,889	66,43
Bosco Tenso	lug-14	R	6,571	16	8	0,694	1,86	1,69	0,840	69,56
Bosco Tenso	ott-14	R	6,286	15	7	0,78	1,77	2,428	0,882	73,90
Premosello	nov-11	P	6,273	11	5	0,241	1,23	1,176	0,606	38,84
Premosello	apr-14	P	6,286	8	4	0,218	0,77	0,954	0,531	49,21
Premosello	lug-14	P	5,750	4	1	0,130	0,95	0,000	0,346	13,18
Premosello	ott-14	P	6,000	15	6	0,117	0,73	1,000	0,572	50,75
Premosello	nov-11	R	6,091	11	6	0,868	1,53	2,628	0,840	64,15
Premosello	apr-14	R	6,091	13	6	0,920	1,78	2,782	0,890	64,58
Premosello	lug-14	R	6,625	9	3	0,314	1,88	0,699	0,606	56,09
Premosello	ott-14	R	6,278	18	9	0,679	1,61	2,346	0,901	63,02
Ornavasso	nov-11	P	6,100	10	4	0,285	0,92	1,176	0,570	39,43
Ornavasso	apr-14	P	6,000	12	5	0,401	1,33	1,602	0,659	52,16
Ornavasso	lug-14	P	6,286	15	7	0,572	1,79	1,415	0,733	54,22
Ornavasso	ott-14	P	6,524	22	11	0,677	1,71	2,554	0,952	67,40
Ornavasso	nov-11	R	6,222	19	10	0,965	1,54	2,684	0,969	67,89
Ornavasso	lug-14	R	7,000	15	8	0,921	1,65	2,111	0,911	73,04
Mergozzo	nov-11	P	5,769	13	5	0,732	1,33	1,756	0,698	50,81
Mergozzo	apr-14	P	6,000	13	5	0,310	1,18	1,690	0,659	41,21
Mergozzo	lug-14	P	5,429	7	3	0,041	0,26	0,301	0,351	20,75
Mergozzo	ott-14	P	7,063	19	10	0,831	1,43	2,188	0,924	72,92
Mergozzo	nov-11	R	6,333	15	8	0,935	1,69	2,228	0,882	71,70
Mergozzo	apr-14	R	6,600	17	9	0,892	1,74	2,182	0,920	70,64
Mergozzo	lug-14	R	7,00	13	8	0,760	2,02	1,653	0,851	77,19
Mergozzo	ott-14	R	6,846	13	8	0,679	1,71	1,591	0,812	70,81

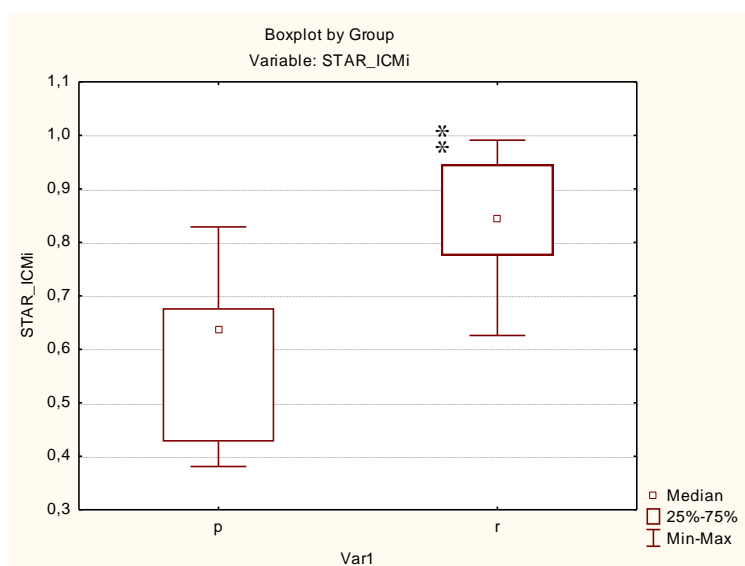


Fig. 4.2.2 Grafico box & whiskers che mostra i valori di STAR_ICMi delle stazioni di monte (Domo, Prata) nelle zone di *pool* rispetto alle zone di *riffle*. Le differenze sono significative (ANOVA *one-way*, ** $p < 0,01$).

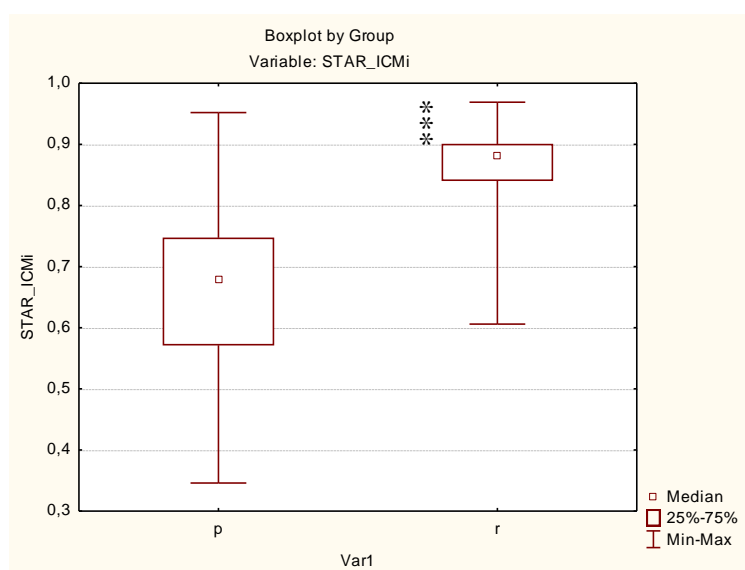


Fig. 4.2.3. Grafico box & whiskers che mostra i valori di STAR_ICMi delle stazioni di valle (Bosco Tenso, Premosello, Ornavasso, Mergozzo) tratti nelle zone di *pool* rispetto alle zone di *riffle*. Le differenze sono significative (ANOVA *one-way*, *** $p < 0,001$).

Considerando invece solo le stazioni a monte (Fig. 4.2.2) o solo quelle a valle (Fig. 4.2.3) dell'impianto industriale, il test ANOVA ha mostrato differenze significative tra le zone di *pool* e quelle di *riffle*.

I valori di STAR_ICMi non risultano correlati con le concentrazioni di DDT e di Hg nei sedimenti, con il carbonio organico e con la frazione fine dei sedimenti (correlazione di Pearson, $p > 0,05$).

Calcolo dello $SPEAR_{pesticide}$

Il valore dell'indice $SPEAR_{pesticide}$ (Tab. 4.2.3) è risultato in media 54,81 ed è generalmente più alto per le zone di *riffle* che per quelle di *pool*. Il valore più basso (4,47) corrisponde alla *pool* di Prata di novembre, mentre quello più alto (77,19) alla *riffle* di Mergozzo di luglio.

Non sono risultate differenze statisticamente significative tra i siti né tra le stazioni di monte e quelle di valle ($p > 0,05$, test ANOVA). Considerando, invece, le zone di *pool* e di *riffle* per i siti di monte e quelli di valle, il test ANOVA ha mostrato delle differenze significative (Figg.4.2.4 e 4.2.5).

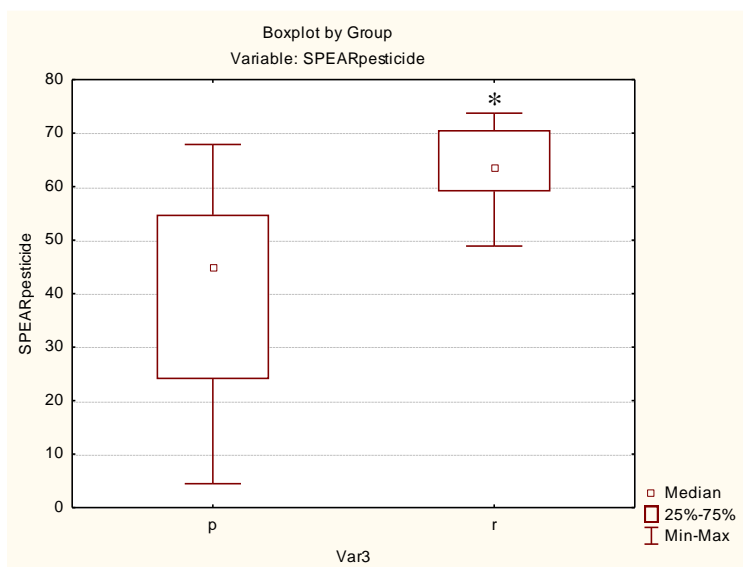


Fig. 4.2.4. Grafico box & whiskers che mostra i valori di $SPEAR_{pesticide}$ delle stazioni di monte (Domo, Prata) nelle zone di *pool* rispetto a quelle di *riffle*. Le differenze sono significative (ANOVA *one-way*, $*p < 0,05$)

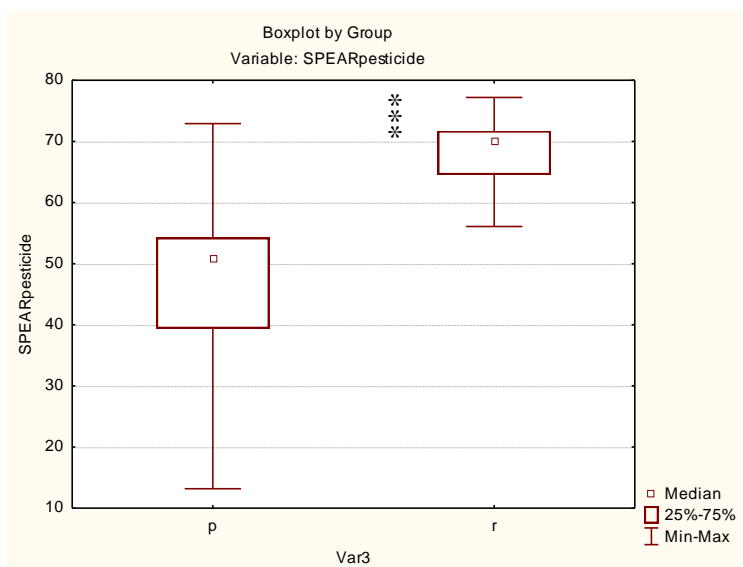


Fig. 4.2.5 Grafico box & whiskers che mostra i valori di $SPEAR_{pesticide}$ delle stazioni di valle (Bosco Tenso, Premosello, Ornavasso, Mergozzo) nelle zone di *pool* rispetto a quelle di *riffle*. Le differenze sono significative (ANOVA *one-way*, $***p < 0,001$)

I valori di $SPEAR_{pesticide}$ non risultano correlati con le concentrazioni di DDT e di Hg nei sedimenti, con il carbonio organico e con la frazione fine dei sedimenti (correlazione di Pearson, $p > 0,05$). Risultano invece correlati con i valori dello STAR_ICMi (correlazione di Pearson, $r = 0,89$, $p < 0,05$).

Stima della sensibilità al mercurio (S_{Hg})

Per ottenere una stima della sensibilità al mercurio dei macroinvertebrati bentonici, per le zone di *pool* e *riffle* di ogni sito sono stati contati i taxa per i quali Malaj et al. (2012) hanno quantificato tale sensibilità. Per ogni sito sono state quindi calcolate la sensibilità media, massima e minima. Nella tabella 4.2.4 sono presenti i risultati ottenuti.

I valori medi (S_H media) non sono mai risultati negativi e sono compresi tra 0,30 (corrispondente alla *pool* di Prata di ottobre) e 1,20 (corrispondente alla *pool* di Domo di novembre). Il valore di S_{Hg} massimo è stato riscontrato nella zona di *pool* di Prata a ottobre.

Il test ANOVA non ha evidenziato differenze statisticamente significative tra i siti di monte e quelli di valle per quanto riguarda il numero di taxa a sensibilità nota e la S_{Hg} media. Confrontando poi le zone di *pool* e di *riffle*, esse sono risultate significativamente diverse per quanto riguarda i valori di sensibilità media ($p < 0,05$, test ANOVA, Fig. 4.2.6).

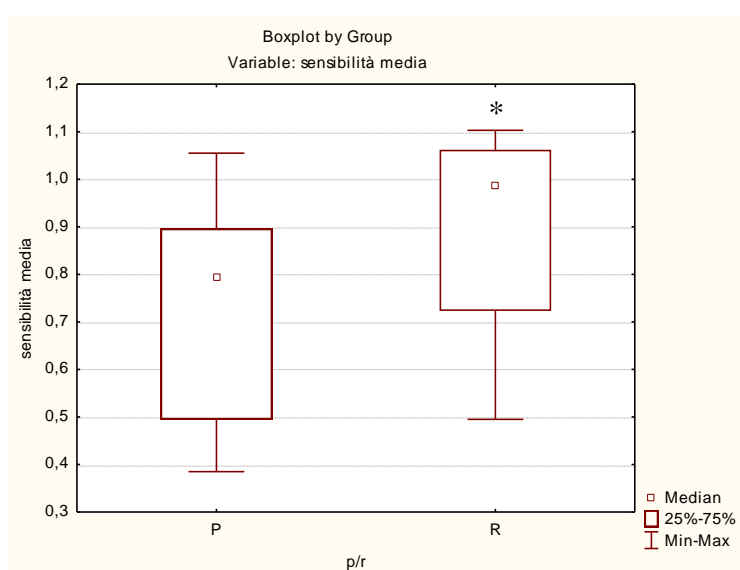


Fig. 4.2.6. Grafico box & whiskers che mostra i valori di S_{Hg} media tratti nelle zone di *pool* rispetto a quelle di *riffle*. Le differenze sono significative (ANOVA *one-way*, $*p < 0,05$).

Non sono state riscontrate correlazioni con le concentrazioni di DDT e di Hg nei sedimenti, con il carbonio organico e con la frazione fine dei sedimenti (correlazione di Pearson, $p > 0,05$). La S_{Hg} media risulta parzialmente correlata a allo $STAR_ICMi$ e allo $SPEAR_{pesticide}$ (correlazione di Pearson, rispettivamente $r=0,49$ e $r=0,53$, $p < 0,05$).

Tabella 4.2.4. Numero di taxa a S_{Hg} nota e valori di S_{Hg} media, massima e minima per le zone di *pool* (p) e di *riffle* (r) per ciascun sito in tutte le stagioni di campionamento. I valori negativi di S_{Hg} indicano taxa più sensibili, i valori positivi indicano taxa meno sensibili.

sito	campagna	pool/riffle	taxa a S_{Hg} nota	S_{Hg} media	S_{Hg} massima	S_{Hg} minima
Domo	nov-11	p	2	1,19	1	1,39
Domo	apr-14	p	5	0,76	-0,01	1,87
Domo	lug-14	p	4	1,13	0,26	1,87
Domo	ott-14	p	6	0,78	-0,28	1,87
Prata	nov-11	p	3	0,42	-0,01	1
Prata	apr-14	p	3	0,42	-0,01	1
Prata	lug-14	p	5	0,83	-0,1	1,87
Prata	ott-14	p	5	0,30	-0,79	1,39
Bosco Tenso	nov-11	p	4	0,89	-0,01	1,87
Bosco Tenso	apr-14	p	2	0,49	-0,01	1
Bosco Tenso	lug-14	p	5	0,90	-0,01	1,87
Bosco Tenso	ott-14	p	7	0,90	-0,1	1,87
Premosello	nov-11	p	4	0,77	-0,01	1,39
Premosello	apr-14	p	2	0,49	-0,01	1
Premosello	lug-14	p	3	0,79	-0,01	1,39
Premosello	ott-14	p	6	0,87	-0,01	1,39
Ornavasso	nov-11	p	4	0,94	-0,01	1,39
Ornavasso	apr-14	p	5	0,67	-0,01	1,39
Ornavasso	lug-14	p	6	0,38	-0,28	1,39
Ornavasso	ott-14	p	8	0,80	-0,26	1,87
Mergozzo	nov-11	p	6	0,97	-0,01	1,39
Mergozzo	apr-14	p	3	0,42	-0,01	1
Mergozzo	lug-14	p	2	0,49	-0,01	1
Mergozzo	ott-14	p	6	1,05	-0,01	1,87
Domo	nov-11	r	5	0,89	-0,01	1,39
Domo	apr-14	r	6	0,87	-0,01	1,87
Domo	lug-14	r	6	1,1	0,26	1,87
Domo	ott-14	r	8	0,80	-0,28	1,87
Prata	nov-11	r	2	0,49	-0,01	1
Prata	apr-14	r	5	0,90	-0,01	1,87
Prata	lug-14	r	7	0,73	-0,1	1,87
Prata	ott-14	r	5	0,99	-0,01	1,87
Bosco Tenso	nov-11	r	2	0,49	-0,01	1
Bosco Tenso	apr-14	r	3	0,56	-0,01	1
Bosco Tenso	lug-14	r	6	0,72	-0,01	1,39
Bosco Tenso	ott-14	r	5	0,99	-0,01	1,87
Premosello	nov-11	r	5	0,99	-0,01	1,87
Premosello	apr-14	r	4	0,89	-0,01	1,87
Premosello	lug-14	r	5	0,67	-0,01	1,39
Premosello	ott-14	r	8	1,00	-0,01	1,87
Ornavasso	nov-11	r	7	1,10	-0,01	1,87
Ornavasso	lug-14	r	4	1,06	-0,01	1,87
Mergozzo	nov-11	r	7	1,10	-0,01	1,87
Mergozzo	apr-14	r	5	0,99	-0,01	1,87
Mergozzo	lug-14	r	5	0,99	-0,01	1,87
Mergozzo	ott-14	r	7	1,10	-0,01	1,87

Analisi multivariata

La CCA ha permesso di mettere in evidenza la distribuzione delle specie e dei siti di campionamento in relazione alle variabili ambientali. Gli assi derivanti dall'analisi hanno permesso di individuare tre gradienti principali lungo i quali si dispongono le specie e i siti. Gli assi 1 (15,63% della varianza totale) e 2 (12,95% della varianza totale) evidenziano un gradiente monte-valle, mentre l'asse 3 (11,97% della varianza totale) individua il gradiente della contaminazione antropica da mercurio.

Nella figura 4.2.7, la stazione di Domo è posta nel secondo quadrante e, considerando l'asse 1, risulta correlata a variabili ambientali quali NH₄, NO₃, Ni, alcalinità e CPOM. Risulta invece contrapposta a As, DDT, O₂ e temperatura, variabili che si trovano nel quarto quadrante. Considerando poi l'asse 2, Domo appare correlata con un tipo di flusso più turbolento e un substrato a granulometria più grossolana. Le stazioni di Bosco Tenso, Premosello, Ornavasso e Mergozzo sono in correlazione con temperature più elevate, valori più elevati di ossigeno disciolto (O₂), substrati più ricchi in frazione fine, profondità maggiore e presenza di DDT e As nei sedimenti. Per quanto riguarda la distribuzione dei taxa, gli Efemerotteri *Ephemera* e *Ephemerella*, l'Eterottero *Velia* e i Tricotteri Hydropsychidae e Goeridae sembrano essere caratteristici dei siti a valle e correlati a temperature più elevate e alla presenza di substrati più fini. I Plecotteri *Perla* e *Dinocras*, gli Efemerotteri *Rhithrogena* e *Ecdyonurus* e i Tricotteri Rhyacophilidae sono invece correlati a tratti caratterizzati da maggiore dimensione del substrato, flusso più turbolento e temperatura più fredda. Questa distribuzione riflette le preferenze ecologiche dei taxa (Campaioli et al., 1994). Il sito di Domo risulta maggiormente caratterizzato dalla presenza di Tricotteri Limnephilidae, Efemerotteri *Caenis* e Gasteropodi *Ancylus*. La stazione di Prata si trova nel primo quadrante e sembra essere correlata con la presenza di Chironomidae, Tubificidae, Coleotteri Dytiscidae e Ditteri Tabanidae.

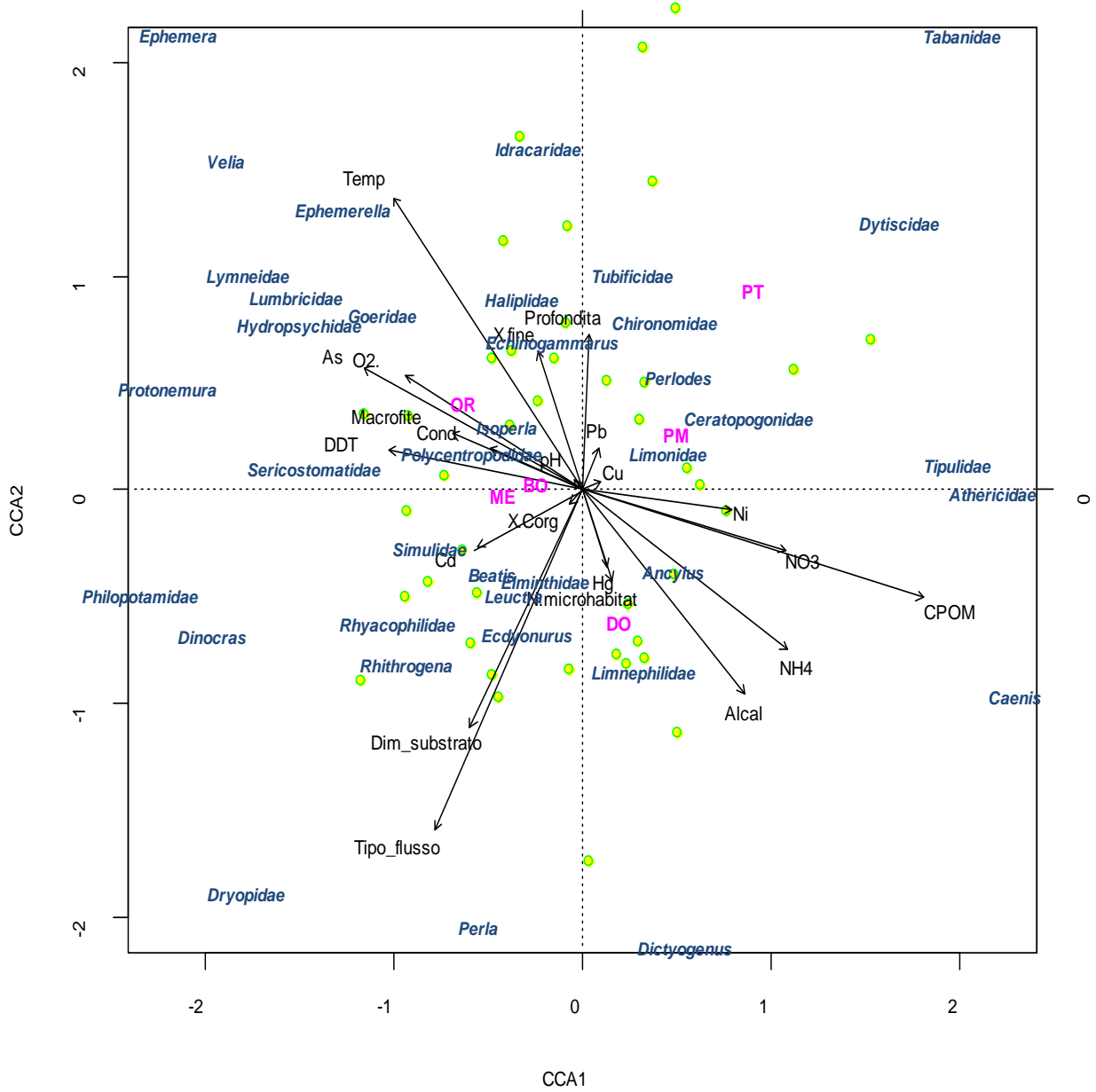


Figura 4.2.7. Risultati della CCA secondo il primo (CCA1) e il secondo asse (CCA2). Il triplot mostra i *factor loadings* dei taxa e delle variabili ambientali e i *factor scores* medi dei siti (DO = Domo, PT = Prata, BO = Bosco Tenso, OR = Ornavasso, PM = Premosello, ME = Mergozzo)

La Figura 4.2.8 mostra la distribuzione dei siti e dei taxa lungo gli assi 1 e 3. L'asse 3 mette in evidenza la contaminazione da Hg nei sedimenti, che risulta correlata alla presenza di Gammaridi *Echinogammarus*, Plecotteri *Perlodes*, Chironomidae, Tubificidae e Coleotteri Haliplidae e non sembra seguire il gradiente monte-valle dato dall'asse 1. Il mercurio risulta più concentrato nelle zone a sedimento più fine e flusso meno turbolento, mentre si contrappone alla percentuale di C organico. Non è relazionata al DDT e all'arsenico, né agli altri metalli in traccia dei sedimenti.

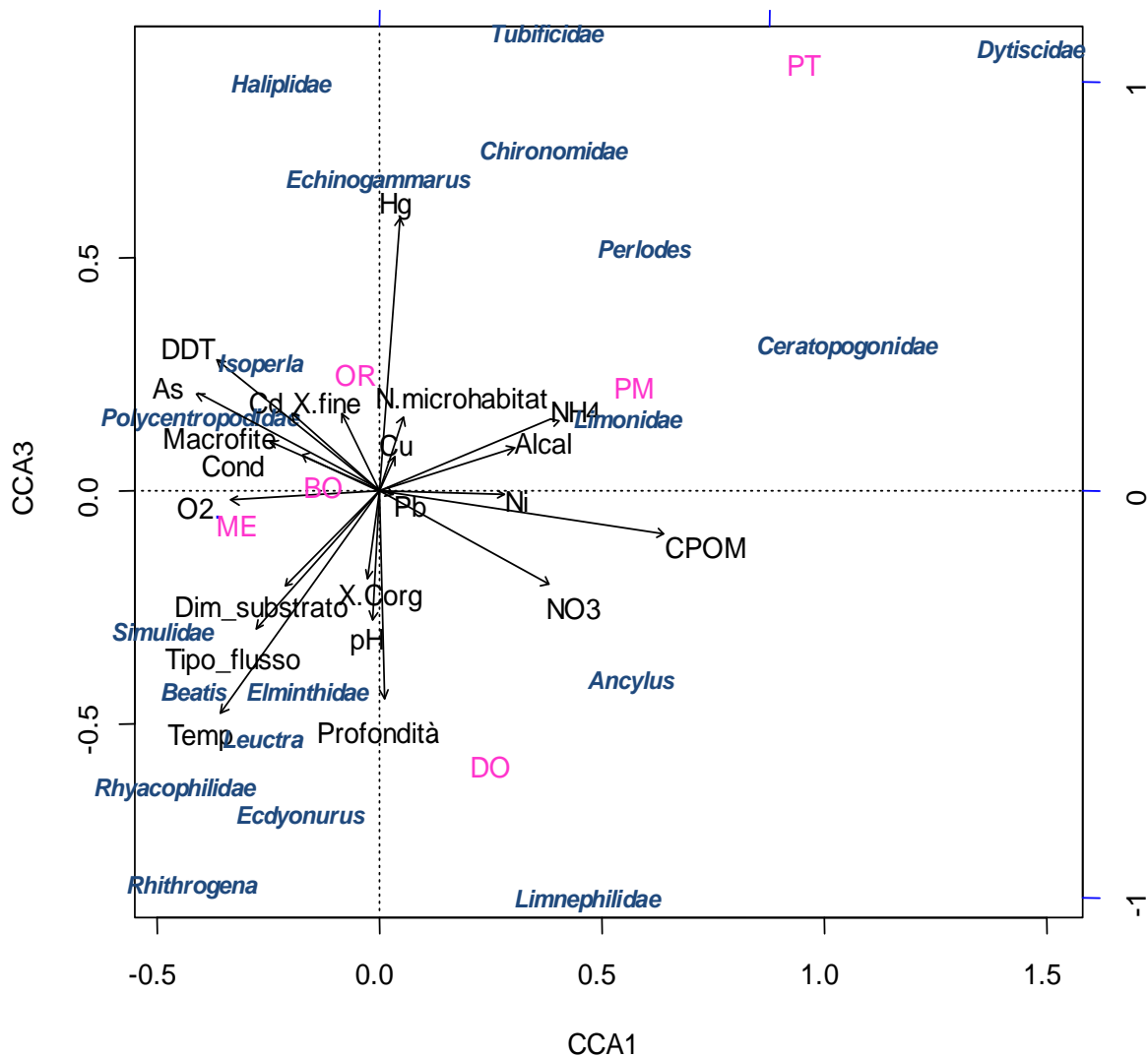


Fig. 4.2.8 Risultati della CCA secondo il primo (CCA1) e il terzo asse (CCA3). Il triplot mostra i *factor loadings* dei taxa e delle variabili ambientali e i *factor scores* medi dei siti (DO = Domo, PT = Prata, BO = Bosco Tenso, OR = Ornavasso, PM = Premosello, ME = Mergozzo)

La *partial* CCA ha permesso di determinare la quota di varianza spiegata dalle variabili antropiche (As, DDT e Hg), una volta rimossa l'influenza delle variabili naturali. I risultati sono riportati in Tab 4.2.5. La quota di varianza spiegata da queste variabili corrisponde al 6% mentre le variabili naturali spiegano il 45%.

Tabella 4.2.5 Risultati della *partial* CCA: quota di varianza spiegata dalle variabili naturali (covariate) e da quelle antropiche (target)

totale	100
variabili naturali	45
variabili antropiche	6
non spiegata	49

L'analisi della comunità macrobentonica nelle sei stazioni ha evidenziato la presenza di comunità a macroinvertebrati ben differenziate, con elevata ricchezza di famiglie, di cui molte sono buoni indicatori di qualità (Efemerotteri, Tricotteri, Plecotteri) (Campaioli et al., 2004). L'assenza di differenze significative tra monte e valle del sito industriale mette in evidenza che la distribuzione dei taxa è soprattutto determinata dai fattori naturali (es. presenza di diversi microhabitat, frazione fine nel sedimento, tipo di flusso), piuttosto che all'impatto dell'inquinamento. Questi risultati sono confermati dai monitoraggi svolti periodicamente dalle Agenzie Regionali per la Protezione dell'Ambiente (ARPA Piemonte), che evidenziano una notevole omogeneità nella qualità biologica del corpo idrico: risulta, infatti, che il Fiume Toce è in stato ecologico elevato dalla sorgente alla foce, come si evince dal calcolo dell'indice STAR_ICMi (dati disponibili al sito <http://webgis.arpa.piemonte.it/flxview/GeoViewerArpa/index.html>). Differenze significative sono state evidenziate tra zone di *pool* e di *riffle*, piuttosto che tra i diversi siti, a conferma del fatto che variabili naturali locali sono più importanti nello strutturare le comunità piuttosto che variabili antropiche. Considerando i diversi indici biotici calcolati, i valori sono risultati superiori per i tratti di *riffle*, che sono più ricchi e caratterizzati dalla presenza di taxa maggiormente sensibili. Queste differenze sono da attribuire soprattutto al fatto che le zone di *pool* sono dominate da un sedimento a granulometria prevalentemente sabbiosa, che rappresenta un microhabitat inospitale per molti macroinvertebrati. Come atteso sulla base dei valori di contaminazione dei sedimenti, che non superano mai i valori di cb-PEC (MacDonald et al., 2000), l'impatto sulle comunità determinato dalla presenza di mercurio o DDT risulta molto limitato.

Questa valutazione è stata confermata utilizzando anche indici *stressor*-specifici, basati su approcci più ecotossicologici che ecologici. Con l'utilizzo dello SPEAR_{pesticide} (Liess e Von der Ohe, 2005), che classifica le specie in base ai *traits* sensibili alla presenza di pesticidi, non è stato possibile riscontrare delle differenze significative tra i siti di monte e quelli di valle; bensì, come per lo STAR_ICMi, è stata evidenziata una distinzione tra le zone di *pool* e di *riffle*, determinata quindi da fattori naturali. Infatti, l'indice SPEAR_{pesticide} non risulta positivamente correlato con la percentuale di sostanza fine, né con il DDT e con il carbonio organico presenti nei sedimenti. E' risultato piuttosto correlato con lo STAR_ICMi.

Un altro approccio è stato quello di valutare la sensibilità al mercurio delle comunità, partendo dai valori di sensibilità fisiologica stimati da Malaj et al. (2012). Generalmente le comunità sembrano essere caratterizzate da una discreta tolleranza al mercurio, in quanto non sono mai stati riscontrati valori medi di sensibilità negativi. Tuttavia, va sottolineato che i taxa indicatori analizzati da Malaj et al. (2012) sono scarsamente presenti nel Fiume Toce, come ad esempio *Proclleon*, *Hydropsychidae*, *Ceratopogonidae*, *Lumbricidae*, *Physa*, *Lymnaeidae* e *Corixidae*, e pertanto non sono realmente rappresentativi delle comunità analizzate. I valori confermano comunque i risultati

derivanti dal calcolo dello STAR_ICMi e SPEAR_{pesticide}: differenze significative si riscontrano confrontando le zone di *pool* e di *riffle*, mettendo così in risalto che la struttura delle comunità è determinata primariamente dalle caratteristiche naturali di ciascun sito piuttosto che dalla contaminazione.

Infine, anche l'analisi multivariata, svolta per evidenziare le relazioni tra le comunità macrobentoniche e i fattori ambientali, ha mostrato come la loro struttura sia maggiormente correlata a variabili naturali, quali la granulometria del substrato, il tipo di flusso e la temperatura dell'acqua, piuttosto che a variabili di origine antropica (Hg, DDT e As). Queste ultime spiegano il 6% della varianza totale, un valore poco rilevante rispetto all'influenza dei fattori naturali (45% della varianza totale).

Analisi del bioaccumulo negli organismi bentonici nativi: Hg, As e Cu

Laura Marziali, Antonina Drago, Federica Rosignoli, Simona Pascariello, CNR-IRSA, Brugherio (MB)

Vengono di seguito brevemente descritti i taxa analizzati per il bioaccumulo di microinquinanti nel Toce.

Crostacei Gammaridi

La famiglia dei Gammaridae appartiene all'ordine Amphipoda. I Gammaridi sono privi di carapace, con il corpo compresso; il capo ha occhi sessili e sia antenne che antennule ben sviluppate. Le prime 4 paia di appendici toraciche (delle quali le prime due prensili, dette gnato-podi) sono dirette in avanti, con l'unghia terminale (dattilo) rivolta all'indietro, mentre nelle altre 3 paia si verifica il contrario. Gli ultimi tre segmenti dell'addome costituiscono l'urosoma ed ognuno porta una coppia di uropodi. Il telson può essere più o meno profondamente diviso in due lobi o semplicemente incavato distalmente (Campaioli et al., 1994). Le uova vengono deposte nel marsupio delle femmine, entro il quale avviene la fecondazione e lo sviluppo embrionale. Dall'uovo, dopo 1-3 settimane di incubazione, esce una larva che raggiunge la maturità dopo un certo numero di mute (Sansoni, 1988).

Prediligono corsi d'acqua con velocità di corrente da lenta a veloce e ambienti dal fondo ghiaioso o fangoso. Sono in grado di sopravvivere anche in presenza di discreti carichi inquinanti. Tollerano generalmente livelli d'inquinamento anche elevati e, per esempio, la sensibilità al Hg del genere *Echinogammarus* sp., presente nel Toce, è -0,01 (Malaj et al., 2012). Hanno un regime alimentare spesso misto, prevalentemente vegetariano o detritivoro, ma a volte anche carnivoro (Sansoni, 1988).

Ditteri: famiglie Tipulidae, Tabanidae e Limoniidae

I Ditteri sono insetti olometaboli cosmopoliti; essi costituiscono uno degli ordini maggiori degli insetti e colonizzano, nei diversi stadi del ciclo vitale, quasi tutti gli ambienti. Gli adulti possiedono solo il paio anteriore di ali, membranose, mentre le posteriori sono trasformate in bilancieri atti a stabilizzare il volo (Campaioli et al., 1994).

Le larve dei Ditteri acquatici occupano una vasta gamma di biotopi, da torrenti a forte corrente ad acque stagnanti o ambienti semiterrestri. Ciò è connesso prevalentemente ai meccanismi di respirazione, che può essere esclusivamente acquatica o aerea, oppure mista (Sansoni, 1988). Le larve sono caratterizzate dall'assenza di zampe articolate; possono comunque essere presenti pseudopodi variamente sviluppati, dotati di uncini. Le larve si possono trovare libere nella colonna d'acqua, oppure vivono tra diversi substrati, muovendosi tra gli interstizi di quelli grossolani o scavando in quelli più fini; alcune specie si ancorano saldamente a substrati esposti in forte corrente, molte altre costruiscono reti, foderi e gallerie di seta ed elementi dei sedimenti più fini, fissandoli ai substrati stabili o alle macrofite. Le larve appartengono a tutti i ruoli trofici dei consumatori (erbivori, detritivori, carnivori) e mostrano notevole variabilità nelle modalità di alimentazione (Campaioli et al., 1994).

I Tipulidi hanno un aspetto caratteristico nella forma adulta, con zampe sottili e lunghe ed il corpo stretto ed allungato. Le larve sono cilindriche, vermiformi, prive di appendici locomotorie, spesso di grandi dimensioni (diversi centimetri), con area stigmatica terminale circondata da 6 lobi, generalmente corti e raccordati basalmente a formare una cupola respiratoria. Al di sotto di questa è presente un numero variabile di appendici anali con funzione branchiale, generalmente digitiformi e più lunghe dei lobi. Il capo è piccolo e generalmente infossato nel protorace, dal quale possono sporgere le corte antenne. Le larve e le pupe dei Tipulidi sono detritivore e vivono generalmente

infossate nei sedimenti sabbiosi o limosi (Sansoni, 1988). Le femmine il più delle volte depongono le uova nel fondo asciutto o leggermente umido, diventando acquatiche solo successivamente, quando il terreno viene inondato; esistono anche specie che depongono direttamente nell'acqua (Rivosecchi, 1984). Nel Fiume Toce è stata rinvenuta esclusivamente la specie *Tipula lateralis*, un collettore/tritratore.

I Limonidi adulti, molto simili ai Tipulidi, hanno il corpo esile e allungato, con zampe lunghe e sottili, ali strette e lunghe, addome più o meno sottile e cilindrico nel maschio, cilindrico-fusifforme nella femmina. Le larve si presentano cilindriche, vermiformi, con area stigmatica terminale provvista di un numero di lobi variabile ma sempre inferiore a 6. Questa famiglia, che comprende numerose specie, mostra una discreta variabilità della morfologia larvale: il tegumento può essere trasparente o opaco, liscio o coperto da peluria e può portare cuscinetti ambulacrali, pseudopodi, piccoli tubercoli od esserne privo (Sansoni, 1988). L'apparato boccale presenta qualche differenza tra larve fitofaghe (con mandibole dentate) e larve carnivore (con mandibole falciformi) (Rivosecchi, 1984). Nel Toce è stato rinvenuto esclusivamente il genere *Hexatoma*, prevalentemente predatore, ma anche tritratore.

I Tabanidi hanno adulti ematofagi (tafani). Le femmine depongono le uova da 4 a 7 giorni dopo il primo pasto di sangue e incollano generalmente le uova su piante sporgenti verticalmente sull'acqua. Le uova si mantengono adese tra loro da un secreto delle ghiandole accessorie, sono da 400 a 1000 e schiudono dopo 1-2 settimane, a seconda dell'umidità dell'ambiente. Le larve neonate restano in superficie fino al terzo stadio, in cui si infossano nel sedimento o nel terreno umido. In questo stadio di sviluppo le larve sono attivamente predatrici e attaccano piccoli vermi, molluschi e altre larve di Ditteri (Rivosecchi, 1984). Le larve possiedono un corpo fusiforme provvisto di 6-8 paia di pseudopodi disposti attorno al margine anteriore di ogni segmento addominale. L'ultimo segmento può apparire indistinguibile da quello cefalico, ma porta ventralmente due protuberanze anali contigue e convesse e termina con un sifone respiratorio, generalmente molto corto (Sansoni, 1988). Nel Toce sono stati rinvenuti esemplari appartenenti ai generi *Chrysops* e *Hematopota*, prevalentemente predatori, ma anche collettori.

La sensibilità al Hg dei Ditteri secondo Malaj et al. (2012) varia tra -0,98 e 1,68.

Tricotteri

I Tricotteri sono insetti olometaboli (a metamorfosi completa) con larve e pupe acquatiche (Sansoni, 1988). Le larve, grazie ad una secrezione sericea adesiva, costruiscono astucci cementando granuli di sabbia, pietruzze, frammenti vegetali. Nelle larve prive di astuccio le appendici dell'ultimo segmento addominale (pigopodi) sono piuttosto lunghe e munite di unghie che facilitano la deambulazione e l'ancoraggio al substrato. Nelle larve mobili con astuccio i pigopodi sono invece così corti che le loro unghie, anch'esse corte, appaiono inserite sull'ultimo segmento addominale. Queste, saldamente agganciate alla seta che riveste internamente il fodero larvale, ne facilitano il trascinarsi durante gli spostamenti; allo stesso scopo servono i mammelloni carnosissimi sul primo segmento addominale (assenti nelle larve senza astuccio), che vengono rigonfiati e premuti sulla parete interna dell'astuccio durante la deambulazione. I Tricotteri popolano diversi ambienti d'acqua dolce: alcune specie abitano solo le rocce bagnate da un velo d'acqua; altre abitano elettivamente le sorgenti, altre ancora i laghi, le acque stagnanti e i corsi d'acqua, dai ruscelli montani ai fiumi di pianura. Lo spettro della specializzazione ecologica è assai ricco e differenziato, così come la sensibilità all'inquinamento che però è, in generale, elevata (con S_{Hg} pari a 1,39 secondo Malaj et al., 2012); questi Insetti sono quindi validi indicatori biologici. Il regime alimentare delle larve dei Tricotteri è molto vario (erbivori, detritivori, carnivori). Per quanto riguarda il bioaccumulo sono stati analizzati esemplari di Limnephilidae, che sono prevalentemente tritratore/collettori, e di Rhyacophilidae, che sono tritratore/predatori.

Efemerotteri

Gli Efemerotteri devono il loro nome alla brevità della vita immaginale, che dura da poche ore a, eccezionalmente, qualche settimana (Sansoni, 1988). I primi stadi larvali (neanidi) sono privi delle tracheobranchie, del paracercio e degli astucci alari. Dopo numerose mute viene raggiunto lo stadio di ninfa, riconoscibile per la presenza, oltre che degli astucci alari, delle tracheobranchie addominali e, salvo eccezioni (*Epeorus*, *Acentrella*, alcune specie di *Baetis*), di tre prolungamenti caudali. Le ninfe degli Efemerotteri popolano la maggior parte degli ambienti di acqua dolce, da quelle stagnanti ai torrenti di montagna. Gli Efemerotteri ricoprono i ruoli trofici dei detritivori e degli erbivori; per le modalità di alimentazione possono essere classificati tra i collettori aspiratori (di detrito) o tra i raschiatori (di perifiton) o possono coprire entrambi i ruoli. Alcune specie (soprattutto del genere *Ephemera*) sono occasionalmente carnivore. Gli Efemerotteri, rappresentano una frazione consistente della biomassa dei corsi d'acqua e rivestono una certa importanza nel bilancio energetico complessivo. Le loro ninfe, predate da altri invertebrati acquatici (ad esempio da Odonati e Plecotteri) e dai pesci, costituiscono una delle componenti fondamentali della catena alimentare acquatica. Nel complesso, gli Efemerotteri sono indicatori di buona qualità ambientale; alcune specie dei generi *Baetis*, *Caenis* e *Procladius* tollerano però inquinamenti anche consistenti. Nel lavoro di Malaj et al. (2012), la loro sensibilità al Hg cambia molto a seconda della specie, variando tra -0,79 e 1,39. Per quanto riguarda il bioaccumulo, è stata analizzata la specie *Ecdyonurus venosus*, un collettore/raschiatore.

Bioaccumulo di As, Cu e Hg

Le analisi di As e Cu sono state condotte su aliquote di campioni liofilizzati (100-200 mg p.s.) digerite in crogioli di Teflon® mediante 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 il materiale di riferimento BCR278 *Mussel tissue*, del *Bureau Communautaire de Référence*. Al termine della mineralizzazione, le soluzioni risultanti sono state diluite a 50 mL con acqua ultrapura e analizzate in doppio tramite spettroscopia ad assorbimento atomico con fornetto di grafite (GFAAS). Il contenuto di mercurio è stato determinato in doppio o triplo su aliquote di campioni liofilizzati (30-50 mg p.s.), utilizzando un analizzatore per il mercurio con amalgama d'oro (AMA254, *Automated Mercury Analyzer*, FKV, Bergamo). Il materiale di riferimento impiegato è stato il BCR278. Sono stati considerati accettabili i valori con coefficiente di variazione (C.V.) ≤ 5%. In base ai risultati ottenuti sul materiale di riferimento, il recupero si è attestato tra il 71% e il 104% dei valori certificati per As e Cu, e tra il 103 e il 104% per Hg.

L'analisi non è stata possibile per tutti i taxa in tutti i siti, in quanto non sempre presenti in quantità sufficiente per permettere le analisi. Nei casi di scarsità di materiale, è stata data priorità all'analisi del mercurio, per la quale sono sufficienti quantitativi anche molto piccoli (30 mg p.s.). Va inoltre sottolineato che il gruppo dei Ditteri è risultato eterogeneo dal punto di vista tassonomico tra stagioni, in quanto composto da Tipulidae+Tabanidae in aprile, e a Limoniidae+Tipulidae in ottobre. Anche per quanto riguarda i Tricotteri, in aprile il campione è risultato costituito esclusivamente dai Limnephilidae, mentre in ottobre dai Rhyacophilidae.

Per quanto riguarda l'arsenico (Fig. 4.2.9), i quattro taxa analizzati presentano valori confrontabili tra loro, con un massimo di 9 mg kg⁻¹ p.s. nei Ditteri di Mergozzo ad aprile. Gammaridae ed Heptageniidae presentano valori paragonabili anche tra stagioni, mentre Ditteri e Tricotteri presentano concentrazioni a ottobre significativamente più basse rispetto a quelle di aprile: questo risultato può essere attribuibile al fatto che gli ultimi due taxa sono eterogenei dal punto di vista tassonomico. L'arsenico è, infatti, un microelemento essenziale negli organismi, che può presentare diversi meccanismi di regolazione nei diversi taxa, in relazione anche alla stagionalità e/o allo stadio vitale. Tutti i taxa mostrano un aumento di concentrazioni da monte verso valle, con un arricchimento a partire da Bosco Tenso fino a Mergozzo: questo risultato riflette le concentrazioni nei sedimenti,

che aumentano significativamente dopo l'immissione del torrente Anza e a valle del sito industriale di Pieve Vergonte. Non emergono in ogni caso correlazioni significative tra i valori nei sedimenti e negli organismi ($p > 0,05$).

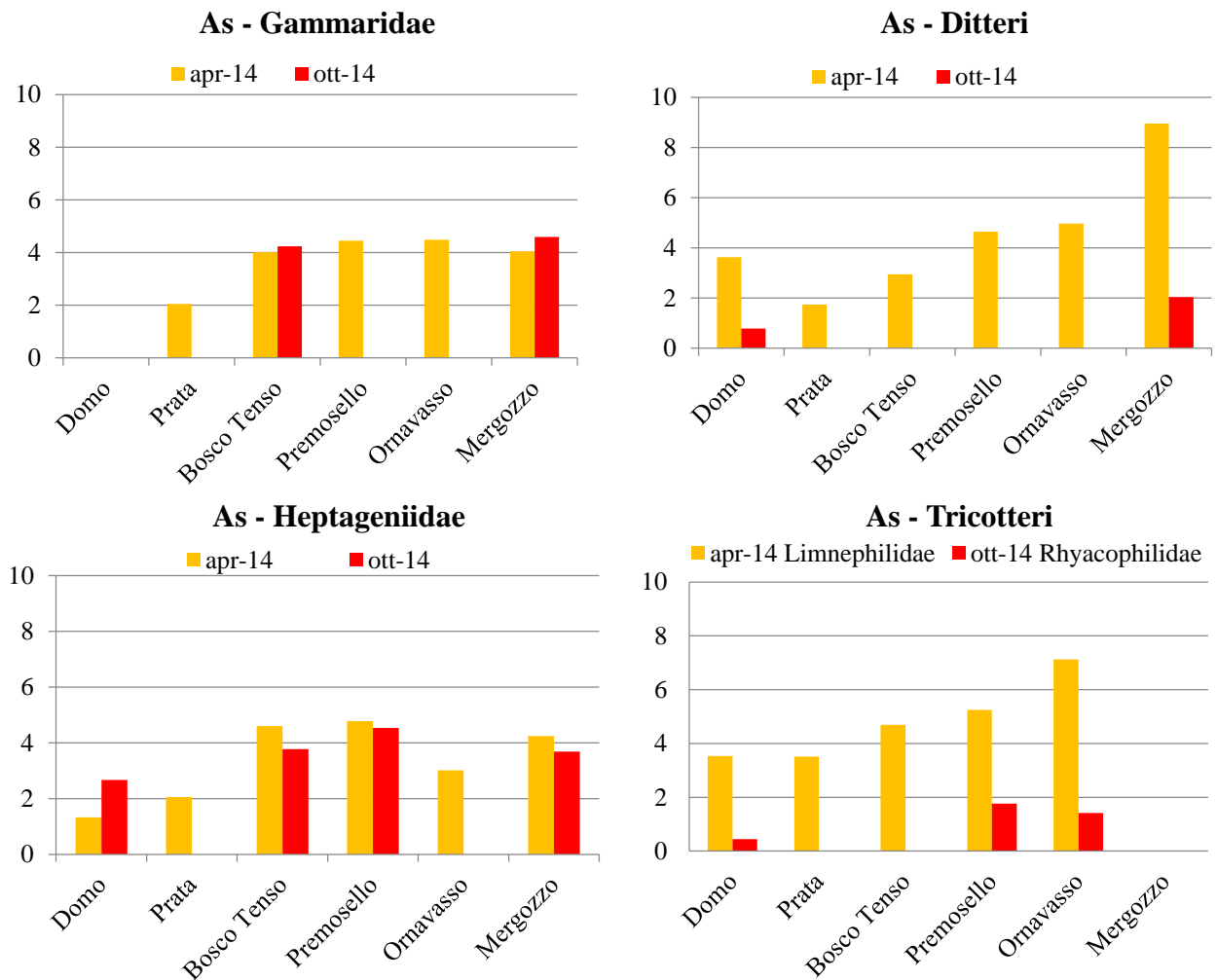


Fig. 4.2.9. Concentrazioni di arsenico (mg Hg kg⁻¹ p.s.) nei campioni di benthos indigeno prelevati in 6 stazioni del Toce ad aprile e ottobre 2014. I siti sono ordinati da monte a valle.

E' stato inoltre calcolato il *Biota-Sediment Accumulation Factor* (BSAF) (Tab. 4.2.6), ossia il rapporto tra la concentrazione del contaminante nell'organismo e nel sedimento. Questo varia da 0,1 a 1, con valori più elevati per aprile, e sostanzialmente paragonabili nei quattro taxa.

Tabella 4.2.6 - Valori di BSAF calcolati per l'arsenico per i diversi taxa di macroinvertebrati del Toce campionati ad aprile e ottobre 2014 in 6 stazioni del Toce.

BSAF per As				
APRILE 2014	Gammaridi	Ditteri	Heptageniidae	Tricotteri Limnephilidae
Domo		1,0	0,4	1,0
Prata	0,5	0,5	0,5	0,9
Bosco Tenso	0,2	0,2	0,2	0,3
Premosello	0,4	0,4	0,4	0,4
Ornavasso	0,4	0,4	0,3	0,6
Mergozzo	0,3	0,6	0,3	
OTTOBRE 2014	Gammaridi	Ditteri	Heptageniidae	Tricotteri Rhyacophilidae
Domo		0,1	0,3	0,1
Prata				
Bosco Tenso	0,1		0,1	
Premosello			0,2	0,1
Ornavasso				0,1
Mergozzo	0,2	0,1	0,2	

Per quanto riguarda il rame, Gammaridi e Heptageniidae mostrano valori significativamente più elevati rispetto a Ditteri e Tricotteri. Anche in questo caso, si tratta di un microelemento essenziale, con meccanismi di regolazione potenzialmente specie-specifici (Goodyear e McNeill, 1999). I valori di ottobre sono risultati inferiori a quelli di aprile per tutti i taxa. Non emerge invece un trend monte-valle, come atteso anche sulla base dei valori riscontrati nei sedimenti, che sono costanti lungo il tratto fluviale esaminato. Le concentrazioni negli organismi non sono significativamente correlate con quelle nei sedimenti ($p > 0,05$). Per quanto riguarda i valori di BSAF, essi variano da 0,3 a 3,4. I valori più elevati si hanno per Ditteri ed Heptageniidi, e in aprile piuttosto che in ottobre.

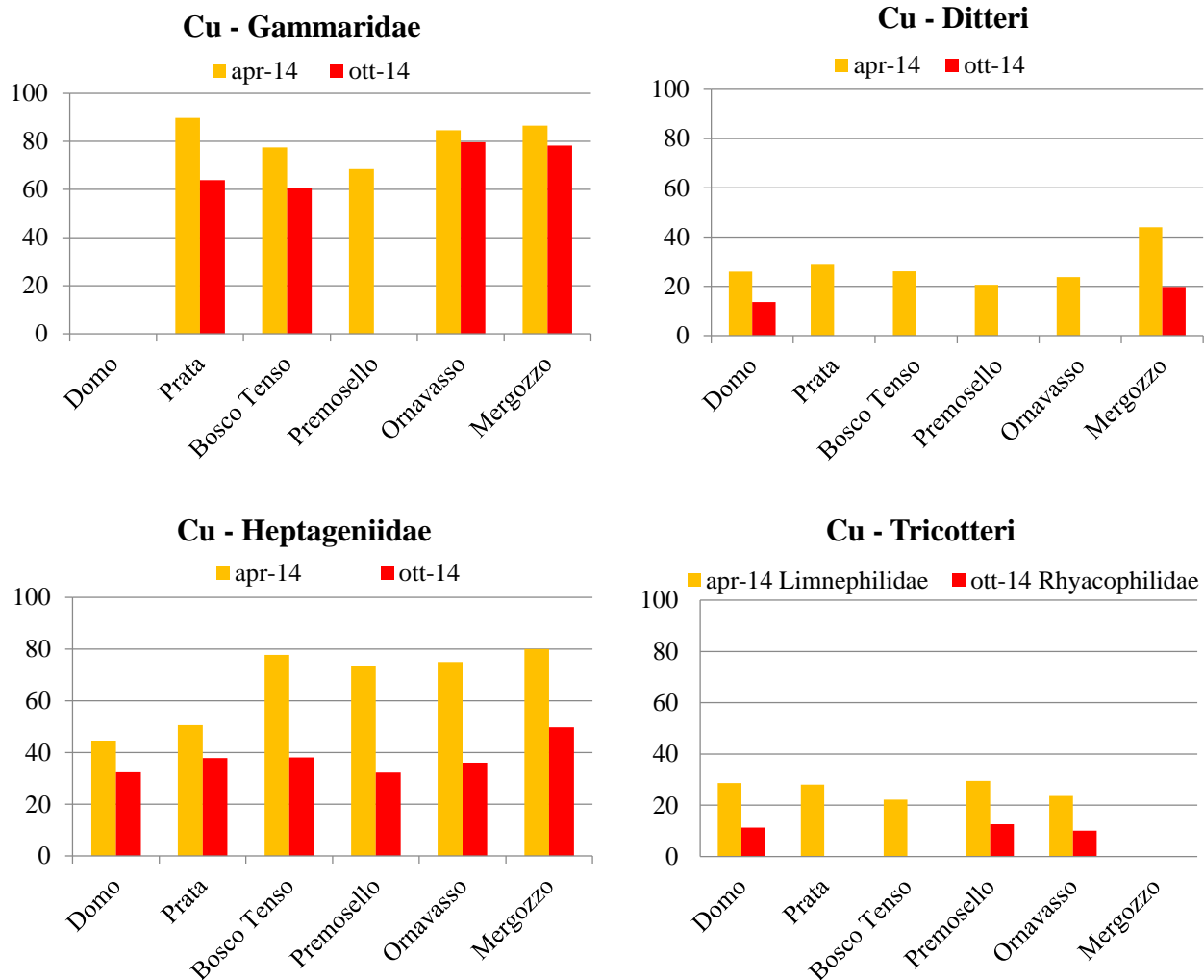


Fig. 4.2.10. Concentrazioni di rame (mg Hg kg⁻¹ p.s.) nei campioni di benthos indigeno prelevati in 6 stazioni del Toce ad aprile e ottobre 2014. I siti sono ordinati da monte a valle.

Tabella 4.2.7 - Valori di BSAF calcolati per il rame per i diversi taxa di macroinvertebrati del Toce campionati ad aprile e ottobre 2014 in 6 stazioni del Toce.

BSAF per Cu				
APRILE 2014	Gammaridi	Ditteri	Heptageniidae	Tricotteri Limnephilidae
Domo	1,2		2,0	1,3
Prata	0,9	2,8	1,6	0,9
Bosco Tenso	1,1	3,2	3,2	0,9
Premosello	0,7	2,3	2,5	1,0
Ornavasso	0,8	2,9	2,6	0,8
Mergozzo	1,1	2,1	2,0	
OTTOBRE 2014	Gammaridi	Ditteri	Heptageniidae	Tricotteri Rhyacophilidae
Domo	0,3		0,8	0,3
Prata		1,9	1,1	
Bosco Tenso		3,4	2,1	
Premosello			1,0	0,4
Ornavasso		2,7	1,2	0,3
Mergozzo	0,8	3,2	2,1	

Per quanto riguarda il mercurio, è stato possibile analizzare un numero maggiore di campioni. I valori nei quattro taxa sono risultati paragonabili, con concentrazioni fino a $0,16 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.s.}$. Anche in questo caso, i valori di ottobre sono leggermente inferiori rispetto a quelli di aprile. I valori registrati nel benthos di Domo sono risultati significativamente inferiori rispetto a quelli degli altri siti, dove si nota un arricchimento da mercurio. In questo caso, si tratta di un elemento non naturalmente presente negli organismi. I valori di Domo, dove le concentrazioni nei sedimenti sono in linea con quelle dei valori di fondo stimati per il bacino, possono essere considerati come livelli di *background* negli organismi in un sito non impattato dalle attività industriali di Pieve Vergonte. Al contrario, il sito di Prata, pur essendo a monte del polo produttivo, risulta contaminato da mercurio, come evidenziato sia dalle concentrazioni nei sedimenti che in quelle negli organismi. Il trend tende poi a crescere verso valle, con valori massimi generalmente a Ornavasso e Mergozzo. Le concentrazioni negli organismi non risultano significativamente correlate con quelle nei sedimenti ($p > 0,05$).

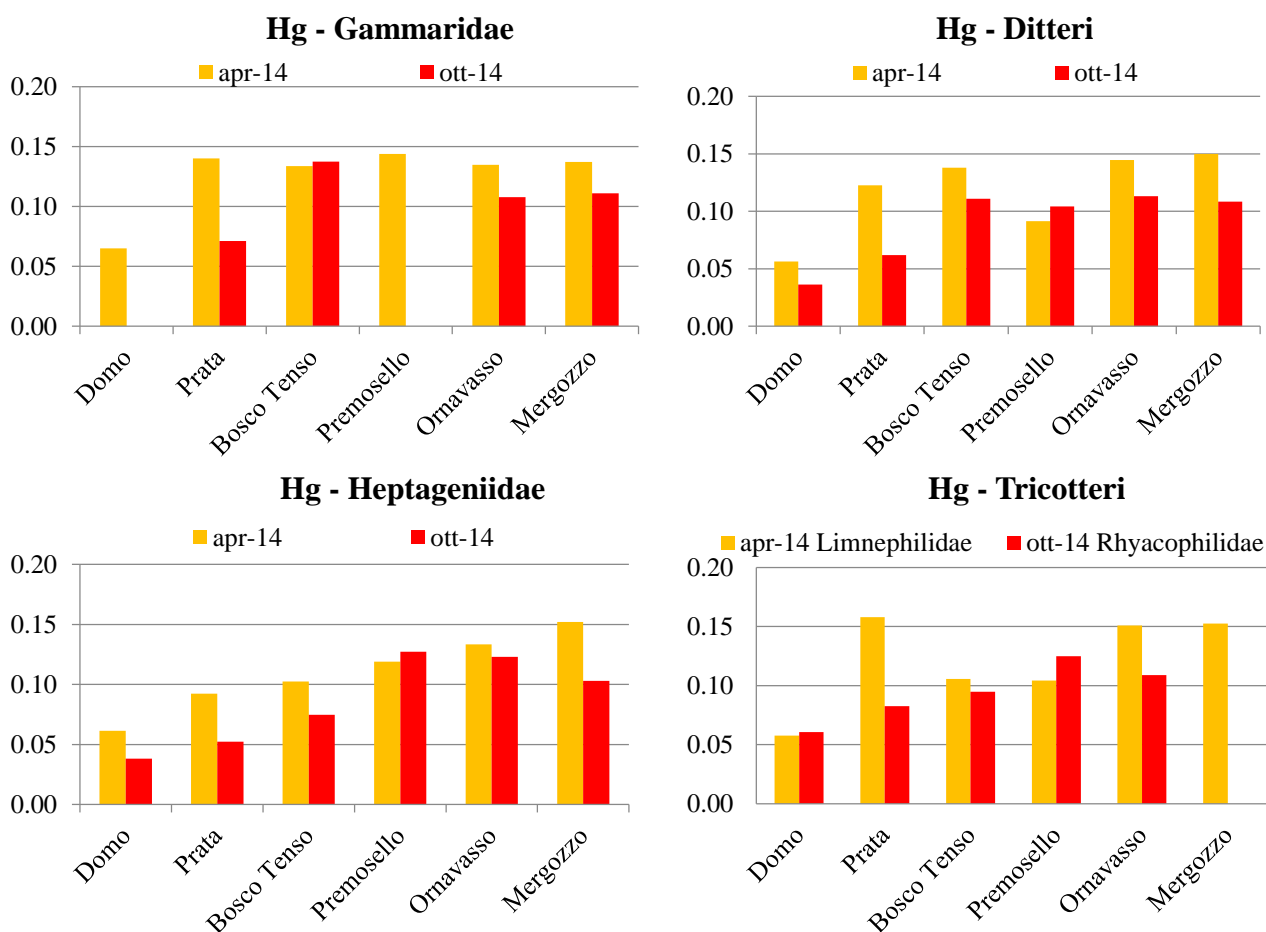


Fig. 4.2.11. Concentrazioni di mercurio ($\text{mg Hg kg}^{-1} \text{ p.s.}$) nei campioni di benthos indigeno prelevati in 6 stazioni del Toce ad aprile e ottobre 2014. I siti sono ordinati da monte a valle.

Per quanto riguarda il BSAF, i valori variano da 0,5 a 3,1, con valori più alti per Ornavasso in aprile e per Bosco Tenso in ottobre. Valori più elevati sono stati riscontrati in aprile piuttosto che in ottobre. Non emerge un gradiente monte-valle.

Tabella 4.2.8 - Valori di BSAF calcolati per il mercurio per i diversi taxa di macroinvertebrati del Toce campionati ad aprile e ottobre 2014 in 6 stazioni del Toce.

BSAF per Hg				
APRILE 2014	Gammaridi	Ditteri	Heptageniidae	Tricotteri Limnephilidae
Domo	2,7	2,4	2,6	2,4
Prata	1,9	1,6	1,2	2,1
Bosco Tenso	1,9	1,9	1,4	1,5
Premosello	0,7	0,5	0,6	0,5
Ornavasso	2,8	3,0	2,7	3,1
Mergozzo	1,0	1,0	1,1	1,1
OTTOBRE 2014	Gammaridi	Ditteri	Heptageniidae	Tricotteri Rhyacophilidae
Domo		0,8	0,9	1,4
Prata	1,4	1,2	1,0	1,6
Bosco Tenso	3,1	2,5	1,7	2,1
Premosello		1,3	1,6	1,6
Ornavasso	1,6	1,7	1,8	1,6
Mergozzo	1,5	1,5	1,4	

Gli organismi macrobentonici sono in grado di accumulare metalli in traccia dall'ambiente in cui sono immersi (Goodyear e McNeill, 1999, Ahlf et al., 2009). La valutazione del bioaccumulo è quindi importante per capire il rischio di eventuali effetti tossici secondari, dal momento che la contaminazione si trasferisce dal comparto abiotico a quello biotico. Nel caso del Fiume Toce, i dati di monitoraggio della contaminazione della matrice acquosa mostrano che le forme disciolte di As, Cu e Hg presentano nella maggior parte dei casi valori inferiori ai limiti di rilevabilità (dati ARPA Piemonte). Il bioaccumulo deriva, quindi, principalmente dal sedimento, la matrice cui questi contaminanti sono preferenzialmente legati. Per quanto riguarda As e Hg, i risultati delle analisi condotte su organismi macrobentonici nativi appartenenti a diversi taxa riflettono il gradiente monte-valle già evidenziato dalle analisi dei sedimenti. I valori registrati a Domo possono essere invece considerati valori di *background* tipici degli organismi nativi del Toce. Questi risultati, associati al calcolo del BSAF, possono essere considerati un punto di partenza per valutare eventuali nuovi apporti di contaminanti al Toce, che potrebbero modificare la biodisponibilità per gli organismi nativi.

Analisi degli organismi: composti organici

Licia Guzzella, Francesca Pisanello, Claudio Roscioli, CNR-IRSA, Brugherio (MB)

I campioni di macrobenthos indigeno, in laboratorio, sono stati innanzitutto liofilizzati, avendo cura di calcolare la frazione di secco del campione, pesandolo prima e dopo la liofilizzazione; sono stati poi omogeneizzati mediante l'uso di un micromulino a biglie (MM 2000, Retsch, Germania) in modo da ridurli in polvere e renderli omogenei. Dopo di che i campioni sono stati estratti partendo da una quantità di campione pari a 0,5 g, nel caso in cui il materiale raccolto non fosse in quantità sufficiente sono state estratte anche aliquote inferiori, ma non minori a 0,2 g; il trattamento dei campioni è stato identico a quanto riportato nel capitolo 3.2 ("indagini sul comparto ittico") per quanto riguarda la determinazione dei DDx e del contenuto lipidico.

La validazione del metodo analitico e il controllo qualità sono stati effettuati analizzando bianchi e aliquote di materiale certificato, NIST 2974a tessuto liofilizzato di mollusco (*Mytilus edulis*), contenente p,p'-DDE, p,p'-DDD e p,p'-DDT. I risultati ottenuti sono riportati in figura 4.2.12. Le concentrazioni osservate dall'IRSA rientravano nell'intervallo di confidenza del materiale certificato con una più elevata variabilità del p,p'-DDT.

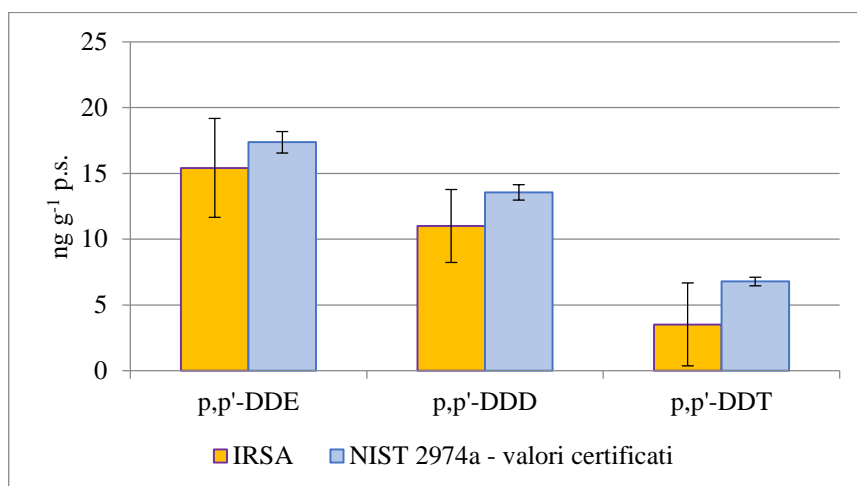


Fig. 4.2.12 Concentrazioni medie ottenute dalle repliche confrontate con il valore di riferimento NIST 2974a per i DDx

I taxa individuati nei due campionamenti sono stati:

- Gammaridi e Limonidi + Tipulidi in entrambi i campionamenti, tranne nel caso di Premosello in cui in Ottobre 2014 non sono stati osservati organismi appartenenti ai Gammaridi in quantità sufficiente per l'analisi;
- Heptagenidi in entrambi i mesi con una netta prevalenza del genere *Ecdyonurus* ad Aprile;
- Tricotteri solo nel campionamento di Aprile 2014.

La Figura 4.2.13 mostra le concentrazioni del DDx per le stazioni del Toce, ordinate secondo un gradiente monte-valle. Le concentrazioni degli inquinanti analizzati aumentano significativamente da monte a valle di un fattore da due a diciotto volte e le differenze sono significative. I taxa che accumulano maggiormente appartengono ai Gammaridi e Tipulidi + Tabanidi che raggiungono i 300-400 ng g⁻¹ p.s. Una minor capacità di bioaccumulo, a parità di massa considerata, è stata dimostrata da Eptagenici e Tricotteri.

La distribuzione percentuale media dei vari composti e metaboliti del DDT misurata nelle stazioni a valle e a monte del sito industriale (non ci sono differenze in questo caso tra monte e valle) mostra in entrambi i casi una netta prevalenza del p,p'-DDE (25-55% del totale) rispetto agli altri composti del

DDT per tutti i taxa considerati, come previsto nel caso in cui il DDT venga accumulato dalle matrici biologiche; il DDE, infatti, è un metabolita che deriva dalla degradazione del DDT in condizioni aerobiche e/o dal metabolismo degli organismi acquatici (pesci, fitoplancton, macrobenthos, ecc.) (Bopp et al., 1982; Singh et al., 1999) ed è il composto che presenta maggiore stabilità e tempi di accumulo più veloci nel tessuto lipidico.

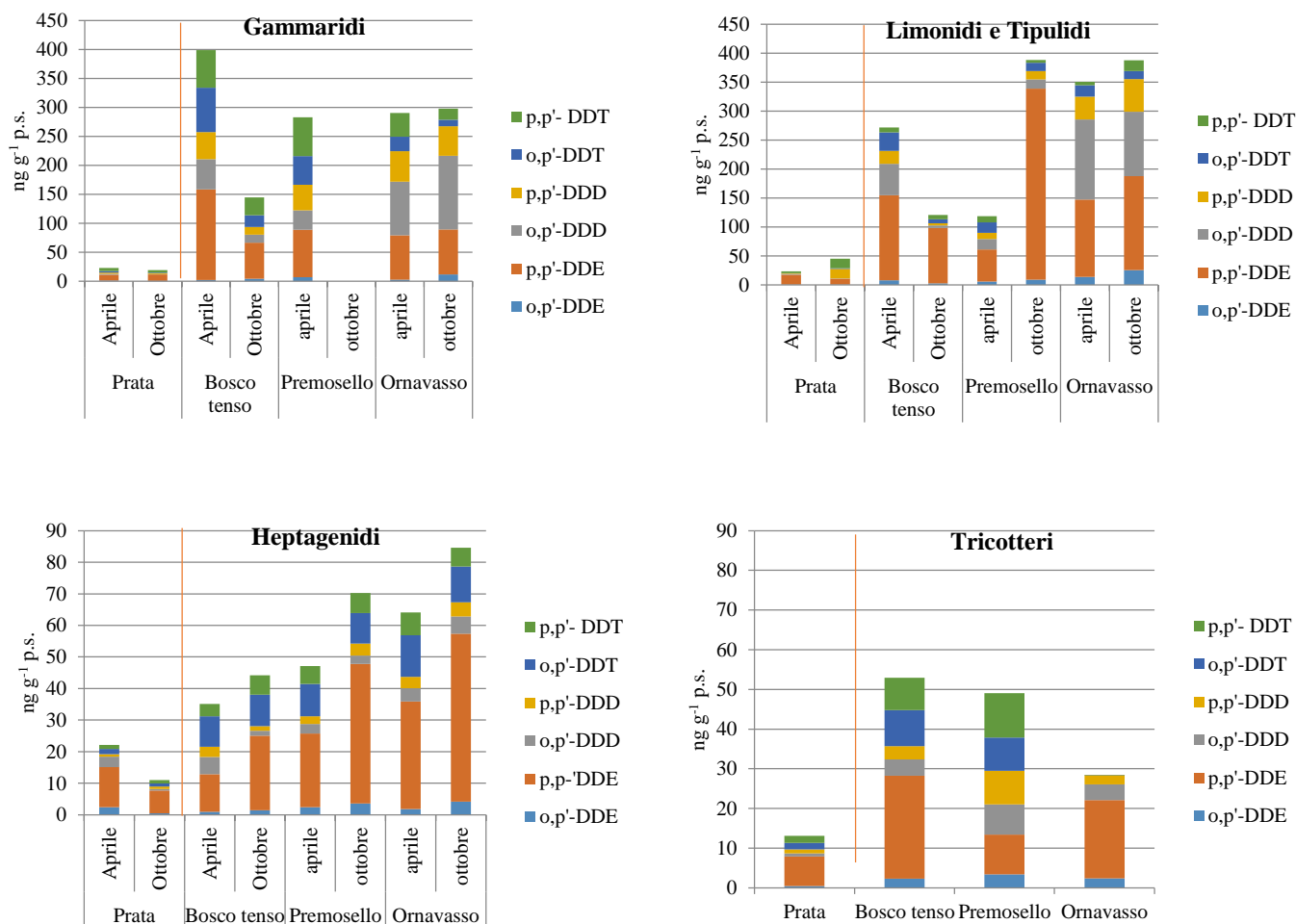


Fig. 4.2.13 - Concentrazioni di DDT nei diversi Taxa di macrobenthos raccolti nelle varie stazioni del Fiume Toce ad Aprile ed Ottobre 2014 (per i Tricotteri questi sono stati rilevati solo nel campionamento di Aprile 2014)

E' stato ampiamente dimostrato che, in molti organismi, si possono raggiungere concentrazioni di contaminanti molto più elevate rispetto alla concentrazione di queste sostanze nell'ambiente in cui essi vivono, a causa dei fenomeni di bioaccumulo. Gli organismi che bioaccumulano possono essere, quindi, utilizzati come indicatori della contaminazione ambientale (Gobas et al., 2000). I contaminanti organici organoclorurati come DDT e HCB, a causa degli elevati valori di K_{ow} , sono caratterizzati da una bassa solubilità in acqua e, di conseguenza, da un'elevata affinità per i lipidi, caratteristiche che consentono a questi composti di essere adsorbiti dai tessuti animali e successivamente di bioaccumularsi nei lipidi.

Dai risultati delle analisi sui campioni di macrobenthos e sui relativi sedimenti per gli inquinanti selezionati è stato calcolato il BSAF (*Biota Sediment Accumulation Factor*). Per i composti organici il BSAF equivale al rapporto tra la concentrazione della sostanza nell'organismo normalizzata sulla

frazione lipidica dell'organismo ($C_{B/FL}$) e la concentrazione della sostanza nel sedimento normalizzata sul contenuto del carbonio organico ($C_{S/FOC}$), espresso come segue:

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

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

I valori dei BSAF per i diversi DDx (isomeri e metaboliti) calcolati nelle stazioni del Fiume Toce sono riportati in tabella 4.2.9 suddivisi per taxa. Va sottolineato, tuttavia, che il campionamento dei sedimenti è stato condotto raccogliendo diversi subcampioni nelle zone di sedimentazione vicine all'esposizione dei campionatori passivi, mentre gli organismi del macrobenthos sono stati campionati in un'area maggiore a monte e valle del sito di campionamento dei sedimenti, quindi è intrinseca una certa variabilità in questo calcolo, anche legata alle basse concentrazioni presenti nei sedimenti soprattutto nel caso degli o,p'-DDD, -DDE e -DDT.

In generale si può concludere che valori di bioaccumulo molto elevati (> 10) sono stati osservati nei Taxa Gammaridi e Limonidi+Tipulidi e soprattutto nella stazione di Ornavasso, mentre sono risultati inferiori a 10 in Heptagenidi ($BSAF < 4$) e Tricotteri ($BSAF < 2$), in buon accordo con quanto riportato per le concentrazioni già misurate in questi organismi. Per quanto riguarda i diversi composti il DDD e il DDE sono i composti con i più elevati valori di BSAF, anche se non è improbabile che gli organismi siano in grado di metabolizzare il DDT a DDD o DDE, modificando quindi il *fingerprint* dei sedimenti.

Tabella 4.2.9 - Valori di BSAF per i diversi Taxa di tutti i DDx
 (- = non quantificabile; ND = campione non disponibile per le analisi)

Campioni	o,p'-DDE	p,p'-DDE	o,p'-DDD	p,p'-DDD	o,p'-DDT	p,p'-DDT
Limonidi e tipulidi						
Prata aprile	1,6	4,5	-	1,2	-	-
Prata ottobre	0,6	5,3	1,6	15,4	-	17,0
Bosco tenso aprile	6,9	9,6	17,7	2,5	1,9	0,9
Bosco tenso ottobre	0,8	2,2	1,7	0,6	0,9	0,3
Premosello aprile	1,2	2,9	1,4	0,6	0,9	0,7
Premosello ottobre	11,4	41,7	4,8	1,6	12,6	0,04
Ornavasso aprile	9,6	15,8	49,3	8,4	-	-
Ornavasso ottobre	6,7	10,6	34,4	7,5	1,2	0,4
Gammaridi						
Prata aprile	1,9	2,4	-	2,4	-	-
Prata ottobre	0,6	4,5	1,2	1,1	-	3,2
Bosco tenso aprile	1,3	9,4	15,7	4,8	4,2	6,4
Bosco tenso ottobre	0,9	1,1	4,3	1,6	2,2	1,0
Premosello aprile	1,2	3,9	2,4	2,3	2,2	4,1
Premosello ottobre	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Ornavasso aprile	1,7	8,3	30,4	10,2	-	-
Ornavasso ottobre	2,4	4,1	34,5	5,5	0,8	0,3
Heptagenidi						
Prata aprile	4,1	2,6	-	0,6	-	-
Prata ottobre	0,4	1,8	0,7	0,4	-	0,5
Bosco tenso aprile	0,6	0,6	1,4	0,3	0,4	0,3
Bosco tenso ottobre	0,2	0,3	0,3	0,1	0,7	0,1
Premosello aprile	0,4	0,9	0,2	0,1	0,4	0,3
Premosello ottobre	2,3	2,8	0,4	0,2	4,2	0,03
Ornavasso aprile	0,9	3,1	1,2	0,6	-	-
Ornavasso ottobre	0,6	1,8	0,9	0,3	0,5	0,1
Tricotteri						
Prata aprile	0,9	1,6	-	0,9	-	-
Bosco tenso aprile	1,6	1,4	1,1	0,3	0,4	0,7
Premosello aprile	0,6	0,4	0,5	0,4	0,3	0,6
Ornavasso aprile	1,4	1,9	1,1	0,4	-	-

4.3. INDAGINE SUI CAMPIONATORI PASSIVI SUL FIUME TOCE

Negli stessi punti selezionati per lo studio dei sedimenti e del macrobenthos indigeno è stata condotta l'esposizione dei campionatori passivi realizzati in polietilene per lo studio della biodisponibilità dei contaminanti, presenti sia nell'acqua che nel sedimento, adatti per i composti organici (DDT e omologhi e metaboliti), e con campionatori a gradiente diffusivo su film sottile (*Diffusive Gradient in Thin Films - DGT*) per il mercurio.

Per i composti organici la valutazione della biodisponibilità di contaminanti idrofobici nell'acqua e nei sedimenti del Fiume Toce è stata effettuata mediante l'esposizione di campionatori passivi in cui la fase adsorbente è costituita unicamente da polietilene a bassa densità (PE), un buon materiale da utilizzare sia per il basso costo che per la sua facilità di manipolazione (Adams *et al.*, 2007). In particolare, i campionatori passivi (PED, *PolyEthylene Devices*) sono stati utilizzati per caratterizzare la concentrazione mobile e biodisponibile del DDT e dei suoi prodotti di degradazione nell'acqua presente sopra al sedimento e nell'acqua interstiziale del sedimento.

Per misurare la biodisponibilità del mercurio nei sedimenti del Toce sono stati utilizzati campionatori a gradiente diffusivo su film sottile (DGT). Questa tecnica si basa sulla diffusione delle specie disciolte del metallo attraverso una membrana filtrante (0,45 µm), un gel diffusivo (agarosio) e l'accumulo in una resina legante (*Spheron-Thiol*).

Analisi degli inquinati organici con le membrane in PE

Licia Guzzella, Claudio Roscioli, Francesca Pisanello, Giulia Poma, CNR-IRSA, Brugherio (MB)

Il fenomeno del campionamento passivo si basa sul trasporto di massa dei composti organici dall'acqua alla fase utilizzata nel campionatore (in funzione delle proprietà chimiche dei composti stessi) e segue una cinetica del primo ordine in funzione del tempo, dipendendo dalle costanti di adsorbimento e desorbimento tra le due fasi. In particolare, all'equilibrio, le concentrazioni nelle fasi possono essere descritte attraverso una costante di ripartizione:

$$K_{PEW} = \frac{C_{PE\infty}}{C_W} \quad \rightarrow \quad C_W \text{ (ng L}^{-1}\text{)} = \frac{C_{PE\infty} \text{ (ng Kg}^{-1}\text{)}}{K_{PEW}} \quad (1)$$

dove K_{PEW} è il coefficiente di ripartizione polietilene/acqua del composto d'interesse, $C_{PE\infty}$ è la concentrazione del composto nel polietilene all'equilibrio e C_W è la concentrazione del composto nel mezzo circostante, quindi nell'acqua. Conoscendo quindi la $C_{PE\infty}$ e il K_{PEW} è possibile calcolare la concentrazione in acqua (Hale *et al.*, 2010; Lohmann, 2012).

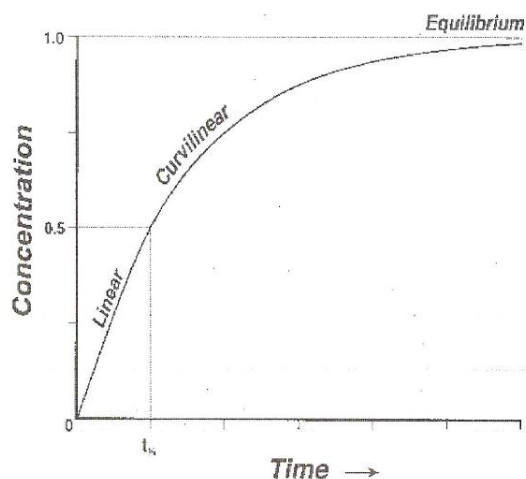


Fig. 4.3.1. Curva di accumulo nel campionatore passivo in funzione del tempo

Tale coefficiente di ripartizione K_{PEW} , tuttavia, è soggetto a variazioni dovute a fattori ambientali sito specifici, quali l'eventuale presenza di biofouling, le variazioni di temperatura e la conducibilità dell'acqua e la velocità della corrente, per citarne alcune. Nel caso del polietilene esposto in acqua o nel sedimento, il raggiungimento della fase di equilibrio può richiedere settimane o mesi. Per la stima delle concentrazioni nel mezzo acquoso è, quindi, conveniente campionare nella zona di adsorbimento lineare della curva e correggere successivamente il valore ottenuto, utilizzando uno o più PRC (*Performance Reference Compounds*) aggiunti al PE prima dell'esposizione. Il PRC deve essere un composto con proprietà chimico-fisiche il più possibile vicine a quelle dell'analita da misurare, in modo che le costanti di adsorbimento e desorbimento si equivalgano. Misurando la perdita di PRC durante l'esposizione (assumendola equivalente all'adsorbimento del composto dall'acqua circostante), è possibile ricavare le concentrazioni all'equilibrio ($C_{PE\infty}$) nel seguente modo:

$$PRC_{(frazione\ persa)} = \frac{PRC(t_0, iniziale) - PRC(t, fine\ esposizione)}{PRC(t_0, iniziale)} \quad (2)$$

$$C_{PE\infty} = \frac{C_{PE}}{PRC_{(frazione\ persa)}} \quad (3)$$

correggendo in questo modo i fattori ambientali sito specifici che potrebbero influenzare la costante di adsorbimento. La concentrazione all'equilibrio, $C_{PE\infty}$, può essere usata nell'equazione (1) per stimare la concentrazione nella fase acquosa. Una volta determinata la concentrazione nell'acqua interstiziale, quindi, è anche possibile ricavare la concentrazione attesa nel sedimento mediante l'applicazione di un modello di ripartizione lineare classico (4)

$$C_S = K_{OC} * f_{OC} * C_{PW} \quad (4)$$

dove K_{OC} è il coefficiente di ripartizione carbonio/acqua del composto, f_{OC} è la frazione di carbonio organico nel sedimento stesso e C_{PW} è la concentrazione determinata nell'acqua interstiziale.

Metodologia di preparazione, esposizione ed analisi dei PED

Per questo studio sono stati utilizzati fogli di polietilene (PE) dello spessore di 10 μ m. Le indicazioni procedurali di preparazione ed estrazione sono riportate in CIP AIS, 2014

Brevemente, per il condizionamento, i fogli di PE sono stati caricati con il PRC ($[^{13}C_{12}]$ -p,p'-DDE). Terminato il carico, il PE è stato lavato in acqua allo scopo di eliminare il metanolo residuo, quindi asciugato e conservato al riparo dalla luce fino al momento dell'utilizzo.

Il PED assemblato per l'esposizione in campo è costituito da una struttura metallica (A), all'interno della quale il film di PE è stato fissato mediante rivetti. Nella parte superiore i frame sono stati muniti di attacco filettato per il montaggio di un'asta in metallo telescopica, utilizzata per il posizionamento nel sedimento (B). Prima del montaggio, per ogni foglio di PE è stata tagliata una striscia di 5 cm sul lato più lungo che, conservata in vial, è stata usata per la determinazione della concentrazione di PRC iniziale. Infine, il campionatore è stato avvolto in un foglio di alluminio e conservato al riparo dalla luce fino al trasporto al sito di campionamento.



I campionatori passivi per l'analisi dei composti organici sono stati esposti due volte, nel corso del 2014, nelle stazioni di Prata, Bosco Tenso, Premosello e Ornavasso ad aprile (tra il 31 marzo e il 3 aprile 2014) e ad ottobre (tra il 29 settembre e il 2 ottobre, tabella 4.3.1). In ciascun sito i campionatori sono stati inseriti nel sedimento, fino ad una profondità variabile tra i 10 e i 40 cm, a seconda della compattezza del sedimento, e messi in sicurezza ancorandoli a dei punti saldi presenti sulla riva mediante corda in nylon. Per ogni esposizione è stato effettuato anche un bianco di "campo", consistente in un PED trasportato insieme al pool di esposizione, ma non utilizzato, allo scopo di verificare eventuali interferenze nell'analisi dei contaminanti dovute al trasporto e alla manipolazione. Dopo circa 10 giorni di esposizione, i PED sono stati recuperati con lo stesso protocollo. Sono stati poi avvolti in fogli di alluminio e conservati in laboratorio a temperatura ambiente fino al momento dell'estrazione. Come indicato nella tabella 4.3.1 al momento del ritiro alcuni campionatori non sono stati ritrovati inseriti nel sedimento ma rimossi o caduti, per questo motivo non sono stati analizzati.

Tabella 4.3.1. Stazione di esposizione dei PED, numero identificativo del singolo campionatore e data del ritiro. I campionatori con l'asterisco non sono stati analizzati perché ritrovati rimossi dal sedimento o caduti.

Stazione	N° campionatore	Data ritiro	Stazione	N° campionatore	Data ritiro
Prata	28	10 aprile	Prata	12	16 Ottobre
Prata	12	10 aprile	Prata	18	16 Ottobre
Prata	29*	10 aprile	Prata	25	16 Ottobre
Bosco tenso	21	10 aprile	Bosco tenso	21	16 Ottobre
Bosco tenso	30*	10 aprile	Bosco tenso	26	16 Ottobre
Bosco tenso	7*	10 aprile	Bosco tenso	22	16 Ottobre
Premosello	23	10 aprile	Premosello	24	16 Ottobre
Premosello	8	10 aprile	Premosello	27	16 Ottobre
Premosello	18	10 aprile	Premosello	13	16 Ottobre
Ornavasso	5	10 aprile	Ornavasso	5	16 Ottobre
Ornavasso	25	10 aprile	Ornavasso	3	16 Ottobre
Ornavasso	26*	10 aprile	Ornavasso	30	16 Ottobre

In laboratorio, i PED sono stati disassemblati e il film di PE preparato per l'estrazione. I fogli di PE sono stati poi sezionati in strisce dividendo la parte a contatto con il sedimento da quella esposta in acqua. I composti sono stati estratti con metanolo:diclorometano (MeOH:DCM, 1:9 v/v) e posti in agitazione per 24 h su un piano oscillante. Agli estratti sono stati aggiunti 20 µL di standard interno ad una concentrazione di 500 µg L⁻¹ contenente [13C12] o,p'-DDE, [13C12] o,p'-DDD, [13C12]

p,p'-DDD, [13C12] o,p'-DDT, [13C12] p,p'-DDT. I campioni sono poi stati ridotti di volume e purificati su una colonnina impaccata con 1 g di Florisil® e lavata con 10 mL di n-esano:diclorometano (1:1 v/v). Dopo aver caricato il campione in testa alla colonna, i composti sono stati eluiti con 20 mL della stessa soluzione. Gli eluati sono stati poi ridotti di volume e trasferiti in vial da autocampionatore per l'analisi mediante GC/MS dei seguenti composti: o,p'-DDE, p,p'-DDE, o,p'-DDD, p,p'-DDD, o,p'-DDT, p,p'-DDT. Infine, le strisce di PE estratte sono state lasciate essiccare all'aria e successivamente pesate. Ogni campione è stato analizzato insieme al suo solvente di estrazione come bianco. È stata considerata sufficientemente precisa la correzione con il PRC se la differenza tra la concentrazione nel bianco e quella del campione esposto risultava superiore al 20%, valore pari all'errore associato al metodo analitico.

Risultati delle esposizioni dei PED

Le concentrazioni ricavate dalle due esposizioni sono riportate nelle figure 4.3.2 e 4.3.3 nelle quali sono rappresentate la somma di DDx nell'acqua interstiziale del sedimento e nell'acqua sopra il sedimento ricavate dall'analisi dei PED. È riportata negli istogrammi la media delle concentrazioni dei tre campionatori esposti in ogni sito e la relativa deviazione standard, mentre nei grafici a torta è rappresentata la distribuzione media percentuale dei congeneri e metaboliti del DDT nell'acqua interstiziale e nell'acqua sopra il sedimento. Per i campionatori esposti ad ottobre non è stato possibile ricavare la concentrazione di DDx nella porzione di membrana esposta all'acqua poiché durante i 10 giorni di esposizione la sedimentazione è stata notevole, portando a coprire nel periodo di esposizione interamente i campionatori.

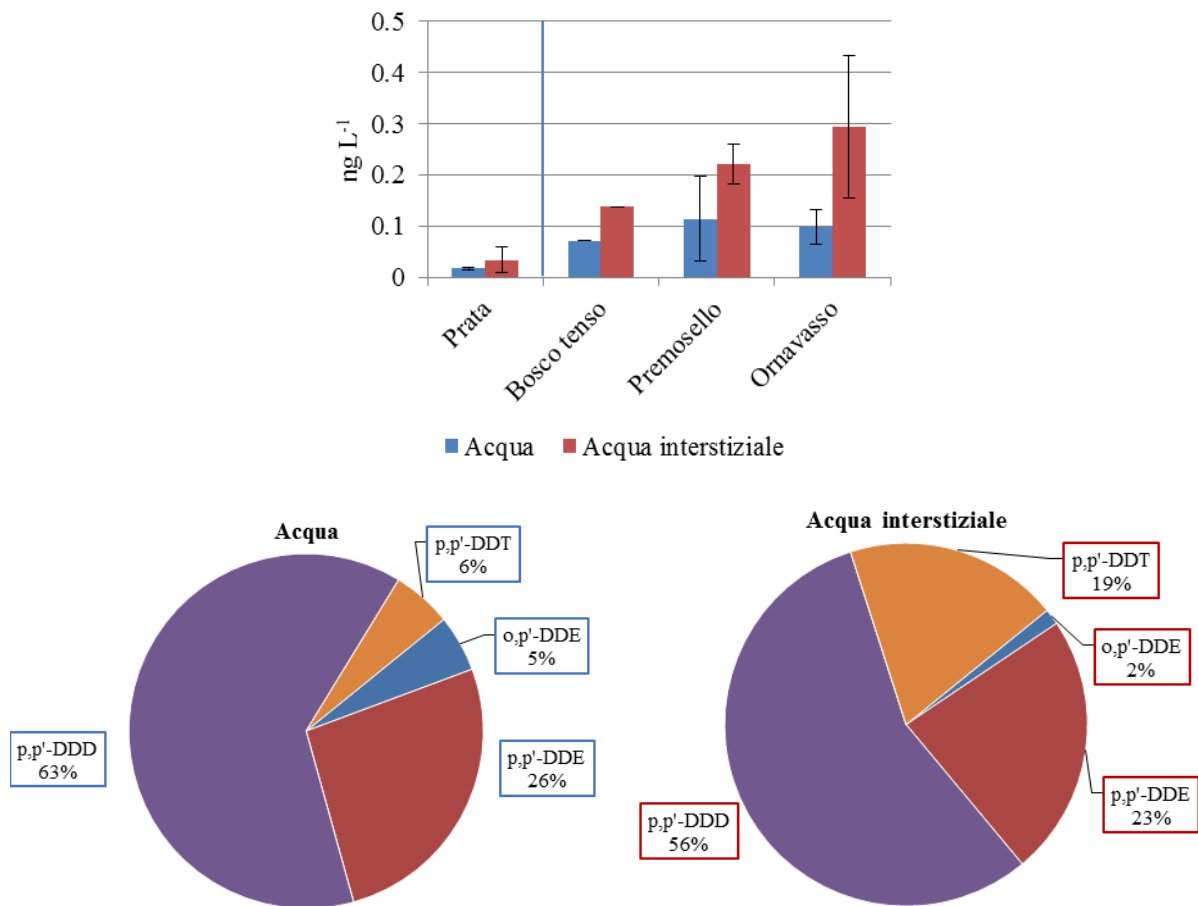


Fig. 4.3.2 Somma di DDx media nell'acqua interstiziale e nell'acqua sopra il sedimento e distribuzione media percentuale dei congeneri e metaboliti del DDT nelle stazioni considerate ad aprile. La linea blu separa la stazione a monte del sito produttivo dalle stazioni a valle.

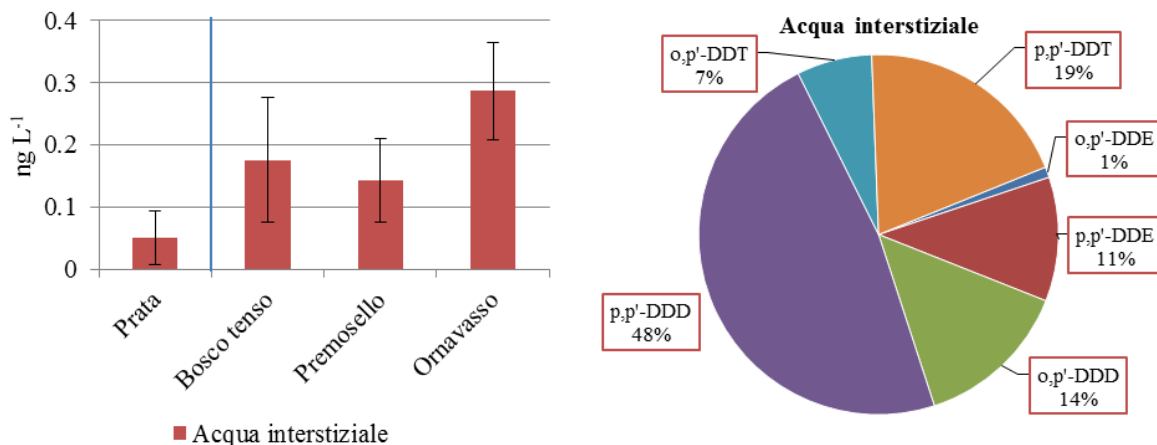


Figura 4.3.3. Somma di DDx media nell'acqua interstiziale e distribuzione media percentuale dei congeneri e metaboliti del DDT nelle stazioni considerate di ottobre. La linea blu separa la stazione a monte del sito produttivo dalle stazioni a valle.

Nella stazione di Prata, a monte dell'insediamento produttivo di Pieve Vergonte, si sono osservate le concentrazioni di DDx più basse, sia considerando la parte di membrana esposta al sedimento che quella in acqua. Considerando le concentrazioni ricavate dal polietilene nell'acqua sopra il sedimento, si nota un aumento di contaminazione fra Prata e le stazioni a valle del sito produttivo, anche se non statisticamente significativo, mentre tra le stazioni a valle del sito non si hanno particolari differenze. Anche per quanto riguarda la concentrazione nell'acqua interstiziale, ricavata dalla concentrazione nella membrana di polietilene esposta al sedimento, si nota un aumento di concentrazione fra la stazione a monte e le altre a valle (figure 4.3.2 e 4.3.3), questa contaminazione rappresenta la reale biodisponibilità di DDx per gli organismi che vivono a stretto contatto con il sedimento. Sia nell'esposizione di aprile che in quella di ottobre le concentrazioni maggiori sono risultate essere quella della stazione di Ornavasso. In generale però le concentrazioni ricavate dall'analisi nell'acqua interstiziale e nell'acqua sopra il sedimento sono piuttosto basse, il valore massimo misurato per la somma di DDx infatti è pari a 0,29 ng L⁻¹ ad Ornavasso nell'esposizione di aprile.

La distribuzione media percentuale dei diversi isomeri e metaboliti del DDT (Fig. 4.3.2 e 4.3.3) nei PED esposti ha evidenziato la presenza dominante di p,p'-DDD che nell'acqua interstiziale rappresenta in media il 56 e il 48% rispettivamente ad aprile e ad ottobre, mentre costituisce in media il 63% di DDx nell'acqua sopra il sedimento ad aprile. È noto che il DDD è il principale metabolita del DDT in condizioni anaerobiche, ma dal momento che si è osservata la sua presenza sia nell'acqua che nell'acqua interstiziale, si è portati a supporre che al fiume giunga direttamente il DDD, come risultato del dilavamento dei suoli contaminati. Segue nell'acqua il p,p'-DDE presente per il 26% del totale, mentre nell'acqua interstiziale il p,p'-DDE e il p,p'-DDT sono risultati in percentuali piuttosto simili. I congeneri o,p' sono i meno abbondanti e ad aprile l'o,p'-DDD e l'o,p'-DDT sono risultati sotto il limite di quantificazione.

È stata condotta un'elaborazione per valutare l'applicabilità di questi sistemi di campionamento passivo nello stimare la frazione biodisponibile di contaminanti nei sedimenti. Dal momento che il destino e il trasporto dei contaminanti nel sedimento sono regolati da specifici processi chimico-fisici, le concentrazioni di DDx nell'acqua interstiziale misurate nelle membrane PE esposte nel sedimento sono state confrontate con quelle ricavate dall'applicazione del modello lineare classico di ripartizione (*equilibrium partitioning*- EqP) espresso nella seguente equazione.

$$C_w = \frac{C_{sed}}{K_{oc} \cdot f_{oc}}$$

dove

C_w = concentrazione nell'acqua interstiziale (ng L^{-1})

C_{sed} = concentrazione misurata nel sedimento (ng g^{-1})

K_{oc} = coefficiente di ripartizione carbonio organico / acqua relativo al singolo DDx (L Kg^{-1})

f_{oc} = frazione di carbonio organico del sedimento

Partendo dalla concentrazione misurata nei sedimenti del fiume Toce, raccolti vicino ai campionatori passivi esposti, sono state stimate le concentrazioni potenzialmente presenti nell'acqua interstiziale del sedimento dall'applicazione del modello lineare e confrontate con le concentrazioni determinate dalle membrane in polietilene esposte al sedimento. I valori di K_{oc} utilizzati sono stati ricavati a partire dalla relazione $K_{\text{oc}}=0,35 \cdot K_{\text{ow}}$, sviluppata da Seth et al. (1999) per predire un range di valori di Log K_{oc} per molecole idrofobiche partendo da valori di Log K_{ow} molecola-specifici, e applicata ai valori di K_{ow} indicati in De Bruijn et al. (1989). I risultati ottenuti sono riportati nei grafici in figura 4.3.4 e 4.3.5 e mostrano le concentrazioni nell'acqua interstiziale di p,p'-DDE, p,p'-DDD e p,p'-DDT, i congeneri presenti in maggiori quantità.

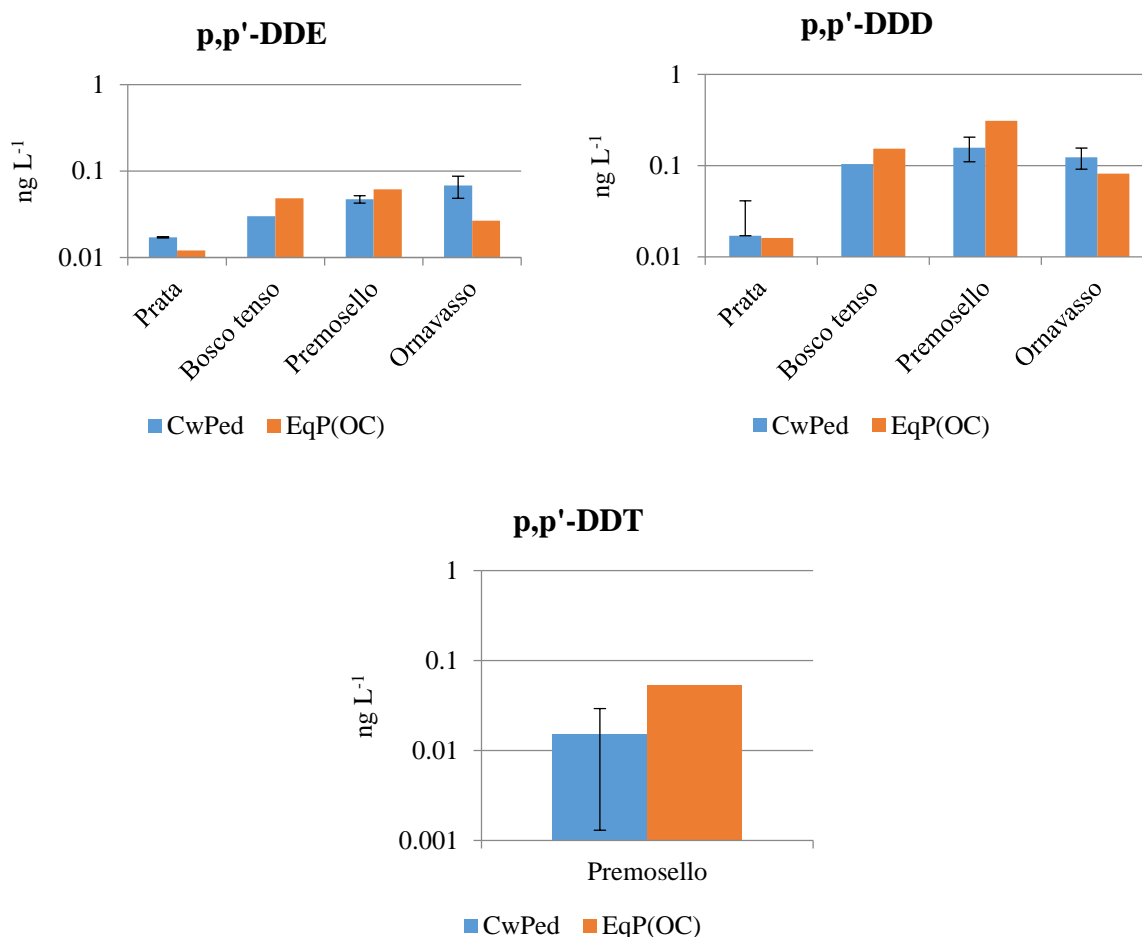


Fig. 4.3.4. Concentrazioni di p,p'-DDE, p,p'-DDD e p,p'-DDT nell'acqua interstiziale calcolate con il modello di ripartizione (EqP(OC)) e nei PE esposti (CwPed) ad aprile. La barra di errore indica la deviazione standard per i tre campionatori esposti in ciascun sito.

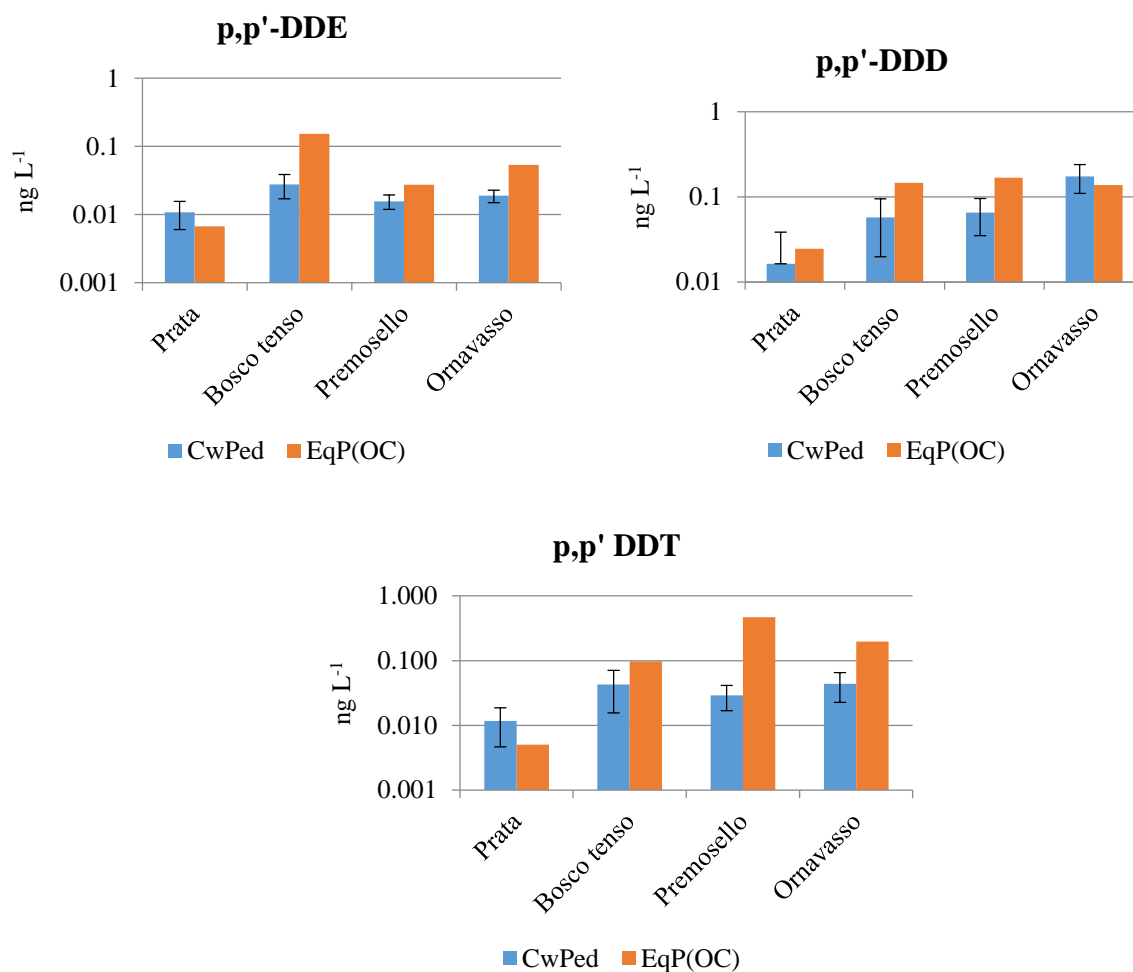


Fig 4.3.5. Concentrazioni di p,p'-DDE, p,p'-DDD e p,p'-DDT nell'acqua interstiziale calcolate con il modello di ripartizione (EqP(OC) e nei PE esposti (CwPed) ad ottobre. La barra di errore indica la deviazione standard per i tre campionatori esposti in ciascun sito.

Per quanto riguarda il p,p'-DDT di aprile, nel grafico è rappresentato solo il confronto per la stazione di Premosello poiché nelle altre stazioni le concentrazioni di questo congenere nel sedimento o nel polietilene sono risultate sotto il limite di quantificazione.

Le concentrazioni stimate dal modello di ripartizione lineare sono generalmente in buon accordo con le concentrazioni nell'acqua interstiziale misurate nella membrana di PE esposte al sedimento. In generale le concentrazioni ricavate dall'uso del polietilene sono inferiori rispetto a quelle determinate applicando il modello di ripartizione lineare, nella maggior parte dei casi. Va considerato che il sedimento raccolto nelle stazioni del Toce, vicino ai campionatori passivi esposti, è il risultato di più sub-campioni raccolti superficialmente con la pala metallica da riva mentre il polietilene è inserito anche fino a 30-40 cm in profondità ed esposto per un intervallo di tempo di 10 giorni, questo può determinare una certa variabilità nei dati; inoltre il modello qui considerato è ritenuto una stima semplificata dei fenomeni di ripartizione dei contaminanti nel sedimento a causa dell'eterogeneità della materia organica presente nel sedimento stesso (Huang et al., 2003). Il sedimento infatti non conterrebbe solo carbonio organico di origine vegetale o animale, ma anche il *black carbon* (carbonio prodotto a seguito della combustione di biomasse e combustibili fossili che può accumularsi nei sedimenti) a varie concentrazioni che potrebbe favorire fenomeni di adsorbimento di tipo non-lineare (Huang et al., 2003).

Analisi del mercurio con le DGT

Laura Marziali, Federica Rosignoli, Jessica Monterosso, Marina Camusso CNR-IRSA, Brugherio (MB)

L'esposizione delle DGT è stata effettuata in campo a Domo, Prata, Bosco Tenso e Ornavasso a febbraio 2015 e in laboratorio utilizzando sedimenti prelevati a Prata, Bosco Tenso, Premosello e Ornavasso a ottobre 2014.

Oltre alle unità di DGT utilizzate nella precedente campagna CIPAIS (2014), di forma tonda, dette "pistons" (Fig. 4.3.6), sono state esposte anche DGT di forma rettangolare, dette "probes", che possono essere inserite verticalmente nei sedimenti per determinare i profili verticali del mercurio (Diviš et al., 2005). Le due tipologie di campionatori differiscono solamente per la forma e le dimensioni.

Il principio base delle DGT è la diffusione passiva: gli ioni metallici fluiscono attraverso una membrana filtrante a pori sottili ($0,45 \mu\text{m}$), migrano nello strato di gel di agarosio e si legano alla resina chelante (Spheron-Thiol), selettiva per gli ioni di mercurio (Dočekalová e Diviš, 2005). La resina chelante accumula mercurio dalla soluzione acquosa e/o dalla fase solida, creando un flusso continuo attraverso il gel diffusivo: misurando la massa di mercurio accumulata dopo un periodo di tempo noto, è così possibile calcolare il flusso.

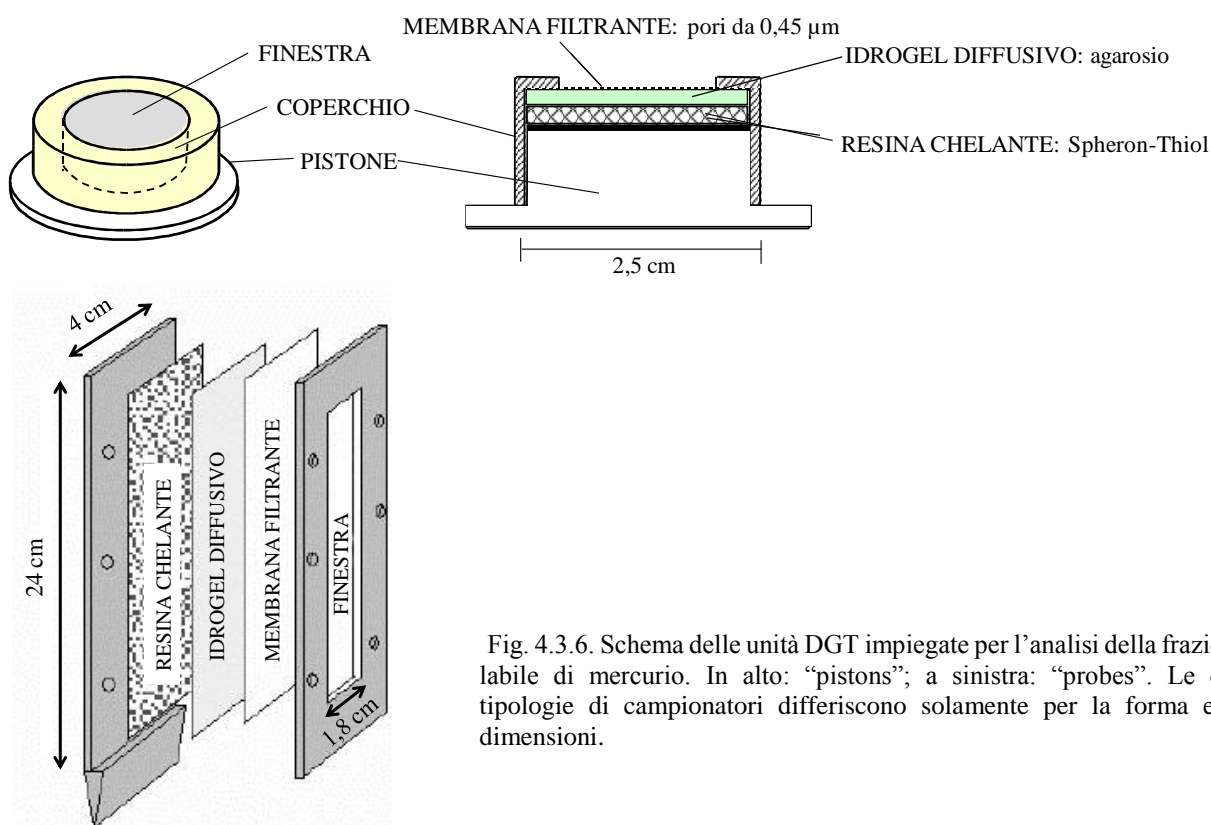


Fig. 4.3.6. Schema delle unità DGT impiegate per l'analisi della frazione labile di mercurio. In alto: "pistons"; a sinistra: "probes". Le due tipologie di campionatori differiscono solamente per la forma e le dimensioni.

La concentrazione media del mercurio labile (C_{DGT}), ponderata sul tempo di esposizione, si calcola mediante la formula:

$$C_{DGT} = \frac{M \cdot \Delta g}{D \cdot A \cdot t} \quad (1)$$

dove:

M = massa di Hg nella resina chelante;

Δg = somma dello spessore dello strato diffusivo più quello della membrana filtrante;

D = coefficiente di diffusione nel gel, che dipende dalla temperatura;

A = area di esposizione, che corrisponde all'area della finestra (per le *pistons*), oppure all'area degli strati di resina analizzati (per le *probes*);

t = tempo di esposizione.

Le DGT sono state conservate al buio a 4 °C fino al momento dell'utilizzo. La quantità di mercurio accumulata nella resina è stata determinata direttamente mediante spettrofotometro ad assorbimento atomico con sistema ad amalgama d'oro AMA254 (*Advanced Mercury Analyzer*, FKV, Bergamo). I campionatori di tipo *probes* sono stati sezionati a strati di 1 cm di spessore prima dell'analisi, per valutare la presenza di profili verticali di Hg nei sedimenti del Toce.

ESPOSIZIONE DELLE DGT NEI SEDIMENTI DEL TOCE IN CAMPO

Le unità di DGT sono state esposte in campo nei siti di Domo, Prata, Bosco Tenso e Ornavasso dal 2 al 13 febbraio 2015, per 11 giorni complessivi di esposizione. In ogni stazione sono state esposte: 3 unità di DGT di tipo *piston* orizzontalmente all'interfaccia acqua-sedimento, rivolte verso i sedimenti e parzialmente infossate (fino a 1 cm di profondità); 1 unità di tipo *probe*, infossata verticalmente nel sedimento per quasi tutta la sua lunghezza, lasciando solo i primi cm di resina esposti nella colonna d'acqua (Fig. 4.3.7). Le DGT sono state posizionate utilizzando dei supporti in Plexiglass.

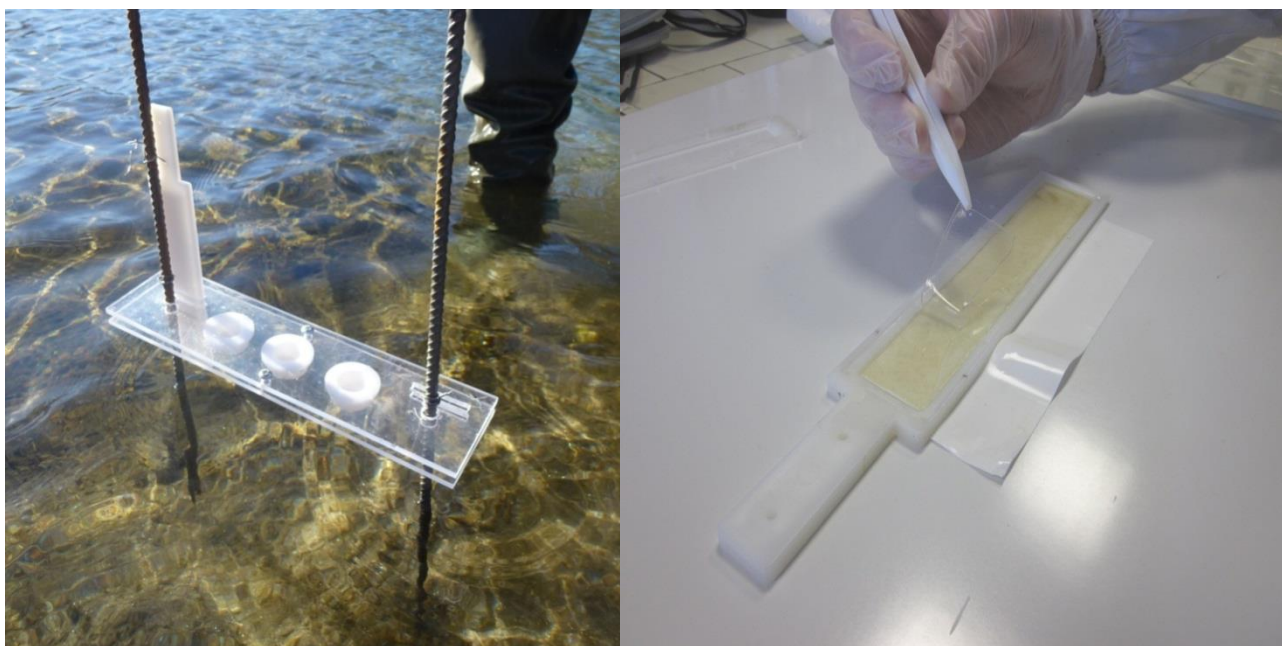


Fig. 4.3.7. Esposizione delle DGT in campo nel fiume Toce. Sinistra: supporto in Plexiglass in cui sono state inserite tre unità di DGT di tipo *piston* e una di tipo *probe*. Destra: fase di analisi di una DGT di tipo *probe*.

Al momento del ritiro le unità di DGT sono state lavate con acqua milliQ e poste in sacchetti di polietilene in frigo da campo a 4 °C. L'analisi prevede l'apertura della DGT e la separazione degli strati fino a isolare la resina chelante, nella quale è accumulato il mercurio (Fig. 4.3.7).

Nei siti di campionamento sono stati misurati al momento dell'esposizione e ad ogni ritiro la temperatura dell'acqua, la conducibilità elettrica e il pH mediante sonda multiparametrica. Negli stessi siti sono stati prelevati campioni di sedimento, che sono stati liofilizzati, setacciati al vaglio di 63 µm e analizzati per il contenuto di Hg con le stesse procedure descritte per i sedimenti dei tributari (capitolo 6). I risultati sono riportati in tabella 4.3.2.

Tab 4.3.2. Parametri chimico-fisici misurati il 2, 9 e 13 febbraio 2015 nei 4 siti di studio del fiume Toce e concentrazione di mercurio nei sedimenti prelevati. Vengono riportati i valori medi e le deviazioni standard.

	Temperatura °C	Conducibilità µS cm ⁻¹	pH unità di pH	Hg mg Hg kg ⁻¹ p.s.
Domo	5,7 ± 1,0	234 ± 12	7,9 ± 0,2	0,021 ± 0,002
Prata	5,7 ± 0,4	212 ± 6	7,9 ± 0,1	0,062 ± 0,024
Bosco Tenso	5,3 ± 0,6	173 ± 43	7,6 ± 0,1	0,102 ± 0,064
Ornavasso	5,4 ± 0,3	219 ± 15	7,6 ± 0,1	0,348 ± 0,150

L'analisi delle DGT di tipo *piston* ha fornito i risultati rappresentati in Fig. 4.3.8.

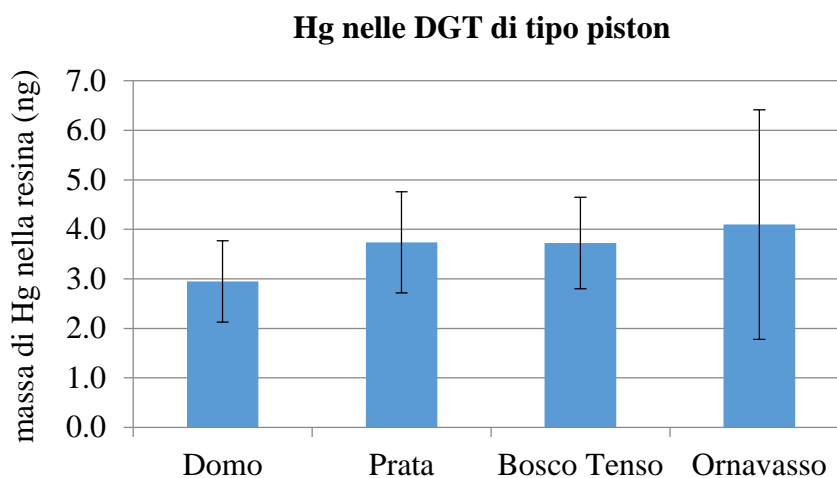


Fig. 4.3.8. Massa di Hg (media ± deviazione standard) misurata nelle DGT di tipo *piston* dopo 11 giorni di esposizione nei sedimenti di 4 stazioni del Toce.

La massa rilevata nelle unità di DGT evidenzia il gradiente monte-valle, con valori più bassi nel sito di Domo e i più alti a Ornavasso. In quest'ultimo sito la deviazione standard è risultata molto elevata, e riflette la variabilità dei valori di mercurio totale rilevata nei sedimenti (Tab. 4.3.2), dovuta probabilmente alla disomogeneità della matrice.

Per calcolare le concentrazioni medie di mercurio labile in ogni sito, il coefficiente di diffusione è stato corretto per la temperatura media registrata in campo (Tab.4.3.2), mediante la formula proposta da Davison e Zhang (1995), ottenendo un valore di D compreso tra 2,89 10⁻⁶ cm² s⁻¹ e 2,97 10⁻⁶ cm² s⁻¹. I risultati sono riportati in Tab. 4.3.3. I valori sono risultati più bassi rispetto a quelli rilevati nella precedente campagna CIP AIS (2014).

Tab. 4.3.3. Concentrazione di mercurio totale (media \pm deviazione standard) biodisponibile nei sedimenti dei quattro siti di studio del fiume Toce, misurata mediante l'esposizione in campo di unità di DGT di tipo *piston* per 11 giorni.

Concentrazione di Hg labile	
Sito	ng L⁻¹
Domo	19 \pm 11
Prata	29 \pm 13
Bosco Tenso	30 \pm 12
Ornavasso	35 \pm 31

Le unità di DGT di tipo *probe*, esposte per 11 giorni (contemporaneamente alle *pistons*), hanno invece fornito i risultati rappresentati in figura 4.3.9. In questo caso i valori sono simili per Domo, Bosco Tenso e Ornavasso, mentre sono leggermente più elevati per Prata. Non emerge una differenza di concentrazione significativa tra la porzione dei campionatori esposta in acqua e nei sedimenti. Inoltre, il profilo verticale evidenzia la sostanziale omogeneità dei sedimenti nei primi 15 cm: questo risultato riflette le analisi su carote di sedimento del Toce effettuate nella scorsa campagna CIP AIS (2014).

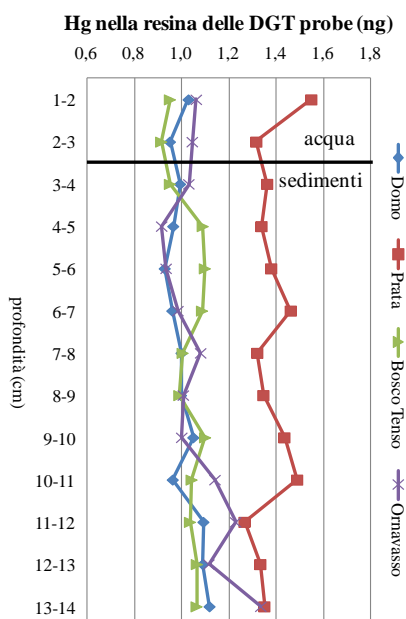


Fig. 4.3.9. Massa di Hg misurata in strati da 1 cm di spessore delle DGT di tipo *probe* dopo 11 giorni di esposizione nelle 4 stazioni del Toce. La linea nera separa la porzione del campionatore esposta all'acqua da quella esposta nei sedimenti.

Le concentrazioni medie di mercurio labile in ogni sito per la porzione esposta in acqua e nei sedimenti sono state calcolate utilizzando gli stessi coefficienti di diffusione determinati per le *pistons*: i risultati sono riportati in tabella 4.3.4. I valori nei sedimenti sono leggermente più alti

rispetto a quelli rilevati in acqua all'interfaccia dei sedimenti. Le concentrazioni nei sedimenti sono paragonabili a quelle ottenute mediante esposizione delle *pistons*.

Tab 4.3.4. Concentrazione di mercurio totale biodisponibile nei sedimenti e nell'acqua dei quattro siti di studio del fiume Toce, misurata mediante l'esposizione in campo di unità di DGT di tipo *probe* per 11 giorni.

Concentrazione di Hg biodisponibile		
Sito	Sedimenti ng L ⁻¹	Acqua ng L ⁻¹
Domo	21	13
Prata	30	23
Bosco Tenso	23	12
Ornavasso	23	15

ESPOSIZIONE DELLE DGT NEI SEDIMENTI DEL TOCE IN LABORATORIO

L'esposizione delle DGT nei sedimenti del Toce è stata effettuata anche in laboratorio in condizioni costanti di temperatura (20 °C). I sedimenti del fiume Toce sono stati campionati a ottobre 2014 a Prata, Bosco Tenso, Premosello e Ornavasso, raccogliendo aliquote lungo un tratto di 50 m di sponda mediante cucchiaio metallico. Negli stessi siti sono stati prelevati campioni di acqua del fiume. In laboratorio i sedimenti sono stati accuratamente omogeneizzati e trasferiti in recipienti di polietilene, coperti da uno strato di acqua prelevata nel Toce (Fig. 4.3.10). Ad ogni recipiente è stato fornito un sistema di aerazione per mantenere il livello di ossigenazione simile a quello del fiume. I recipienti sono stati coperti per evitare l'evaporazione durante il test.

I sedimenti sono stati lasciati stabilizzare per due mesi, prima di inserire le unità DGT: nei sedimenti di Ornavasso e Premosello sono state inserite 2 DGT di tipo *probe* e 2 di tipo *piston*, mentre nei sedimenti di Prata e Bosco Tenso è stata inserita una sola *probe* (Fig. 4.3.10). Le DGT sono state in seguito ritirate dopo 14 giorni di esposizione.



Fig. 4.3.10. Esposizione delle DGT nei sedimenti del Toce in laboratorio (sinistra). Al momento del ritiro le DGT sono state sciacquate con acqua milliQ (destra) e analizzate.

Un'aliquota dei sedimenti è stata liofilizzata e la concentrazione di Hg è stata analizzata sulla frazione di granulometria < 63 µm. Le analisi sono state condotte mediante analizzatore AMA254. I risultati sono riportati in Tab. 4.3.5.

Tab 4.3.5. Concentrazione di mercurio totale nei sedimenti prelevati a ottobre 2014 in 4 siti di studio del fiume Toce.

Sito	Mercurio nei sedimenti	
	mg Hg kg ⁻¹ p.s.	
Prata	0,038	
Bosco Tenso	0,051	
Premosello	0,102	
Ornavasso	0,115	

Durante l'esperimento sono stati misurati temperatura dell'acqua, pH, conducibilità elettrica, ossigeno disciolto (Tab. 4.3.6). La resina chelante è stata analizzata subito dopo l'estrazione, mediante analizzatore AMA254, con le stesse modalità descritte per l'esperimento in campo.

Tab 4.3.6. Parametri chimico-fisici misurati durante l'esposizione in laboratorio delle DGT nei sedimenti del Toce prelevati a ottobre 2014 in quattro siti.

	Temperatura °C	Ossigeno disciolto % saturazione	Conducibilità μS cm ⁻¹	pH unità di pH
Prata	18	66,4	550	7,8
Bosco Tenso	18,3	62,3	405	7,93
Premosello	18,1	74,1	365	8,06
Ornavasso	18,1	67,8	443	7,78

I risultati sono riportati in Fig. 4.3.11 per le *probes*. Le unità di DGT hanno accumulato una massa maggiore di Hg nei sedimenti provenienti da Bosco Tenso e Ornavasso. I valori più bassi sono stati registrati a Prata. Come per l'esperimento in campo, anche in questo caso non sono visibili trend di concentrazione lungo il profilo verticale e i valori sono simili per gli strati esposti nell'acqua e nei sedimenti.

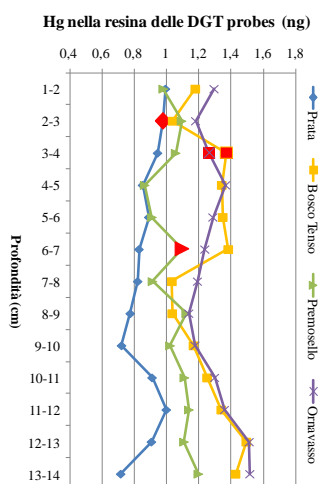


Fig. 4.3.11. Risultati della prova di esposizione delle DGT nei sedimenti del Toce in laboratorio: massa di Hg (ng) misurata in strati da 1 cm di spessore delle DGT *probes* dopo 14 giorni di esposizione. Simboli rossi: separazione tra la porzione di DGT esposta nell'acqua e nei sedimenti.

Il grafico seguente mostra invece le concentrazioni nelle *pistons* (Fig. 4.3.12).

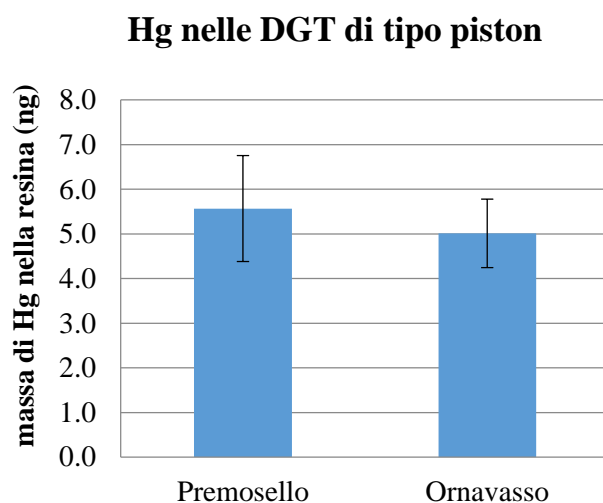


Fig. 4.3.12. Massa di Hg (media ± deviazione standard) misurata nelle DGT di tipo *piston* dopo 14 giorni di esposizione in laboratorio nei sedimenti di 2 stazioni del Toce.

Utilizzando l'equazione 1, è stato calcolato il valore medio di concentrazione di mercurio labile nell'acqua e nei sedimenti delle singole stazioni. I risultati sono riportati in Tab. 4.3.7. In generale, i valori sono simili tra i siti indagati, con un leggero gradiente crescente monte-valle. Per quanto riguarda Premosello e Ornavasso, i due tipi di DGT hanno permesso di ottenere valori simili. Le concentrazioni sono molto basse, come atteso per un sistema chiuso, in cui il rifornimento di Hg è limitato. Risultati paragonabili sono stati ottenuti nell'esperimento analogo condotto nel precedente anno di attività CIP AIS (2014).

Tab 4.3.7. Concentrazione di mercurio totale biodisponibile nell'acqua e nei sedimenti nei 4 siti di studio del fiume Toce, misurata mediante l'esposizione in laboratorio per 14 giorni di unità di DGT di tipo *probe* e *piston*.

Tipo di unità DGT	Concentrazione di Hg biodisponibile		
	<i>Probe</i> acqua	<i>Probe</i> sedimenti	<i>Piston</i> sedimenti
Sito	ng L ⁻¹	ng L ⁻¹	ng L ⁻¹
Prata	2	7	-
Bosco Tenso	6	10	-
Premosello	7 ± 4	9 ± 1	13 ± 6
Ornavasso	8 ± 4	11 ± 1	10 ± 4

Bibliografia

- Adams R.G., Lohmann R., Fernandez L.A., MacFarlane J.K., Gschwend P.M. 2007. Polyethylene devices: Passive samplers for measuring dissolved hydrophobic organic compounds in aquatic environments. *Environ. Sci. Technol.*, 41: 1317-1323.
- Ahlf, W., Drost, W., Heise, S., 2009. Incorporation of metal bioavailability into regulatory frameworks-metal exposure in water and sediment. *Journal of Soils and Sediments*, 9: 411-419.
- Belfiore C., 1983. Guida per il riconoscimento delle specie animali delle acque interne italiane. Ephemeropteri (Ephemeroptera). C.N.R. AQ/1/201, N. 21. Consiglio Nazionale delle Ricerche, Verona, 113 pp.
- Bopp R.F., Simpson H.J., Olsen C.R., Trier R.M., Kostyk N. 1982. Chlorinated hydrocarbons and radionuclide chronologies in sediments of the Hudson River and estuary, New York. *Environ. Sci. Technol.*, 16: 666-676.
- Buffagni A., Erba S., 2007. Macroinvertebrati acquatici e direttiva 2000/60/EC (WFD). Notiziario dei Metodi Analitici

- 1, marzo 2007. Istituto di Ricerca sulle Acque – CNR. 144 pp.
- Campaioli S., Ghetti P.F., Minelli A., Ruffo S. 1994. Manuale per il riconoscimento dei macroinvertebrati delle acque dolci italiane. Provincia autonoma di Trento, APR&B, Trento. 357 pp.
- CIP AIS. 2013. Indagini su DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. Rapporto annuale 2012 e Quinquennale 2008-2013.
- CIP AIS. 2014. Indagini sul DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. Rapporto annuale 2013.
- Davison W., Zhang H., 1995. Performance characteristics of diffusion gradients in thin films for the in situ measurement of trace metals in aqueous solution. *Analytical Chemistry*, 67: 3391-3400.
- De Bruijn J., Busser F., Seinen W. and Hermens J. 1989. Determination of octanol/water partition coefficients for hydrophobic organic chemicals with the "slow-stirring" method. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 6: 499-512
- Diviš P., Leermakers M., Dočekalová H., Gao Y., 2005. Mercury depth profiles in river and marine sediments measured by diffusive gradients in thin films technique with two different specific resins. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 382: 1715-1719.
- D.M. 260/2010. Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare. - "Regolamento recante i criteri tecnici per la classificazione dello stato dei corpi idrici superficiali, per la modifica delle norme tecniche del decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152, recante norme in materia ambientale, predisposto ai sensi dell'articolo 75, comma 3, del medesimo decreto legislativo", *Gazzetta Ufficiale n. 30*, suppl. ord. n. 31L del 7 febbraio 2011.
- Dočekalová H., Diviš P., 2005. Application of diffusive gradient in thin films technique (DGT) to measurement of mercury in aquatic systems. *Talanta*, 65: 1174-1178.
- Gaggino G.F., Gerletti M., Marchetti R., Pennacchioni A., 1975. Inquinamento da mercurio nelle acque interne italiane: il fiume Toce. *Inquinamento*, 2: 2-10.
- Gobas F.A.P.C., Morrison H.A. 2000. Bioconcentration and biomagnification in the aquatic environment. In: Boethling RS e Mackay D (Eds.), *Handbook of property estimation methods for chemicals*. CRC Press, Boca Raton, FL. 189-231.
- Goodyear K.L., McNeill S., 1999. Bioaccumulation of heavy metals by aquatic macro-invertebrates of different feeding guilds: a review. *The Science of the Total Environment*, 229: 1-19.
- Hale S.E., T.J. Martin K.U. Goss H.P.H. Arp and D. Werner. 2010. Partitioning of organochlorine pesticides from water to polyethylene samplers. *Environ. Poll.* 158: 2511-2517.
- Huang, W., Peng, P., Yu, Z., Fu, J. 2003. Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments. *Applied Geochemistry* 18: 955-972.
- Liess, M., Von Der Ohe P. C., 2005. Analyzing effects of pesticides on invertebrate communities in streams. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24.: 954-965.
- Lohmann R. 2012. Critical review of low-density polyethylene's partitioning and diffusion coefficients for trace organic contaminants and implications for its use as a passive sampler. *Environ Sci Technol* 46: 606-618.
- 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.
- Malaj E., Grote M., Schäfer R.B., Brack W., von der Ohe P.C., 2012. Physiological sensitivity of freshwater macroinvertebrates to heavy metals. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 31: 1754-1764.
- OECD. 2008. OECD Guidelines for the Testing of Chemicals. Protocol n.315. Bioaccumulation in Sediment-dwelling Benthic Oligochaetes.
- Rivosecchi L. 1984. Guida per il riconoscimento delle specie animali delle acque interne italiane. Ditteri. C.N.R. AQ/1/206, N. 28. Consiglio Nazionale delle Ricerche, Verona, 177 pp.
- Sansoni G., 1988. Atlante per il riconoscimento dei macroinvertebrati dei corsi d'acqua italiani. Provincia autonoma di Trento, Trento, 191 pp.
- Seth, R., D. Mackay, and J. Muncke. 1999. Estimating the organic carbon partition coefficient and its variability for hydrophobic chemicals. *Environ. Sci. Technol.* 33:2390-2394.
- ter Braak C.J.F., Verdonschot PFM. 1995. Canonical correspondence analysis and related multivariate methods in aquatic ecology. *Aquatic Science*, 57: 255-289.
- Ullrich S.M., Tanton T.W., Abdrashitova S.A., 2001. Mercury in the Aquatic Environment: A Review of Factors Affecting Methylation. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 31: 241-293.
- Usseglio-Polatera P., Bournaud M., Richoux P., Tachet H. (2000). Biological and ecological traits of benthic freshwater macroinvertebrates: Relationships and definition of groups with similar traits. *Freshwater Biology*, 43: 175-205.
- Vignati D.A.L. & Guilizzoni P. 2011. Metalli nel Lago Maggiore: livelli naturali e antropici. *Acqua & Aria*, 1: 22-27.

5. INDAGINE SUI SEDIMENTI DEL LAGO MAGGIORE

5.1. Campionamento, preparazione dei campioni e datazione

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

Durante il mese di aprile 2014 sono state raccolte, con un carotatore a gravità, 7 carote di sedimento nel Lago Maggiore, come previsto dal programma triennale, e destinate all'analisi degli inquinanti organici persistenti, dei metalli pesanti, dei carotenoidi e delle tossine algali.

In base alle conoscenze acquisite negli studi precedenti, per il Bacino di Pallanza (quello più vicino alla sorgente inquinante da DDT), sono state campionate alcune stazioni (13, 16 e 17) già considerate nelle ultime campagne. Sono state inoltre incluse altre due stazioni (1 e B3) per formare un transetto che unisca idealmente l'area di Fondotoce, maggiormente interessata dal deposito di sedimento fluviale, con lo sbocco della Baia di Pallanza nel bacino principale del Lago Maggiore. Nella baia di Pallanza sono stati anche effettuati alcuni tentativi di campionamento del sedimento in prossimità dell'Isola Bella, dove però non è stato possibile ritrovare sedimento recente. Perciò tutte le carote sono state prelevate nella parte settentrionale del Bacino di Pallanza, dove il sedimento è tendenzialmente limoso.

Le altre due stazioni di campionamento si situano lungo l'asse principale del Lago, come nelle campagne precedenti, all'altezza di Ghiffa (57) e di Arona (28).

Rispetto alle campagne precedenti, sono state introdotte due nuove località di campionamento. La prima è la posizione 57, collocata leggermente più a Nord dei precedenti punti di prelievo nell'area più profonda del Lago Maggiore, in quanto nelle stazioni abituali il sedimento è molto disturbato, probabilmente a causa di movimenti massivi del sedimento. La posizione B3, invece, è stata scelta in prossimità del canneto di Fondotoce, in un punto molto prossimo al punto di ingresso del Toce nel Lago Maggiore.

Le coordinate delle stazioni di prelievo sono riportate nella tabella 3.1.1. e la loro localizzazione mostrata nella figura 5.1.1.



Fig. 5.1.1. Stazioni di campionamento dei sedimenti.



Fig. 5.1.2. Prelievo di sedimento lacustre mediante carotatore a gravità.

Una volta raccolte le carote di sedimento sono state sezionate, fotografate (Fig. 5.1.3), preparate per l'analisi dei carotenoidi e delle microcistine, e distribuite ai colleghi dell'IRSA per le analisi dei metalli in tracce e composti organici. Tutte le carote di sedimento sono state analizzate per le diatomee sub-fossili nei primi 10-30 cm; è questo infatti l'intervallo entro il quale si è notato il sensibile cambiamento nei popolamenti a diatomee registrato a partire nel 1989 (Marchetto *et al.*, 2004). L'analisi delle diatomee ci ha fornito un modo semplice e affidabile di datare il sedimento, e di calcolare i tassi di sedimentazione relativi a queste carote sono riportati in tabella 3.1.2. Infatti l'analisi diatomologica si è dimostrata un valido strumento di datazione in quanto l'evoluzione temporale dei popolamenti a diatomee nel corso degli ultimi 50 anni è ben documentata sia dalla letteratura (Ruggiu, 1989, Ruggiu *et al.*, 1998), sia da uno studio recente sui sedimenti (Marchetto e Musazzi, 2001; Marchetto *et al.*, 2004) e quindi è possibile dai singoli profili riconoscere con un notevole grado di affidabilità i vari livelli in cui si sono verificate le principali modificazioni nella comunità planctonica. I lavori citati hanno anche mostrato che la composizione specifica dei campioni di diatomee in carote prelevate in varie parti del Lago Maggiore differiscono per la componente bentonica, ma sono molto omogenee per quanto riguarda le specie planctoniche. In questo caso è stata utilizzata la rapida transizione da popolazioni planctoniche dominate da piccoli *Stephanodiscus* a popolazioni dominate da *Cyclotella comensis* avvenuta nel 1989 e documentata anche dalle analisi mensili di fitoplancton. Per le carote più lunghe è stato utilizzato un secondo marker stratigrafico, rappresentato dalla transizione inversa tra *Stephanodiscus* a *Cyclotella*, ritrovata anche in altre carote precedenti e datata al 1963.

Dopo aver ottenuto i tassi di sedimentazione, le carote sono state subcampionate in modo da ottenere campioni triennali per il periodo dal 1989 al 2014 e circa decennali per il periodo precedente (tabella 5.1.1 e 5.1.2). Tuttavia, nel caso delle carota 28, il cui tasso di sedimentazione anteriore era molto ridotto, sono state utilizzate sezioni decennali e trentennali.

Si deve comunque sottolineare che l'interpolazione tra i marker e l'estrapolazione a data precedenti al 1963 si basano sull'assunzione di una sedimentazione regolare, che non è valida in questo ambiente. Quindi le date indicate in questo capitolo sono da ritenersi indicative e approssimate, e non rappresentano in modo preciso gli anni indicati.

Oltre alle carote prelevate nel 2014, è stata subcampionata anche una carota prelevata nel 2011 nella stazione di Arona (stazione 28), che aveva una lunghezza maggiore e permetteva quindi di risalire maggiormente nel tempo. Da questa carota sono stati prelevati 10 campioni decennali, per coprire l'ultimo secolo, e un campione basale, databile approssimativamente al diciottesimo secolo.

Tabella 5.1.1. Coordinate delle carote prelevate nel 2014

Carota	Latitudine	Longitudine
LM14/1/1	45° 56.1'	8° 30.3'
LM14/13/2	45° 54.8'	8° 32.9'
LM14/16/1	45° 55.1'	8° 31.9'
LM14/17/1	45° 55.5'	8° 31.9'
LM14/B3	45° 56.1'	8° 30.7'
LM14/28	45° 44.6'	8° 35.1'
LM14/57	45° 57.0'	8° 38.0'

Tabella 3.1.2. Datazione delle carote prelevate nel 2014

Carota	Profondità databile al 1989 (cm)	tasso di sedimentazione 1989-2014 (cm/anno)	Profondità databile al 1963 (cm)	tasso di sedimentazione 1963-1989 (cm/anno)
LM14/1/1	13	0,52		
LM14/13/2	16	0,64		
LM14/16/1	21	0,84		
LM14/17/1	5	0,20		
LM14/B3	8	0,32	13	0,19
LM14/28	5	0,20	15	0,38
LM14/57	8	0,32	21	0,50

Tabella 3.1.3. Sezioni prelevati dalle carote corte del 2014

Carota		LM14 1/1		LM14 13/2		LM14 16/1		LM14 17/1	
dal	al	da cm	a cm	da cm	a cm	da cm	a cm	da cm	a cm
2011	2014	0.0	1.6	0.0	1.9	0.0	2.5	0.0	0.6
2008	2011	1.6	3.1	1.9	3.8	2.5	5.0	0.6	1.2
2005	2008	3.1	4.7	3.8	5.8	5.0	7.6	1.2	1.8
2002	2005	4.7	6.2	5.8	7.7	7.6	10.1	1.8	2.4
1999	2002	6.2	7.8	7.7	9.6	10.1	12.6	2.4	3.0

Tabella 3.1.5. Sezioni prelevati dalle carote lunghe del 2014 e dalla carota LM11 28/2

Carota LM11 28/2				Carota LM14 28/2				Carota LM14 B3/3				Carota LM14 52			
dal	al	da cm	a cm	dal	al	da cm	a cm	dal	al	da cm	a cm	dal	al	da cm	a cm
2000	2010	0.0	2.0	2004	2014	0.0	1.9	2011	2014	0.0	1.1	2008	2014	0.0	2.0
1990	2000	2.0	4.0	1995	2004	1.9	3.8	2007	2011	1.1	2.2	2001	2008	2.0	4.1
1980	1990	4.0	6.0	1985	1995	3.8	5.8	2004	2007	2.2	3.2	1995	2001	4.1	6.1
1970	1980	6.0	8.0	1976	1985	5.8	7.7	2001	2004	3.2	4.3	1991	1995	6.1	8.2
1960	1970	8.0	10.0	1966	1976	7.7	9.6	1997	2001	4.3	5.4	1987	1991	8.2	10.2
1950	1960	10.0	12.0	1934	1966	9.6	16.0	1986	1997	5.4	9.0	1973	1987	10.2	17.0
1940	1950	12.0	14.0	1902	1934	16.0	22.4	1967	1986	9.0	12.6	1960	1973	17.0	23.8
1930	1940	14.0	16.0					1948	1967	12.6	16.2	1946	1960	23.8	30.6
1920	1930	16.0	18.0					1930	1948	16.2	19.8	1932	1946	30.6	37.4
1910	1920	18.0	20.0					1911	1930	19.8	23.4	1919	1932	37.4	44.2
1730	1720	56.0	58.0					1892	1911	23.4	27.0	1905	1919	44.2	51.0
								1874	1892	27.0	30.6	1896	1905	51.0	55.5
								1855	1874	30.6	34.2				

1/1 13/2 16/1

17/2 B3/3 57

28/1 28/2

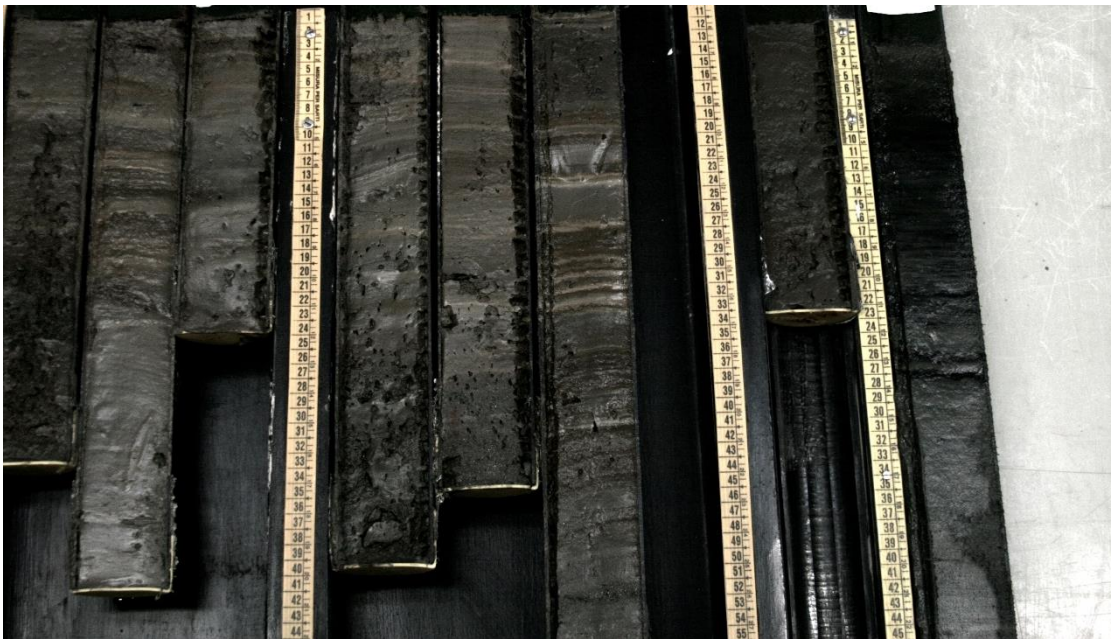


Fig. 3.1.3. Carote prelevate nel 2014 e utilizzate per le analisi.

Bibliografia

- Marchetto, A. & S. Musazzi. 2001. Comparison between sedimentary and living diatoms in Lago Maggiore (N. Italy): implications of using transfer functions. *J. Limnol.* 60: 19-26.
- Marchetto, A., A. Lami, S. Musazzi, J. Massafiero, L. Langone, & P. Guilizzoni. 2004. Lake Maggiore (N. Italy) trophic history: fossil diatom, plant pigments, chironomids and comparison with long-term limnological data. *Quaternary International*, 2003: 97-110.
- Ruggiu, D. 1989. An evaluation of phytoplankton communities of Lago Maggiore typifying the stages of its trophic evolution. *Mem. Ist. ital. Idrobiol.*, 46: 89-102.
- Ruggiu, D., G. Morabito, P. Panzani & A. Pugnetti. 1998. Trends and relations among basic phytoplankton characteristics in the course of the long-term oligotrophication of Lake Maggiore (Italy). *Hydrobiologia*, 369/370: 243-257.

5.2. Contaminanti nei sedimenti del Lago Maggiore

Licia Guzzella, Claudio Roscioli, Francesca Pisanello, CNR-IRSA, Brugherio (MB)

Durante il mese di aprile 2014 il CNR-ISE ha 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 17) già considerate nelle ultime campagne. Sono state inoltre incluse altre due stazioni (1 e B3) per formare un transetto che unisca idealmente l'area di Fondotoce, maggiormente interessata dal deposito di sedimento fluviale, con lo sbocco della Baia di Pallanza nel bacino principale del Lago Maggiore. Le altre due stazioni di campionamento sono state situate lungo l'asse principale del Lago, come nelle campagne precedenti, all'altezza di Ghiffa (57) e di 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 per il periodo compreso tra gli anni '90 e il 2014; dopo le prime due sezioni superficiali, le tre sezioni successive sono state riunite per diminuire il numero dei campioni da analizzare (come previsto dal progetto). Per il DDT le carote B3 e 28 sono state analizzate anche per gli strati più profondi e per la carota 28 sono state analizzate anche sezioni appartenenti alla stessa stazione ma campionata nel 2011, per avere un dettaglio più fine anche nel periodo 1950-1980. In questo capitolo vengono riportati i risultati relativi alla determinazione dei principali contaminanti organoclorurati (PCB, DDT), dei PBDE, degli IPA e del carbonio organico.

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. Per le tecniche analitiche e la validazione si veda il capitolo 6 sui sedimenti dei tributari

Il carbonio organico (tabella 5.2.1) delle carote raccolte nella Baia è piuttosto stabile e contenuto con una media di $2,7 \pm 0,7$ per le carote B3 e 1 e $2,5 \pm 0,8$ per le carote 13, 16 e 17. Le eventuali differenze osservate tra le varie stazioni per quanto riguarda le concentrazioni degli inquinanti non saranno quindi imputabili ad una differenza nel carbonio organico del sedimento.

L'asse Centro-Sud del Lago presenta, invece, un arricchimento in carbonio organico con un valore medio di $3,7 \pm 0,6$ per la carota 57 e di $5,1 \pm 1,2$ per la carota 28 (quasi doppio rispetto alla Baia di Pallanza), prelevata nella parte più a Sud del Lago dove si accumula il particolato più fine.

Tab 5.2.1. Percentuale di carbonio organico nelle sezioni di carote di sedimento del Lago Maggiore

Nome carota	DATA (anni)	% CO	Nome carota	DATA (anni)	% CO
LM B3	2011-2014	3,4	LM 13	2011-2014	3,5
	2007-2011	3,5		2008-2011	3,1
	1997-2007	3,8		1999-2008	2,3
	1986-1997	3,2	LM 57	2011-2014	3,3
	1967-1986	3,3		2008-2011	4,4
	1948-1967	2,5		1999-2008	3,5
	1930-1948	2,1	LM 28 2014	2004-2014	3,2
	1911-1930	1,8		1995-2004	6,8
		1966-1995		6,1	
LM 1	2011-2014	2,3	LM 28 2011	1934-1966	5,6
	2008-2011	2,6		1902-1934	4,0
	1999-2008	1,7		1970-1980	5,9
LM 17	2011-2014	2,0		1960-1970	4,8
	2008-2011	2,3		1950-1960	4,4
	1999-2008	1,4			
LM 16	2011-2014	3,5			
	2008-2011	2,9			
	1999-2008	1,3			

Per quanto riguarda la contaminazione da DDT (tabella 5.2.2), si osserva in generale per la Baia di Pallanza un'ampia variabilità sia in termini temporali che spaziali. Per le prime tre sezioni considerate i campioni meno contaminati sono quelle superficiali (2011-2014) delle carote B3, 1, 16 e 13, mentre la stazione 17 evidenzia concentrazioni nei sedimenti superficiali (2011-2014) che raggiungono i 150 ng g⁻¹ p.s. Per quanto concerne la scala temporale le massime concentrazioni sono sempre state osservate nella sezione relativa al 1999-2008, che comprendono la sedimentazione del materiale particellato trasportato durante gli eventi di piena del 2000 e 2004. Anche per queste sezioni la carota 17 è quella più contaminata con valori che per il periodo 1999-2008 raggiungono i 550 ng g⁻¹ p.s. Anche in passato, nelle carote raccolte a marzo 2011 (CIPAIS, 2012), la stazione 17 era risultata più contaminata rispetto alle altre considerate. Nelle stazioni della Baia di Pallanza prevale la contaminazione del p,p'-DDD (circa il 40-50% del DDx totale) sugli altri metaboliti e rispetto al composto parentale.

Le altre carote, la 57 e la 28, prelevate lungo l'asse Centro-Sud del Lago mostrano una contaminazione da DDx simile a quella delle carote più contaminate della Baia per la stazione 57 e più elevata, soprattutto nel periodo antecedente al 2008, per la stazione 28. In quest'ultima carota la distribuzione percentuale dei vari composti del DDx cambia e il composto prevalente risulta essere il p,p'-DDE (50% del DDx totale), rilevando probabilmente un'origine dovuta non solo al trasporto diretto attraverso la movimentazione di sedimento contaminato dalla Baia di Pallanza, ma anche al rilascio dalla degradazione degli organismi acquatici (che trasformano il DDT in DDE). Tale andamento è in accordo con i risultati pregressi relativi al periodo 2008-2011 (CIPAIS, CIPAIS, 2009; 2010; 2011; 2012; 2013) e 2002-2007 (CIPAIS, 2008).

Tab. 5.2.2. Concentrazioni di DDX nelle sezioni di carote di Lago Maggiore (ng g⁻¹ p.s.). LR = limite di rilevabilità (DDx <0,01 ng g⁻¹).

Carota	DATA (anni)	o,p'-DDE	p,p'-DDE	o,p'-DDD	p,p'-DDD	o,p'-DDT	p,p'-DDT	Σ DDx
LM B3	2011-2014	1,73	11,95	4,99	10,10	0,29	1,95	31,01
	2007-2011	2,77	17,50	8,17	19,39	0,32	0,77	48,92
	1997-2007	7,12	38,48	13,82	34,79	0,33	7,76	102,30
	1986-1997	33,41	176,03	39,03	157,31	1,08	3,86	410,72
	1967-1986	151,24	856,75	342,66	1518,78	17,79	38,69	2925,91
	1948-1967	134,29	349,59	192,67	685,36	5,64	30,95	1398,50
	1930-1948	9,32	35,15	17,13	74,86	0,54	2,60	139,60
1911-1930	2,04	8,38	3,59	14,92	0,24	0,41	29,58	
LM 1	2011-2014	1,15	5,45	2,74	6,42	0,07	1,02	16,85
	2008-2011	1,67	16,59	5,09	30,30	0,05	1,57	55,27
	1999-2008	2,00	13,40	4,28	33,89	<LR	20,41	73,98
LM 17	2011-2014	7,78	31,22	15,43	84,80	0,47	11,21	150,91
	2008-2011	6,61	27,70	16,12	80,01	0,48	14,67	145,59
	1999-2008	10,66	50,23	36,61	388,09	10,73	51,71	548,03
LM 16	2011-2014	1,68	6,98	6,80	13,21	1,63	5,69	35,99
	2008-2011	1,46	5,70	6,86	19,61	0,57	9,77	43,97
	1999-2008	3,90	9,20	19,24	83,04	3,32	19,50	138,20
LM 13	2011-2014	3,73	15,47	9,74	25,54	0,66	1,97	57,11
	2008-2011	2,30	10,31	6,37	19,36	0,76	19,97	59,07
	1999-2008	3,52	14,00	11,94	31,68	0,85	4,18	66,17
LM 57	2011-2014	10,14	34,42	21,79	62,35	0,32	2,06	131,08
	2008-2011	12,33	40,35	26,34	75,98	0,35	2,40	157,75
	1999-2008	12,84	38,83	24,45	78,36	0,55	7,70	162,73
LM 28 2014	2004-2014	2,97	28,26	8,20	23,96	0,14	0,95	64,48
	1995-2004	5,11	36,83	10,49	27,24	0,72	1,56	81,95
	1966-1995	79,18	779,63	115,58	518,26	0,62	3,74	1497,01
	1934-1966	155,51	687,45	118,10	549,18	1,73	8,13	1520,10
	1902-1934	4,42	21,79	5,68	28,58	0,16	1,18	61,81
LM 28 2011	1970-1980	122,49	625,85	131,40	715,83	1,85	9,32	1606,74
	1960-1970	36,50	160,56	44,05	168,35	0,82	3,57	413,85
	1950-1960	7,91	41,89	10,94	42,42	0,20	0,05	104,01

Per quanto riguarda le due carote, B3 e 28, la figura 5.2.1 illustra l'andamento temporale dal 1950 ad oggi. Per entrambe le carote si evidenzia un picco di contaminazione negli anni '60 e '70 in concomitanza con la massima produzione di DDT tecnico e concentrazioni comunque molto elevate anche negli anni '50-'60. Si conferma la presenza prevalente di p,p'-DDD nella carota B3 vicino alla foce del Toce e di p,p'-DDE nella carota 28.

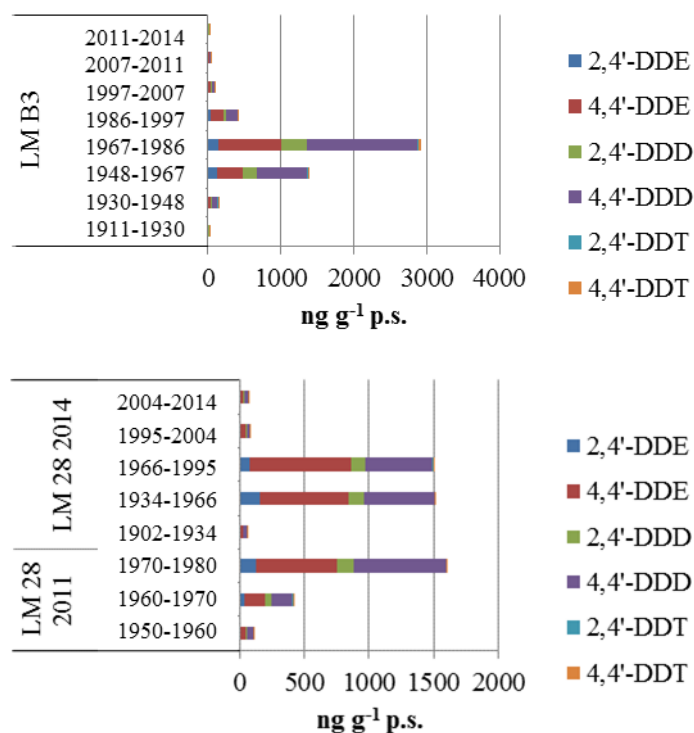


Fig. 5.2.1. Concentrazioni di DDx nelle sezioni di carote B3 e 28 del Lago Maggiore (ng g⁻¹ p.s)

L'arricchimento della contaminazione della carota 28 rispetto alle altre carote era già stato evidenziato nel 2008 e 2011 (CIP AIS, 2009; 2012) ed è probabilmente da imputare sia ad un arricchimento del carbonio organico (circa doppio rispetto alla Baia di Pallanza) che ad un arricchimento in materiale più fine e contaminato che esce dalla cuvetta lacustre trasportato dal flusso d'acqua del Ticino emissario.

Infine, per quanto concerne i PCB (tabella 5.2.3), le concentrazioni totali osservate nei sedimenti della Baia di Pallanza sono molto contenute e comprese tra 3 e 12 ng g⁻¹ p.s. in tutte e cinque le carote considerate e non si osservano differenze tra le varie stazioni considerate nel Baia, né tra i diversi periodi temporali considerati. Per quanto concerne l'asse Centro-Sud del Lago Maggiore, le carote 57 e 28 sono caratterizzate da una contaminazione più elevata compresa tra 17 e 27 ng g⁻¹ p.s. di PCB totale per la carota 57 e di 12-42 ng g⁻¹ p.s. di PCB totale per la carota 28. Tale andamento è coerente con l'aumento in carbonio organico presente nei sedimenti e non evidenzia aree localizzate di contaminazione.

Le concentrazioni osservate di PCB nei sedimenti della Baia di Pallanza e dell'asse Centro-Sud del Lago sono simili a quelle delle carote raccolte nel periodo 2008 e 2011 (CIP AIS, 2009; 2012).

Per quanto concerne i congeneri presenti, in Fig. 5.2.2. sono riportate, come esempio, le medie delle prime tre sezioni relative alle stazioni 17 e 28. In generale il contributo percentuale dei vari congeneri è simile per tutti i sedimenti con una abbondanza prevalente dei PCB-138, PCB-153 e PCB-180 come prevedibile in base alla composizione della miscela commerciale utilizzata in passato (Aroclor 1256 e 1260).

Considerando i valori misurati per gli IPA (Tabella 5.2.4), la Baia di Pallanza mostra un valore medio per le cinque stazioni considerate di circa 450 ng g⁻¹ p.s. con concentrazioni superiori nei sedimenti più antichi (1999-2008) e decrescenti verso le sezioni più recenti. Passando a considerare la stazione 57 le concentrazioni totali di IPA aumentano a circa 1000 ng g⁻¹ p.s. e per la stazione 28 a 1400 ng g⁻¹ p.s. Come già evidenziato per DDT e PBDE, anche l'aumento degli IPA non può essere spiegato solo con un aumento del carbonio organico del sedimento, ma anche con un arricchimento

in particelle fini molto contaminate che tendono a scappare dalla cuvetta lacustre verso il Ticino emissario.

La contaminazione da IPA nei sedimenti sia della Baia di Pallanza che dell'asse lacustre principale evidenzia la presenza sia degli IPA a basso peso molecolare, costituiti da 2 e 3 anelli aromatici, sia degli IPA ad alto peso molecolare, costituiti da 4, 5 e 6 anelli aromatici. Il profilo di contaminazione medio mostra, in particolare, la prevalenza del Benzo(b)fluorantene, Perilene, Benzo(g,h,i)perilene, Pirene, Fenantrene e Fluorantene.

Infine, per quanto riguarda i PBDE la tabella 5.2.5. riporta i risultati ottenuti per le tre sezioni comprese tra il 1999 e il 2014. In generale la Baia di Pallanza risulta uniformemente contaminata tra le diverse stazioni, mentre è evidente un trend temporale che riguarda tutte le carote con l'eccezione della carota 13. Il trend temporale evidenzia un aumento dei PBDE nelle sezioni più recenti: dal 2008 al 2014. Per la carota 57 campionata più a Nord rispetto ai precedenti punti di prelievo degli anni passati, la contaminazione è più elevata, pari mediamente a $45 \text{ ng g}^{-1} \text{ p.s.}$, mentre la stazione 28 si attesta sui $114 \text{ ng g}^{-1} \text{ p.s.}$, con valore più che doppio rispetto alla carota 57. Tale aumento non è spiegabile solo in base all'aumento del contenuto di sostanza organica dei sedimenti, ma è senz'altro dovuto anche al trasporto di sedimenti contaminati derivati dai tributari lombardi (Boesio e Bardello) (vedasi capitolo 7).

La contaminazione da PBDE è principalmente dovuta alla presenza del BDE-209 (70-99% del totale a seconda del campione), seguita dal BDE-47, -99 e -100.

Tab. 5.2.3. Concentrazioni di PCB nelle sezioni di carote di Lago Maggiore (ng g⁻¹ p.s.). LR = limite di rilevabilità (PCB <0,01 ng g⁻¹).

Carota	DATA (anni)	PCB 18	PCB 28+31	PCB 52	PCB 44	PCB 101	PCB 149	PCB 118	PCB 153	PCB 138	PCB 180	PCB 170	PCB 194	PCB 209	Σ PCB
LM B3	2011-2014	0,03	0,09	0,09	<LR	0,59	0,61	0,74	1,13	1,55	0,94	0,41	0,14	0,13	6,45
	2007-2011	0,02	<LR	0,02	<LR	0,91	0,71	1,06	1,19	1,75	0,79	0,51	0,13	0,01	7,10
	1997-2007	<LR	0,06	0,18	0,11	1,74	1,31	1,29	2,09	2,89	1,45	0,60	0,27	0,17	12,16
LM 1	2011-2014	0,14	0,41	0,32	0,23	1,09	0,63	0,84	0,98	1,25	0,93	0,48	0,35	0,21	7,86
	2008-2011	0,06	0,17	0,07	0,04	0,46	0,45	0,80	0,76	1,14	0,78	0,41	0,16	0,36	5,66
	1999-2008	<LR	<LR	0,08	0,12	0,21	0,62	0,70	1,20	1,33	0,87	0,31	0,24	2,55	8,23
LM 17	2011-2014	<LR	<LR	<LR	<LR	0,45	0,43	0,65	0,85	1,06	0,73	0,32	0,23	0,36	5,08
	2008-2011	<LR	<LR	0,06	<LR	0,62	0,38	0,84	0,94	1,51	1,15	0,41	0,21	0,27	6,39
	1999-2008	<LR	<LR	0,06	0,02	0,32	0,58	0,59	0,84	1,33	0,84	0,39	0,17	0,23	5,37
LM 16	2011-2014	0,62	0,40	0,35	0,36	1,83	1,56	1,20	1,81	1,93	1,07	0,78	0,47	0,36	12,74
	2008-2011	<LR	0,08	0,04	0,04	1,04	0,77	0,67	1,00	1,45	0,55	0,28	0,24	0,10	6,26
	1999-2008	0,05	0,07	0,05	0,09	0,46	0,34	0,38	0,63	0,65	0,36	0,21	0,06	0,08	3,43
LM 13	2011-2014	0,35	0,17	0,38	0,25	1,02	0,89	1,07	1,27	1,75	0,69	0,19	0,13	0,30	8,46
	2008-2011	0,33	0,33	0,59	0,37	1,07	1,04	0,81	1,17	1,87	0,69	0,45	0,22	0,16	9,10
	1999-2008	0,03	0,10	0,05	0,04	1,18	0,82	0,82	1,37	1,71	0,81	0,64	0,22	0,11	7,90
LM 57	2011-2014	0,07	<LR	0,06	0,19	2,34	2,20	1,83	3,42	3,39	1,98	0,83	0,37	0,30	16,98
	2008-2011	1,37	0,81	0,84	0,75	3,67	3,45	2,64	3,98	4,57	2,63	1,57	0,74	0,56	27,58
	1999-2008	0,34	0,17	0,15	0,04	2,55	2,73	1,72	3,34	3,97	2,28	1,37	0,68	0,26	19,60
LM 28 2014	2004-2014	<LR	<LR	0,07	0,05	0,81	0,56	1,89	1,81	2,55	2,38	1,02	0,70	0,62	12,46
	1995-2004	<LR	0,08	<LR	<LR	1,75	1,47	3,63	3,94	5,92	3,85	1,72	0,88	0,62	23,86
	1985-1995	0,02	<LR	0,18	0,18	3,10	2,54	5,69	5,41	8,08	7,59	3,57	2,59	3,41	42,36

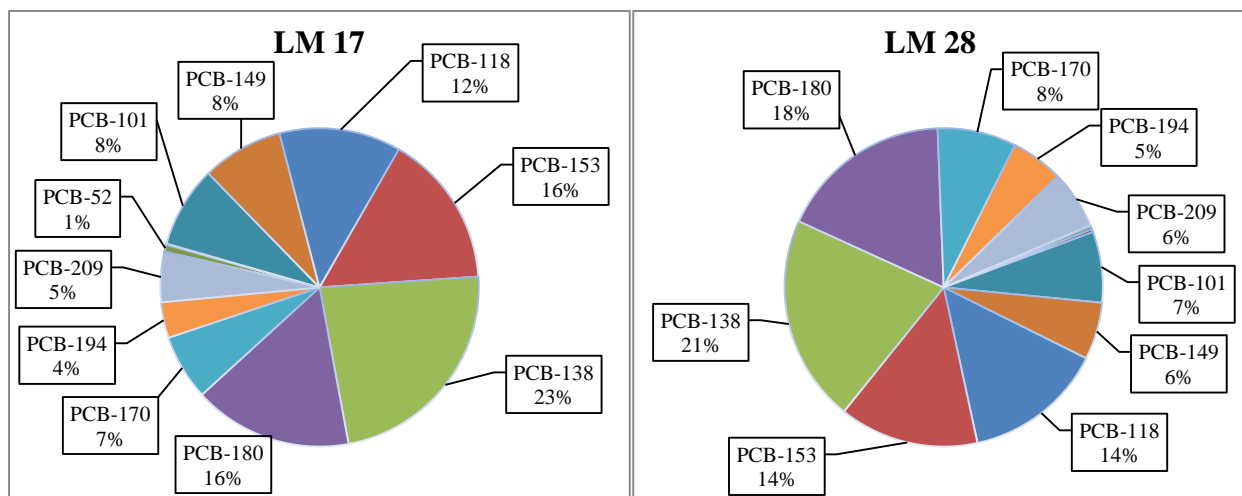


Fig. 5.2.2 – Distribuzione percentuale dei PCB in alcune carote del Lago Maggiore: medie delle prime tre sezioni delle carote 17 e 28 del Lago Maggiore.

Per una valutazione sulla qualità dei sedimenti, non disponendo ancora di riferimenti italiani ufficiali, 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 e 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.

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 (*Probable 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, precedentemente elaborati da altri autori, applicando una combinazione di approcci teorici ed empirici, per questo vengono indicati come *Consensus Based SQG*. In tabella 5.2.6 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 e alcuni IPA.

Tab. 5.2.4. Concentrazioni di IPA nelle sezioni di carote di Lago Maggiore (ng g⁻¹ p.s.). LR = limite di rilevabilità (IPA <0,01 ng g⁻¹).

carota	DATA (anni)	Naftalene	Acenaftilene	Acenaftene	Fluorene	Fenantrene	Antracene	Fluorantene	Pirene	Crisene	Benzo(a,h)antracene	Benzo(b)fluorantene	Benzo(k)fluorantene	Benzo(a)pirene	Perilene	Indeno(1,2,3-cd)pirene	Dibenzo(a,h)antracene	Benzo(g,h,i)pirene	Σ IPA
LM B3	2011-2014	23,88	3,06	1,93	2,55	40,64	2,62	43,51	37,11	17,01	30,45	38,99	15,40	23,98	34,13	34,59	1,05	39,98	390,88
	2007-2011	20,60	2,19	1,97	2,52	47,58	4,34	54,22	45,29	23,83	37,74	43,01	15,37	21,11	57,62	29,62	1,01	31,41	439,41
	1997-2007	16,83	2,71	2,11	25,74	45,82	3,86	65,59	54,32	28,60	45,39	62,49	19,27	28,60	87,00	40,24	6,60	52,80	587,96
LM 1	2011-2014	7,11	1,59	1,45	22,32	28,43	1,27	24,05	21,82	9,73	15,42	23,28	6,91	8,12	17,12	4,04	2,36	9,16	204,17
	2008-2011	8,36	2,37	1,34	26,69	26,74	1,14	25,21	21,90	9,28	16,17	22,46	7,77	9,22	34,91	11,05	1,69	14,93	241,20
	1999-2008	220,80	9,93	6,18	226,37	20,06	5,62	35,85	27,76	10,13	18,44	16,29	11,95	3,83	65,40	13,06	1,46	5,22	698,34
LM 17	2011-2014	17,46	2,49	1,50	42,04	33,55	1,92	35,21	31,24	17,77	29,18	44,70	13,55	21,83	58,10	26,60	6,60	34,15	417,85
	2008-2011	19,24	2,12	1,49	42,21	39,14	2,79	45,30	52,14	18,64	28,61	45,62	14,81	20,86	96,07	18,43	3,69	39,11	490,25
	1999-2008	22,34	2,18	2,35	61,70	63,84	7,29	67,52	57,60	27,51	40,18	51,21	17,90	27,35	82,23	32,98	6,24	25,67	596,07
LM 16	2011-2014	15,64	1,79	1,01	20,01	31,42	1,15	28,20	24,62	9,15	19,30	29,08	9,21	10,36	19,65	17,67	1,03	24,04	263,33
	2008-2011	13,40	1,64	1,04	16,76	32,75	1,94	33,73	26,25	11,16	21,63	30,18	5,97	11,14	37,30	11,65	0,78	11,52	268,84
	1999-2008	12,13	1,42	0,84	19,49	37,85	2,93	40,91	32,28	15,16	25,88	28,53	8,52	12,65	37,45	15,95	0,83	12,77	305,56
LM 13	2011-2014	10,59	2,21	1,36	2,93	36,02	1,84	39,98	35,44	19,60	36,46	44,01	16,95	23,92	38,64	33,00	14,62	38,53	396,11
	2008-2011	11,50	1,80	1,49	3,30	33,35	1,47	33,53	30,48	12,50	23,96	37,30	15,20	16,56	61,51	19,55	4,83	28,59	336,93
	1999-2008	15,03	2,35	1,19	13,38	42,12	3,36	48,01	37,61	18,04	31,67	46,35	14,54	18,16	66,44	29,18	2,32	32,75	422,50
LM 57	2011-2014	18,46	3,05	4,30	32,20	75,66	8,16	108,99	91,16	46,41	70,98	84,14	24,19	43,39	278,99	54,20	9,83	64,92	1019,03
	2008-2011	23,18	4,32	5,34	18,47	88,15	10,71	125,65	107,06	45,87	77,78	94,57	35,81	51,26	267,47	61,52	11,13	71,82	1100,10
	1999-2008	14,06	3,65	3,14	17,27	59,64	5,49	100,76	83,05	39,91	64,14	91,12	35,57	39,24	222,37	56,11	9,60	61,47	906,58
LM 28 2014	2004-2014	17,43	3,21	2,85	2,38	69,79	6,10	90,85	74,71	41,90	69,70	107,79	42,18	47,49	109,99	67,71	9,25	84,39	847,71
	1995-2004	20,05	3,35	2,91	42,62	77,60	8,28	123,05	109,24	53,21	92,43	134,51	44,08	52,46	159,53	76,92	14,51	98,04	1112,78
	1966-1995	24,61	5,05	5,09	50,18	140,44	18,28	241,30	211,61	117,99	178,05	252,34	103,16	109,47	373,65	168,94	32,70	217,91	2250,78

Tab. 5.2.5. Concentrazioni di BDE nelle sezioni di carote di Lago Maggiore (ng g⁻¹ p.s.). LR = limite di rilevabilità (BDE <0,01 ng g⁻¹), n.d. = non determinabile per la presenza di interferenze

Carota	DATA (anni)	BDE 28	BDE 47	BDE 100	BDE 99	BDE 154	BDE 183	BDE 153	BDE 209	Σ BDE
LM B3	2011-2014	<LR	1,68	0,50	2,75	2,71	<LR	0,43	19,20	27,27
	2007-2011	0,11	0,68	0,34	1,76	0,29	<LR	0,26	21,65	25,09
	1997-2007	0,15	0,29	0,18	0,62	0,14	<LR	0,04	5,03	6,45
LM 1	2011-2014	0,05	0,25	0,02	0,56	<LR	<LR	<LR	20,48	21,36
	2008-2011	0,05	0,34	0,10	0,15	0,09	<LR	0,13	n.d.	-
	1999-2008	0,03	0,45	0,07	0,30	0,04	<LR	0,04	4,49	5,42
LM 17	2011-2014	<LR	0,24	0,14	0,41	0,04	<LR	<LR	47,81	48,64
	2008-2011	<LR	0,51	0,12	0,27	0,06	<LR	0,06	7,20	8,22
	1999-2008	0,10	0,16	0,02	0,19	0,02	<LR	0,06	5,91	6,46
LM 16	2011-2014	0,06	0,68	0,16	0,73	0,12	<LR	0,11	22,28	24,14
	2008-2011	<LR	0,36	0,12	0,34	0,07	<LR	0,03	20,18	21,10
	1999-2008	0,02	0,15	0,05	0,09	0,03	<LR	0,06	6,56	6,96
LM 13	2011-2014	0,04	0,53	0,15	0,59	0,06	<LR	0,13	16,55	18,05
	2008-2011	0,02	0,51	0,11	0,49	0,08	<LR	0,08	54,96	56,25
	1999-2008	0,06	0,42	0,16	0,40	0,14	<LR	0,13	30,21	31,52
LM 57	2011-2014	<LR	0,29	0,06	0,07	<LR	<LR	0,03	47,54	47,99
	2008-2011	<LR	0,47	0,07	0,41	0,12	<LR	0,14	28,71	29,92
	1999-2008	<LR	0,45	0,09	0,43	0,20	<LR	0,14	57,58	58,89
LM 28 2014	2004-2014	0,06	0,68	<LR	0,87	0,30	<LR	0,31	159,48	161,70
	1995-2004	0,59	0,64	0,50	1,38	0,31	<LR	<LR	94,41	97,83
	1966-2095	<LR	0,49	0,07	0,51	0,14	<LR	0,23	81,34	82,78

Tabella 5.2.6 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 e alcuni IPA (MacDonald, 2000)

Composto	TEC (ng/g s.s.)	PEC (ng/g s.s.)
PCB totali	59,8	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
Naftalene	176	561
Fluorene	77,4	536
Fenantrene	204	1170
Antracene	57,2	845
Fluorantene	423	2230
Pirene	195	1520
Benzo(a)antracene	108	1050
Crisene	166	1290
Benzo(a)pirene	150	1450

Long *et al.* (2006) hanno quindi proposto l'applicazione della media dei quozienti PEC (Concentrazione osservata/valore di TEC o PEC), ottenuta per più sostanze, allo scopo di prevedere 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 $Q\text{-PEC} \geq 0,5$ il rischio di tossicità viene considerato probabile e se $\geq 1,0$ molto probabile. Il calcolo del valore di Q-PEC (Quoziente di PEC) per le diverse carote è riportato in tabella 5.2.7; sono state considerate le prime tre sezioni per ogni carota (quindi i sedimenti recenti, compresi tra il 1999 e il 2014 e per profondità nei primi dieci centimetri di sedimento). Non esistendovi valori di riferimento per il BDE, questi sono stati quindi esclusi dal calcolo.

Tabella 5.2.7 Valori guida di Q-PEC per sedimenti delle carote del Lago Maggiore (Long *et al.*, 2006)

Carota	Q-PEC Medio
LM B3	0,17
LM 1	0,14
LM 17	0,72
LM 16	0,19
LM 13	0,16
LM 57	0,41
LM 28	1,42

Dalla Tabella 5.2.7. si evidenzia un coerente superamento del valore di 0,1 (rischio probabile di tossicità per il macrobenthos) per le carote della Baia di Pallanza e la stazione 57 di Centro Lago, mentre la carota 17 (carota della Baia) e 28 (carota a Sud del Lago) superano anche il valore di 0,5, rendendo molto probabile il rischio di tossicità per la fauna macrobenthonica esposta al sedimento. In questo calcolo risultano determinanti le concentrazioni di DDD e DDE.

Misura delle concentrazioni di elementi in traccia (As, Cu, Hg) nei sedimenti di lago

Laura Marziali, Federica Rosignoli, Gianni Tartari, CNR-IRSA, Brugherio (MB)

La determinazione di As, Cu e Hg è stata effettuata in alcuni strati delle carote prelevate nel 2014 nel Lago Maggiore. In particolare, per tutte le carote sono state analizzate le prime due sezioni superficiali, mentre le tre successive sono state riunite in un campione mediato prima dell'analisi. I tre elementi in traccia sono stati determinati anche in una sezione profonda del Bacino di Pallanza (strato 30,6-34,2 cm della carota B3/3 Fondotoce litorale, corrispondente agli anni 1855-1874) e dell'asse Nord-Sud del lago (strato 16,0-18,0 cm della carota 28/2, prelevata nel 2012 a sud di Arona, corrispondente agli anni 1920-1930), allo scopo di analizzare i livelli di contaminazione precedenti al periodo di intensa attività industriale del sito di Pieve Vergonte. Infine, il mercurio è stato analizzato anche in ulteriori 4 sezioni della carota B3/3 della Bacino di Pallanza, corrispondenti agli anni 1930-1997, in 2 sezioni della carota 28/1 e 5 della carota 28/2, prelevate a sud di Arona, corrispondenti ad un arco temporale compreso tra il 1720 e il 1980, allo scopo di ricostruire i livelli di fondo in periodo pre-industriale e gli andamenti della contaminazione nell'ultimo secolo. A titolo volontario, l'As è stato analizzato anche nelle sezioni 23,4-27 cm e 27-30,6 cm della carota B3/3, per una migliore interpretazione del picco rilevato nella sezione 30,6-34,2 cm, come meglio illustrato in seguito.

Per la determinazione di As e Cu, aliquote di 0,2 g p.s. di campioni liofilizzati 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 forno a microonde (Preekem EU Excel 2000). Al termine della mineralizzazione, le soluzioni risultanti sono state diluite a 50 mL con acqua ultrapura e conservate al buio a 4 °C fino al momento dell'analisi. Gli elementi sono stati quantificati tramite spettroscopia di assorbimento atomico con fornello di grafite (GFAAS, Perkin Elmer, AA600). Ogni campione è stato letto in doppio, con coefficienti di variazione ≤ 5%. Il recupero è stato calcolato, utilizzando i materiali di riferimento GBW07305 del *National Standard Centre of China* e BCR-320R *Channel sediment* dell'*Institute for Reference Materials and Measurements, Joint Research Centre, European Commission* ed è risultato compreso tra l'86% e il 104% dei valori certificati per gli elementi analizzati.

L'analisi del mercurio è stata effettuata in triplo su aliquote (circa 0,4 g p.s.) di campioni omogeneizzati tramite micromulino a biglie, utilizzando lo strumento AMA254 (*Automated Mercury Analyzer*, FKV, Bergamo). Il coefficiente di variazione è risultato ≤ 5%. Per la verifica dell'accuratezza sono stati analizzati i materiali certificati GBW07305 e BCR-320R: il recupero è risultato compreso tra 106% e 110% per GBW07305 e tra 97% e 104% per BCR-320R.

Le concentrazioni degli elementi in traccia misurate nelle carote dei sedimenti sono riportate in tabella 5.2.8.

Tab. 5.2.8. Concentrazioni di As, Cu e Hg (mg kg⁻¹ p.s.) determinate in alcuni strati delle carote prelevate nel 2014 nel lago Maggiore. Carote B3/3, 1,13, 16 e 17: Bacino di Pallanza; Carota 57: Ghiffa. Carote 28/1 e 28/2: Arona.

Zona lago	Carota	Stazione	Sezione cm	Periodo anni	As mg kg ⁻¹ p.s.	Cu mg kg ⁻¹ p.s.	Hg mg kg ⁻¹ p.s.		
Bacino di Pallanza	LM B3/3	Fondotoce litorale	0 - 1,1	2011-2014	86,4	63,0	0,406		
			1,1 - 2,2	2007-2011	28,7	74,0	0,491		
			2,2 - 5,4	1997-2007	37,4	82,4	0,557		
			5,4 - 9,0	1986-1997			1,01		
			9,0 - 12,6	1967-1986			9,71		
			12,6 - 16,2	1948-1967			12,20		
			16,2 -19,8	1930-1948			23,98		
			23,4-27	1892-1911	120				
	LM 1/1	Fondotoce profondo	0-1,6	2011-2014	24,7	121	0,200		
			1,6-3,1	2008-2011	17,8	58,4	0,271		
			3,1-7,8	1999-2008	21,1	68,1	0,384		
			LM 17/1	Pallanza litorale	0-0,6	2011-2014	55,3	71,4	0,391
					0,6-1,2	2008-2011	29,3	82,2	0,446
					1,2-3	1999-2008	22,5	54,3	0,604
					LM 16/1	Pallanza profondo	0-2,5	2011-2014	32,9
			2,5-5	2008-2011			26,6	50,6	0,230
5-12,6	1999-2008	16,9	55,3	0,249					
LM 13/2	Sud Isola Madre	0-1,9	2011-2014	60,0			53,9	0,378	
		1,9-3,8	2008-2011	30,8	59,4	0,303			
		3,8-9,6	1999-2008	29,1	73,5	0,353			
		LM 57	Ghiffa	0-2	2008-2014	42,6	65,6	1,150	
2-4,1	2001-2008			41,3	70,6	1,311			
4,1-10,2	1991-2001			42,5	72,6	0,889			
Asse Nord-Sud	LM 28/1	Arona	0-1,9	2004-2014	29,7	93,7	1,00		
			1,9-3,8	1995-2004	32,9	94,7	1,34		
			3,8-9,6	1966-1995	50,2	130	3,07		
			9,6-16	1934-1966			6,10		
	16-22,4	1902-1934			11,22				
	LM 28/2	Arona	6-8	1970-1980			7,96		
			8-10	1960-1970			10,27		
			10-12	1950-1960			8,64		
16-18			1920-1930	52,7	43,6	1,28			
		18-20	1910-1920			1,05			
		56-58	1720-1730			0,035			

Bacino di Pallanza (carote B3/3, 1, 13, 16, 17)

Nel Bacino di Pallanza (Fig. 5.2.3) le concentrazioni di As misurate negli strati superficiali delle quattro carote mostrano valori compresi tra 16,9 e 86,4 mg kg⁻¹ p.s., con concentrazioni più elevate nello strato superficiale. Tale variabilità è imputabile, in assenza di sostanziali modifiche dei metodi di campionamento e analisi dei campioni, all'eterogeneità spaziale dei sedimenti stessi (CIPAIS, 2013). Le concentrazioni risultano generalmente in linea con il valore di fondo di 34,3 ± 3,0 mg kg⁻¹ p.s. stimato da Vignati e Guilizzoni (2011), così come quello di 49-62 mg kg⁻¹ p.s. determinato da Viel e Damiani (1985). Tali oscillazioni possono, quindi, essere determinate da fattori

idromorfologici legati alla conformazione della cuvetta, all'idrodinamica e alle fluttuazioni degli apporti dal Fiume Toce.

Analizzando invece gli strati più profondi della carota B3/3, prelevata nella zona litorale di Fondotoce, nella zona di influenza del Fiume Toce, emerge un trend evidente di contaminazione, con un picco di $> 700 \text{ mg kg}^{-1}$ p.s. corrispondente al periodo 1855-1874, che decresce negli strati successivi, per arrivare, nella sezione corrispondente all'inizio del '900, a valori paragonabili a quelli rilevati nelle precedenti analisi CIP AIS su carote del Bacino di Pallanza (CIP AIS, 2013). Il picco potrebbe essere collegato alle attività estrattive delle miniere aurifere condotte nella seconda metà del 1800 nelle Valli Anzasca e Divedro: è infatti documentato (Stella, 1906; Bertolani e Sighinolfi, 1964) che dalle antiche "Miniere dei Cani", presso il comune di San Carlo, dove si estraeva l'oro dai giacimenti pirito-auriferi formati da arsenopiriti e calcopiriti aurifere, sgorga a tutt'oggi una sorgente arsenicale-ferruginosa, che determina elevati livelli di As disciolto e un pH molto acido nelle acque. Nei primi anni del secolo scorso vennero condotte attività di ricerca per l'utilizzazione delle acque arsenicali come farmaco, con l'apertura di un centro di cura per malattie cutanee, nervose e anemiche con bagni e fanghi. L'attività venne chiusa nei primi anni del '900.

L'As mostra superamenti dei cb-PEC, (*consensus based-Threshold Effect Concentration*, MacDonald et al., 2000; $33,0 \text{ mg As kg}^{-1}$ p.s.), ossia della soglia al di sopra della quale sono probabili effetti tossici sugli organismi bentonici. Tuttavia, tenendo presente il valore di fondo per il bacino, è possibile che tali effetti possano verificarsi solo per le sezioni più profonde della carota B3/3, che si trovano a più di 20 cm di profondità e sono quindi verosimilmente non raggiungibili dagli organismi bentonici.

Per quanto riguarda i valori di Cu (Fig. 5.2.3), essi sono compresi tra $36,3$ e $121,3 \text{ mg kg}^{-1}$ p.s., in linea con il valore di fondo stimato per il Bacino di Pallanza ($55,0 \pm 1,7 \text{ mg kg}^{-1}$ p.s., Vignati e Guilizzoni, 2011). Il valore più elevato, riscontrato nella sezione superficiale della carota 1, è l'unica concentrazione superiore a 100 mg kg^{-1} p.s. e, in assenza di altre evidenze, potrebbe essere messa in relazione alla naturale variabilità dei sedimenti, che può determinare picchi locali di concentrazione.

Per quanto riguarda il mercurio (Fig. 5.2.4), i valori negli strati più recenti delle carote sono inferiori a $0,5 \text{ mg Hg kg}^{-1}$ p.s., confermando le concentrazioni determinate nella scorsa campagna CIP AIS di analisi dei sedimenti lacustri (CIP AIS, 2013). Valori leggermente più elevati, fino a $0,6 \text{ mg kg}^{-1}$ p.s. si riscontrano nella carota 17, prelevata nei pressi del centro abitato di Pallanza e sono attribuibili probabilmente alla maggiore presenza di argille nei sedimenti. Nella carota B3/3 è stato analizzato il trend temporale della contaminazione da Hg dal 1955 al 2014. Nella seconda metà del 1800 i valori risultano di circa 4 mg kg^{-1} p.s., legati alle attività estrattive della Valle Anzasca: il mercurio veniva infatti utilizzato per separare l'oro, mediante formazione di amalgama. Tra il 1930 e il 1986 emergono picchi molto alti di contaminazione, fino a 24 mg kg^{-1} p.s. tra il 1930 e il 1948, attribuibili al periodo di massima attività dell'impianto a celle cloro-soda del sito industriale di Pieve Vergonte. Tale analisi è in linea con il trend rilevato nella carota "ex13", descritto in CIP AIS (2013).

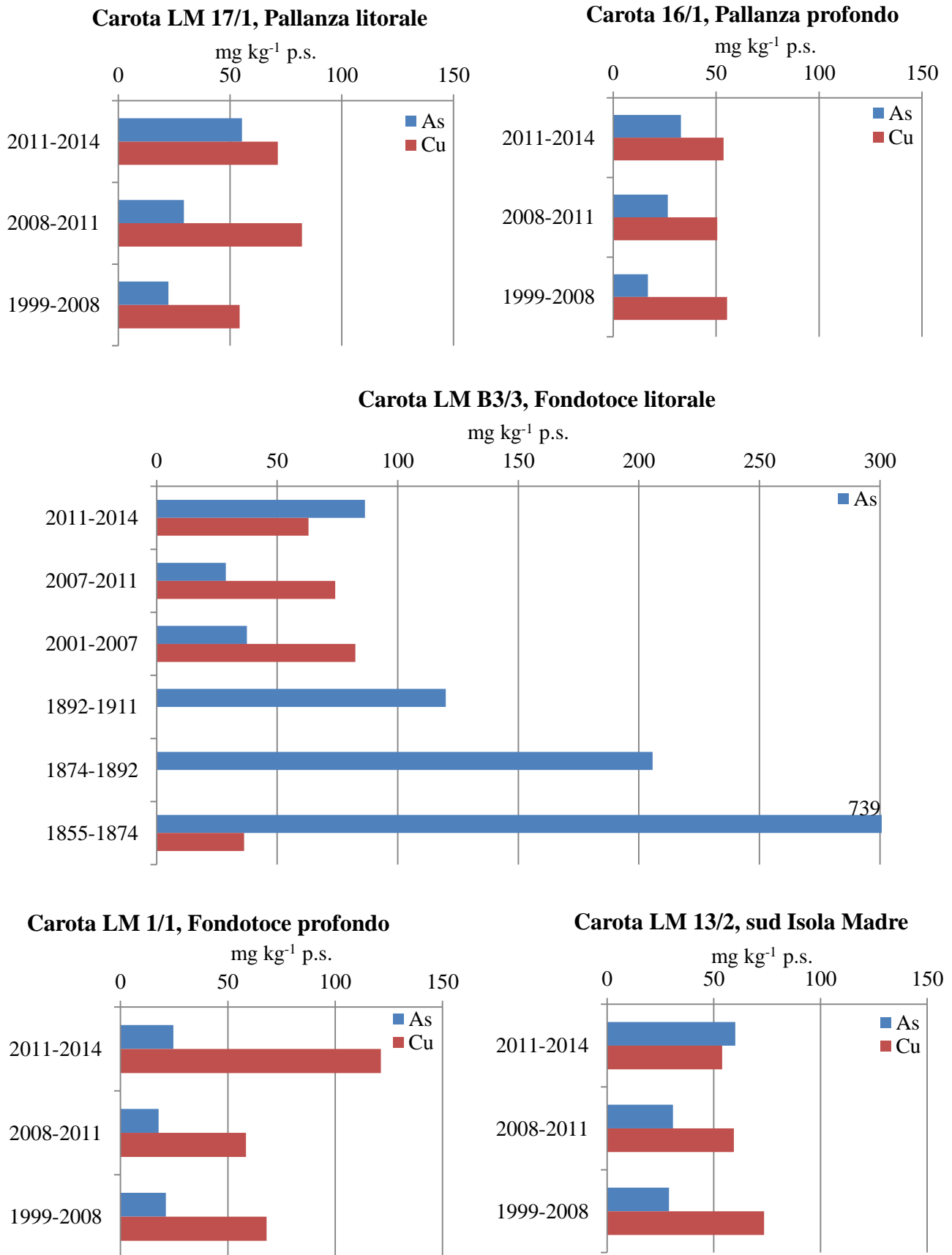


Fig. 5.2.3. Concentrazioni di As e Cu nelle carote prelevate nel Bacino di Pallanza (anno 2014).

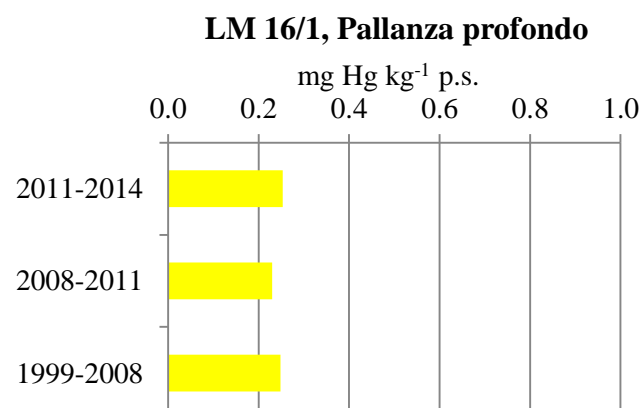
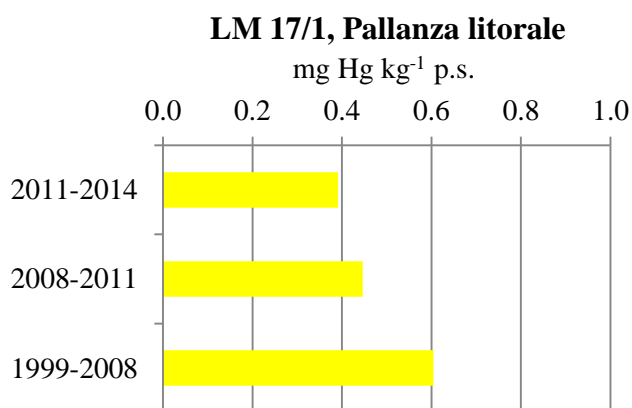
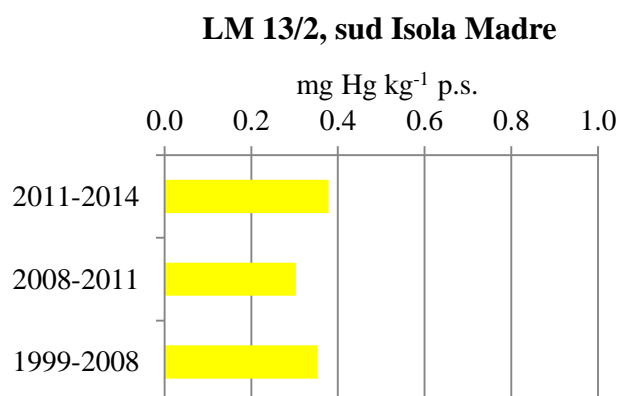
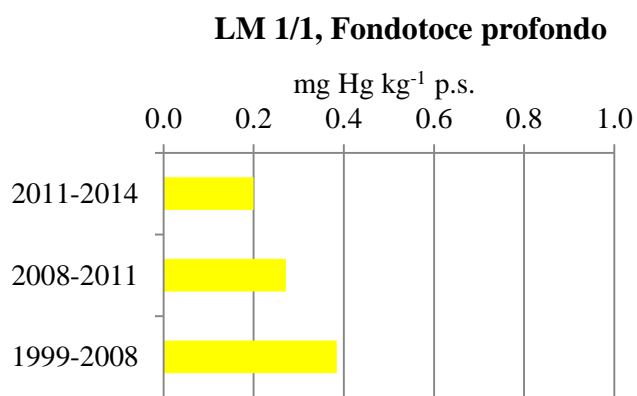
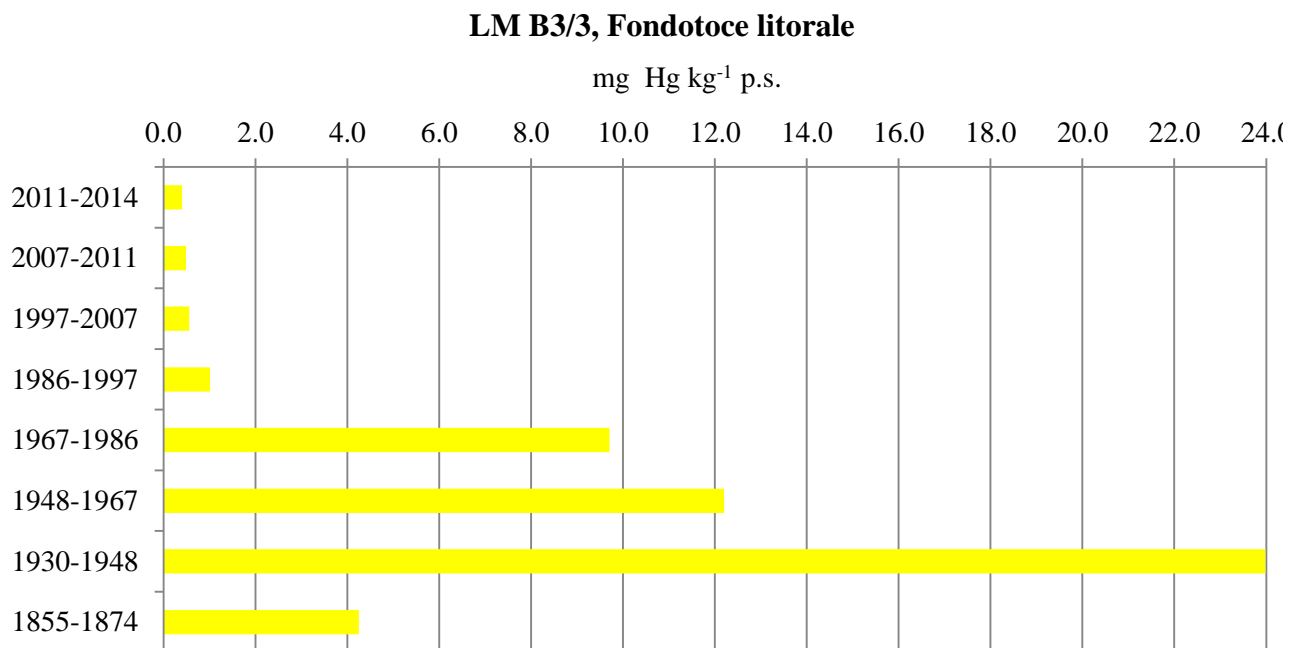


Fig. 5.2.4. Concentrazioni di Hg nelle carote prelevate nel Bacino di Pallanza (anno 2014).

Asse Nord-Sud (carote 28 e 57)

Nelle carote prelevate presso Ghiffa e Arona (Fig. 5.2.5), le concentrazioni di As risultano comprese tra 29,7 e 52,7 mg kg⁻¹ p.s., valori in linea con il livello di fondo di 34,3 ± 3,0 mg kg⁻¹ p.s. stimato da Vignati e Guilizzoni (2011), così come quello di 49-62 mg kg⁻¹ p.s. determinato da Viel e Damiani (1985).

Per quanto riguarda il Cu, le concentrazioni sono risultate comprese tra 43,6 e 94,7 mg kg⁻¹ p.s., ad eccezione del picco di 130 mg kg⁻¹ p.s. dello strato corrispondente al periodo 1966-1995 della carota di Arona. Tutti i valori sono in linea con il livello di fondo (55,0 ± 1,7 mg kg⁻¹ p.s., Vignati e Guilizzoni, 2011): anche il picco potrebbe essere dovuto ad un locale accumulo di rame, così come confermato dall'assenza di trend di concentrazione nei sedimenti della parte meridionale del lago (CIPAIS, 2013).

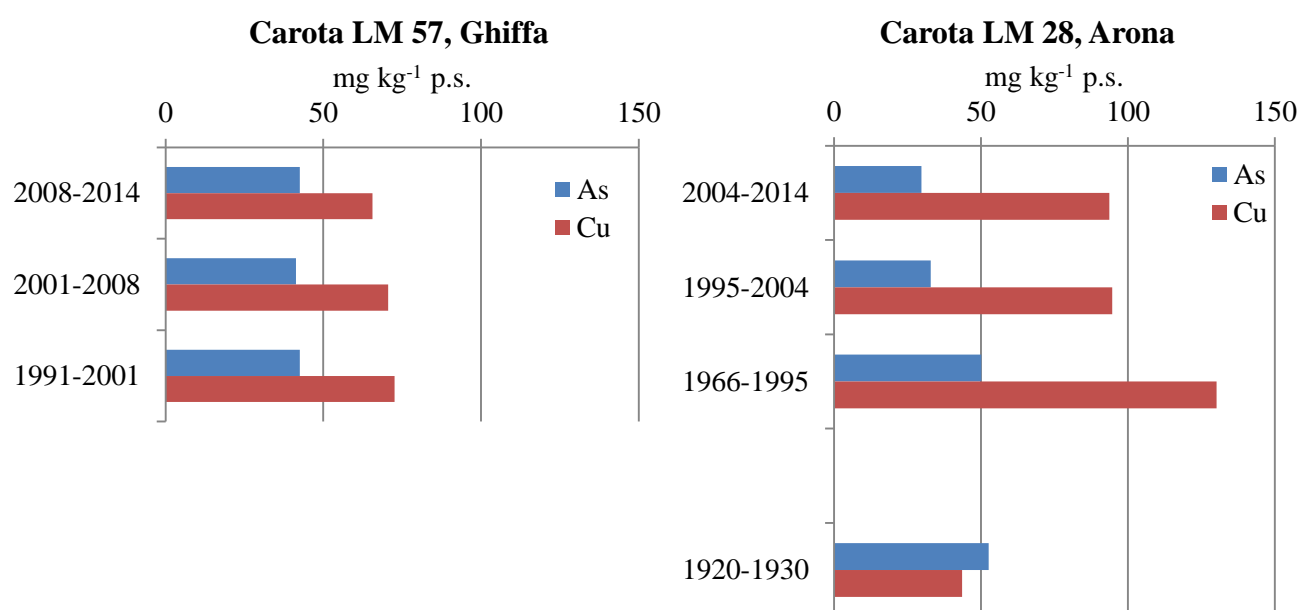


Fig. 5.2.5. Concentrazioni di As e Cu nelle carote prelevate lungo l'asse Nord-Sud del Lago Maggiore (anno 2014).

I valori di Hg nella carota prelevata nei pressi di Ghiffa mostrano valori fino a 1,31 mg kg⁻¹ p.s.. (Fig. 5.2.6), che possono considerarsi contaminazione residua determinata dalle attività produttive del cappellificio Panizza, attive fino agli anni '80. Il valore supera il cb-PEC per il mercurio proposto da MacDonald et al. (2000), pari a 1,06 mg Hg kg⁻¹ p.s.. Tuttavia l'effettiva tossicità del sedimento andrebbe valutata mediante saggi ecotossicologici e test sulla biodisponibilità per gli organismi acquatici.

Nelle due carote prelevate nei pressi di Arona, invece, è evidente un trend di contaminazione da Hg tra il 1902 e il 1980, in linea con quello della carota B3/3 del Bacino di Pallanza sopra descritta e della carota "ex13" descritta in CIPAIS (2013): i valori raggiungono gli 11 mg Hg kg⁻¹ p.s. e sono attribuibili alle attività dell'impianto cloro-soda di Pieve Vergonte (Fig. 5.2.6). E' infatti documentato da Ambrosetti et al. (2012), mediante analisi di opportuni traccianti, come le masse lacustri, con il loro carico di contaminanti colloidali e disciolti, si spostino da Nord a Sud e dal Bacino di Pallanza verso la chiusura del bacino, dove quindi tendono ad accumularsi i contaminanti. I valori degli strati più recenti sono in linea con quelli riscontrati nei livelli superficiali del Bacino di Pallanza. L'analisi conferma anche il valore di fondo per il mercurio stimato da Vignati e Guilizzoni (2011), pari a 0,044

$\pm 0,026 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.s.}$: nella sezione corrispondente agli anni 1720-1730 della carota prelevata nel 2012 presso Arona, il valore di Hg è di $0,035 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.s.}$

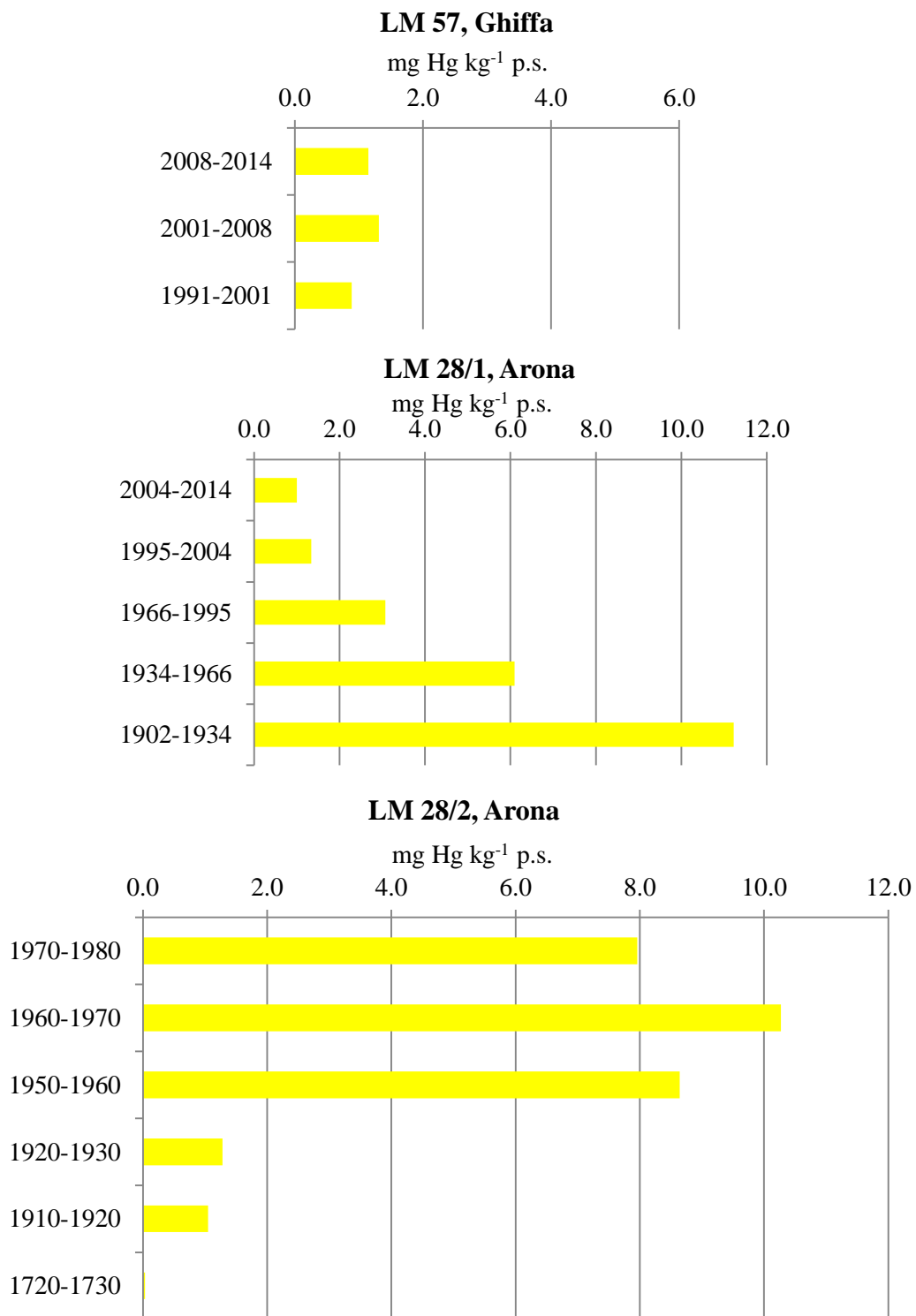


Fig. 5.2.6. Concentrazioni di Hg nelle carote prelevate lungo l'asse Nord-Sud del Lago Maggiore (anno 2014).

Bibliografia

- Ambrosetti W., Barbanti L., Rolla A., Castellano L., Sala N., 2012. Hydraulic paths and estimation of the real residence time of the water in Lago Maggiore (N. Italy): application of massless markers transported in 3D motion fields. *J. Limnology*, 71: 23-33.
- Bertolani M., Sighinolfi G.P., 1964. Notizie sulle mineralizzazioni metallifere della miniera aurifera dei Cani in valle Anzasca (Novara). *Rendiconti della Società Mineralogica Italiana* 20, 71-82.
- CIP AIS. 2008. Monitoraggio della presenza del DDT e di altri contaminanti nell'ecosistema Lago Maggiore - Campagna 2006–2007. Rapporto finale 2001–2007.
- CIP AIS. 2009. Indagini sul DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. Rapporto annuale 2008.
- CIP AIS. 2010. Indagini su DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. Rapporto annuale 2009.
- CIP AIS. 2011. Indagini sul DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. Rapporto annuale 2010.
- CIP AIS. 2012. Indagini sul DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. Rapporto annuale 2011.
- CIP AIS. 2013. Indagini su DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. Rapporto annuale 2012 e Quinquennale 2008-2013.
- CIP AIS. 2014. Indagini sul DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. Rapporto annuale 2013.
- Long e MacDonald. 1998. Recommended uses of empirically-derived sediment quality guidelines for marine and estuarine ecosystems. *Human Ecol. Risk Asses.*, 4: 1019-1039.
- 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.
- Stella A., 1906. La miniera aurifera dei Cani in Valle Anzasca e le sue sorgenti arsenicali. *Rass. Min. e dell'Ind. Chim.*, 25.
- Vignati D.A.L. & Guilizzoni P. 2011. Metalli nel Lago Maggiore: livelli naturali e antropici. *Acqua & Aria*, 1: 22–27.
- Viel, M., Damiani V., 1985. Sedimentological and Geochemical Study of Recent Deposits in Lago Maggiore (North Italy). *Mem. Ist. Ital. Idrobiol.*, 43: 181-238.

5.4. Determinazione dei carotenoidi e delle microcistine algali

Andrea Lami, Stefano Gerli, Rosaria Lauceri e Piero Guilizzoni, CNR-ISE Verbania

Sulle carote prelevate nel corso del 2014, come previsto dal programma triennale, sono state effettuate le analisi per la determinazione dei carotenoidi e delle tossine algali.

I dati sono stati espressi come di consueto per questo tipo di parametri in rapporto al contenuto di sostanza organica, misurata come perdita di peso (LOI: *Loss On Ignition*) a 550°C (LOI₅₅₀). I dati di base sono riportati nella tabella qui sotto.

Tab 5.4.1. Contenuto di acqua, Materia secca e organica (LOI₅₅₀) nelle carote di sedimento del Lago Maggiore (p.f.: peso fresco. p.s.: peso secco)

Carota	sezione		data		acqua	materia secca	LOI ₅₅₀
	da cm	a cm	da	a	% p.f.	% p.f.	% p. s.
LM14 1/1	0	1	2011	2014	60,22	39,78	5,69
	3	10	2002	2005	61,03	38,97	6,10
	13	15	1986	1989	60,67	39,33	4,99
LM14 13/2	0	1	2011	2014	78,13	21,87	9,93
	4	8	2002	2008	67,84	32,16	5,80
	13	15	1991	1994	71,39	28,61	5,85
LM14 16/1	0	1	2011	2014	72,26	27,74	9,15
	5	10	2002	2008	46,56	53,44	3,70
	13	15	1998	2000	45,29	54,71	2,89
LM14 17/1	0	1	2011	2014	62,26	37,74	6,09
	1	3	2002	2008	58,42	41,58	4,84
	13	15	1949	1939	52,61	47,39	4,01
LM14 B3/3	0	1	2011	2014	67,33	32,67	8,52
	2	4	2002	2008	64,12	35,88	8,14
	10	12	1968	1979	74,03	25,97	9,82
LM14 57	0	1	2010	2014	71,90	28,10	8,42
	8	11	1973	1987	72,95	27,05	7,82
	15	18	1960	1973	77,11	22,89	8,68
LM14 28/1	0	1	2009	2014	86,28	13,72	17,33
	4	8	1989	1994	81,63	18,37	13,82
	13	15	1949	1971	81,24	18,76	13,90
LM11 28/2	0	1	2005	2010	78,98	21,02	12,61
	2	4	1990	2000	80,76	19,24	12,08
	4	6	1980	1990	82,62	17,38	12,38

Analisi dei pigmenti algali

La determinazione dei pigmenti algali preservati nei sedimenti consente di evidenziare cambiamenti sia nell'abbondanza dei produttori primari che nella composizione della loro comunità.

La quantità totale dei produttori primari, rappresentata da clorofilla totale, carotenoidi totali (Tab.5.4.2 e Fig.5.4.1) e dal beta carotene (Tab 5.4.3 e Fig. 5.4.2.) è risultata essere generalmente maggiore negli strati più profondi rispetto a quelli recenti, indicando quindi un livello di produzione più elevato nel passato rispetto ad quello attuale.

Dall'esame dei carotenoidi specifici risulta abbastanza evidente che alcuni carotenoidi delle cianofitiche (echinenone, cantaxantina, mixoxantofilla) tendono ad avere concentrazioni più elevate nelle sezioni più recenti, mentre altri carotenoidi, come fucoxantina diatocantina e alloxantina, non presentano variazioni significative con la profondità.

Tab 5.4.2. Contenuto dei derivati clorofilliani e dei carotenoidi totali nelle sezioni di carote di sedimento del Lago Maggiore

Carota	Sezione		data		CD	TC
	da cm	a cm	da	a	Unità (g _{LOI}) ⁻¹	mg (g _{LOI}) ⁻¹
LM14 1/1	0	1	2011	2014	61.124	0.264
	3	10	2002	2005	52.516	0.255
	13	15	1986	1989	734.747	5.615
LM14 13/2	0	1	2011	2014	164.192	0.445
	4	8	2002	2008	74.684	0.468
	13	15	1991	1994	106.905	0.730
LM14 16/1	0	1	2011	2014	164.656	0.322
	5	10	2002	2008	32.307	0.270
	13	15	1998	2000	77.074	0.506
LM14 17/1	0	1	2011	2014	122.648	0.320
	1	3	2002	2008	81.946	0.474
	13	15	1949	1939	13.305	0.094
LM14 B3/3	0	1	2011	2014	104.574	0.304
	2	4	2002	2008	42.083	0.245
	10	12	1968	1979	71.887	0.481
LM14 57	0	1	2010	2014	157.997	0.867
	8	11	1973	1987	163.667	0.787
	15	18	1960	1973	154.136	0.823
LM14 28/1	0	1	2009	2014	224.253	1.414
	4	8	1989	1994	97.404	0.948
	13	15	1949	1971	84.183	0.755
LM11 28/2	0	1	2005	2010	82.246	0.548
	2	4	1990	2000	108.309	0.745
	4	6	1980	1990	124.669	1.035

Tab 5.4.3. Contenuto in carotenoidi specifici (mol (g_{LOI})⁻¹) nelle sezioni di carote di sedimento del Lago Maggiore

Carota	sezione		data		alfa carotene	beta carotene	gamma carotene	scitonemina	fucoxantina	diadinoxantina	diatoxantina	dinoxantina	alloxantina	luteina	echinenone	zeaxantina	mixoxantofilla	mixoxantofilla degradata	cantaxantina	astaxantina
	cm	cm	anno	anno																
LM14 1/1	0	1	2011	2014	5	29	4	14	143	7	7	7	31	31	13	8	2	9	10	14
	3	10	2002	2005		18		11	64	10	7	7	49	42	19	10	8	0	15	17
	13	15	1986	1989		174	1646	93	0	816	151	340		588	628	398	195	95	17	181
LM14 13/2	0	1	2011	2014	12	82	10	51	216	17	18		66	64	31	15	7	1	24	43
	4	8	2002	2008	17	137	12	12	103	19	20		82	69	41	30	11	1	28	27
	13	15	1991	1994		27	264	12	0	173	13	19	48	74	61	40	82	12	24	24
LM14 16/1	0	1	2011	2014		10		17	140	13	11		66	52	27		19	1	16	18
	5	10	2002	2008	9	78	5	8	46	11	12	5	32	27	15	16	4	1	7	10
	13	15	1998	2000		19	189	9	9	90	15	27		59	58	35	52	8	1	13
LM14 17/1	0	1	2011	2014		16	7	35	242	10	9		49	45	21	10	36	1	13	22
	1	3	2002	2008	17	140	9	24	110	13	21		63	60	33	30	12	0	25	24
	13	15	1949	1939		5	12	5	0	36	7	6		32	26	14	6	1	1	8
LM14 B3/3	0	1	2011	2014		8	7	24	96	11	8	8	57	42	21	12	10	1	14	23
	2	4	2002	2008	4	21	4	10	38	7	6		26	26	13	7	4	1	9	12
	10	12	1968	1979		12	77	7	7	50	14	22		41	45	19	12	3	1	14
LM14 57	0	1	2010	2014	28	289	10	0	132	25	55		74	57	41	44	19	1	36	33
	8	11	1973	1987	29	293	11	0	128	17	61		67	64	39	35	21	1	33	31
	15	18	1960	1973		26	254	11	0	168	19	46	12	73	73	45	27	26	4	24
LM14 28/1	0	1	2009	2014	30	340	18	0	244	27	37	20	112	155	55	48	28	4	38	50
	4	8	1989	1994	15	126	10	0	78	21	34		65	84	43	27	10	2	25	23
	13	15	1949	1971		14	89	8	0	67	19	29		59	71	37	20	7	1	19
LM11 28/2	0	1	2005	2010	8	62	6	29	66	10	10		44	46	22	15	6	1	16	17
	2	4	1990	2000	9	53	9	29	84	14	21		60	62	35	15	9	1	22	17
	4	6	1980	1990	23	248	13	24	111	24	59	12	84	100	47	32	14	4	33	21

Tab 5.4.4. Contenuto in clorofilla a, dei suoi prodotti di degradazione e della clorofilla b e c (nMoli g LOI-1) nelle sezioni di carote di sedimento del Lago Maggiore

Carota	Sezione		data		Clorofilla a	Feofitina a	Feoforbide a	Clorofilla b	Clorofilla c
	cm	cm	anno	anno					
LM14 1/1	0	1	2011	2014	97	88	117	13	31
	3	10	2002	2005	21	74	129	6	6
	13	15	1986	1989		559	1749	838	59
LM14 13/2	0	1	2011	2014	213	259	2289	8	86
	4	8	2002	2008	58	163	86	4	9
	13	15	1991	1994		100	291	66	5
LM14 16/1	0	1	2011	2014	78	403	2290	6	33
	5	10	2002	2008	27	74	36	4	2
	13	15	1998	2000		96	188	104	9
LM14 17/1	0	1	2011	2014	134	283	1776	7	64
	1	3	2002	2008	98	179	1973	4	10
	13	15	1949	1939		6	27	12	1
LM14 B3/3	0	1	2011	2014	29	241	1815	8	8
	2	4	2002	2008	17	78	814	4	5
	10	12	1968	1979		26	143	66	5
LM14 57	0	1	2010	2014	197	409	257	10	18
	8	11	1973	1987	326	381	194	11	29
	15	18	1960	1973		177	402	183	9
LM14 28/1	0	1	2009	2014	247	420	403	27	59
	4	8	1989	1994	18	166	172	8	12
	13	15	1949	1971		8	158	148	6
LM11 28/2	0	1	2005	2010	37	81	1294	7	16
	2	4	1990	2000	37	118	1950	5	7
	4	6	1980	1990	94	244	222	8	4

Analisi delle microcistine

I cianobatteri sono organismi procarioti fotosintetici diffusi negli ambienti acquatici e la loro presenza è in aumento negli ultimi 20 anni (Taranu *et al.* 2015). In acqua dolce, a volte producono fioriture tossiche causate da diverse specie appartenenti, tra gli altri, ai generi *Microcystis*, *Planktothrix* e *Anabaena* (Whitton & Potts 2000). La tossicità è legata alla produzione di specifici metaboliti secondari, fra i quali le microcistine (più di 80 varianti), che possono essere tossici per la fauna selvatica, per il bestiame domestico e per gli esseri umani.

Nel 1998, l'Organizzazione Mondiale della Sanità ha sottolineato l'importanza di monitorare la concentrazione delle microcistine in acqua, e ha raccomandato come il limite di $1 \mu\text{g l}^{-1}$ per l'acqua potabile (WHO 1998). Questa linea guida è stata ottenuta da studi sulla microcistina più tossica (LR) e si riferisce alla concentrazione totale della microcistina LR (intra più extracellulare; Chorus e Bartram, 1999). Le concentrazioni sono misurate utilizzando metodi che non sono in grado di distinguere tra varianti (es. test ELISA); in questo caso viene stimata la concentrazione totale delle microcistine, considerate equivalenti al conformero LR. Questo è un approccio che, nella maggior parte dei casi, sopravvaluta il rischio. Per una valutazione più accurata del rischio è necessario identificare le diverse varianti. Ciò è possibile ricorrendo a tecniche di spettrometria di massa o cromatografiche. Ad oggi diverse pubblicazioni (Barone *et al.* 2010, Manganelli *et al.* 2010, Cerasino e Salmaso 2012) hanno documentato la presenza di cianobatteri tossici nelle acque interne italiane. Questi autori hanno dimostrato che fioriture potenzialmente tossiche possono verificarsi non solo in ambienti eutrofici, ma anche in quelli oligotrofici.

Sulla base di queste indicazioni si è tentato di ricostruire la presenza delle microcistine negli ultimi 50 anni analizzando alcune carote di sedimento del Lago Maggiore.

Tuttavia decisamente più scarse sono le indicazioni sulla presenza ed estrazione delle microtossine dai sedimenti (Efting *et al.* 2011) e pertanto è stato necessario sviluppare e mettere a punto un apposito protocollo di estrazione.

A tal fine sono state preparate 10 aliquote di 1,0 g del campione di sedimento del Lago Maggiore che sono state suddivise in 3 gruppi (3+3+4). Due aliquote di ciascun gruppo sono state fortificate con le microcistine LR ed RR. Dopo 24h di equilibratura i campioni di ciascun gruppo sono stati sottoposti ad una diversa procedura di estrazione per recuperare le microcistine. I campioni non fortificati sono stati utilizzati come controllo e/o addizionati, dopo la procedura di estrazione, con le microcistine, per essere utilizzate come soluzioni di riferimento. Le tre procedure di estrazione sono quelle riportate in tabella 5.4.5. Ciascun campione è stato sottoposto a due cicli di estrazione e ciascuna procedura di estrazione riprodotta in duplicato.

Tabella 5.4.5 descrizione delle diverse procedure di estrazione testate.

Procedura estrazione	Solvente	modalità d'estrazione
A	1. 100% MeOH 0,1% in HCOOH (1 ml) 2. 75% MeOH 0,1% in HCOOH (1 ml)	ultrasonificazione (200 watts, 24kHz): 30s x 5 volte, intervallo 1 min, punta sonicante 2, pulse 0,6, amplitudine 75%, 0°C 2 volte con 1 mL di solvente
B	1. 75% MeOH 0,1% in HCOOH (1 ml) 2. 75% MeOH 0,1% in HCOOH (1 ml)	ultrasonificazione (200 watts, 24kHz): 30s x 5 volte, intervallo 1 min punta sonicante 2, pulse 0,6, amplitudine 75%, 0°C 2 volte con 1 mL di solvente
C	1. 0,1 M EDTA - 0,1 M Pirofosfato, pH 3 (1 ml) 2. 0,1 M EDTA - 0,1 M Pirofosfato, pH 3 (1 ml)	ultrasonificazione (200 watts, 24kHz): 30s x 5 volte, intervallo 1 min, punta sonicante 2, pulse 0,6, amplitudine 75%, 0°C 2 volte con 1 mL di solvente

Dopo aver centrifugato i campioni a 12000 giri per 18 minuti a 4 °C (20°C nella procedura C), i surnatanti sono stati prelevati, filtrati su filtri per siringa in PTFE ed analizzati in HPLC-DAD per il contenuto di microcistine.

L'analisi con HPLC è stata eseguita utilizzando un cromatografo Themoscientific composto da un autcampionatore (WPS-3000), un pompa quaternaria (P680), un comparto per termostatazione della colonna (TCC 100) e un rivelatore UV-VIS (Ultimate DAD3000); la colonna utilizzata è stata una Luna C18(2) 100A New Column 5 μ , 250 x 4.6 mm di Phenomenex. La separazione cromatografica di diversi composti è stata raggiunta con alcune modifiche del metodo proposto da Guzzella et al. (2010).

Le procedure A e B hanno fornito risultati simili e migliori rispetto alla procedura C (tabella 5.4.6).

Tabella 5.4.6 Confronto dell'efficienza di recupero tra le metodologie testate

Procedura	Recupero % Mc-LR	Recupero % Mc-RR
A	79 \pm 4	58 \pm 9
B	80 \pm 8	58 \pm 8
C	46 \pm 10	13 \pm 2

Sulla base di questa indicazione si è scelto il metodo A, in quanto più semplice e con risultati soddisfacenti. Si è quindi proceduto ad analizzare alcuni campioni di sedimento delle carote del Lago Maggiore insieme ad alcuni campioni di sedimento provenienti da laghi (Varese e Pusiano) nei quali è noto il ricorrere di fioriture tossiche di cianobatteri, per aver un confronto con ambienti diversi.

I campioni analizzati sono quelli riportati qui di seguito (5.4.7):

Tab. 5.4.7. Campioni utilizzati per messa a punto della metodologia di estrazione.

No	Carota	sezione
1	Pusiano 10/1/3	1-2 cm
2	Varese 10/10	52-53 cm
3	LM 14 B3/3	0-1 cm
4	LM 14 13/2	0-1 cm
5	LM 14 57	0-1 cm
6	LM 11 28/02	0-1 cm

Circa 1,0 g di campione è stato posto in una provetta di vetro ad alta resistenza per centrifuga ed è stato aggiunto 1 ml di solvente estraente (100% MeOH, 0,1% in HCOOH). Il campione è stato sonicato in bagno di ghiaccio, centrifugato ed il surnatante recuperato per l'analisi HPLC.

In nessuno dei campioni analizzati è stato possibile riscontrare la presenza di microcistine. Gli stessi estratti sono stati anche analizzati presso i laboratori dell' Istituto Agrario di S. Michele all'Adige, Trento, dal Dr. Cerasino con un HPLC-MS. La metodica è caratterizzata da una sensibilità che supera di diversi ordini di grandezza quella propria del metodo HPLC-DAD, disponibile nei nostri laboratori. Tuttavia, anche in questo caso sono stati ottenuti simili risultati: le microcistine sono state rilevate ed identificate solo nei campioni fortificati, ma non nei sedimenti tali e quali.

I risultati ottenuti, indicano che nel sedimento le microcistine o non sono presenti, o lo sono a concentrazioni molto basse.

Si è perciò optato per una diversa strategia di estrazione che, utilizzando una maggiore quantità di sedimento, concentrasse maggiormente il campione in un piccolo volume di solvente estraente

Pertanto da ciascun campione di sedimento sono state prelevate due aliquote di circa 3 g, estratte con 4 ml di metanolo acquoso al 75%, 0,1% in HCOOH (due cicli di estrazione per aliquota) per sonicazione. Dopo centrifugazione, i surnatanti sono stati unificati e portati a secco su rotavapor a 36 °C, il campione ricostituito in 1 ml di MeOH al 75%, 0,1% in HCOOH, filtrato su filtro per siringa da 0,45 µm in PTFE ed analizzato in HPLC-DAD. Questa procedura permette di concentrare l'estratto di un ordine di grandezza rispetto alle prime determinazioni eseguite. Tuttavia, anche in questo caso, non è stata riscontrata la presenza di tossine in alcuno dei campioni di sedimento analizzati. Ciò fa concludere che, nonostante alcuni risultati sperimentali precedenti indicassero il contrario (Eftig, 2011), molto probabilmente le tossine non si conservano nei sedimenti delle carote analizzate.

Conclusioni

E' noto che in passato si siano verificate fioriture cianobatteriche nel Lago Maggiore come dimostrato dalla presenza dei loro carotenoidi specifici. I risultati ottenuti dalle nostre analisi suggeriscono che tali fioriture non siano state caratterizzate da produzione di microcistine. Tuttavia, altre indagini sono necessarie per avvalorare tale ipotesi. Infatti, l'assenza di microcistine nei sedimenti potrebbe essere dovuta ad un'elevata attività degradativa dei sedimenti stessi. Approcci diversi, quali quelli genetici, atti a valutare la potenzialità di

produrre microcistine delle popolazioni cianobatteriche identificate/identificabili nei sedimenti, contribuirebbero in maniera decisiva a chiarire questo punto.

Bibliografia

- Barone R., Castelli G., Naselli-Flores L., 2010, Red sky at night cyanobacteria delight: the role of climate in structuring phytoplankton assemblage in a shallow, Mediterranean lake (Biviere di Gela, southeastern Sicily), *Hydrobiologia*, 639:43-53.
- Cerasino, L., Salmaso, N., 2012. Diversity and distribution of cyanobacterial toxins in the Italian subalpine lacustrine district. *Oceanological and Hydrobiological Studies* 41. doi:10.2478/s13545-012-0028-9
- Chorus I. and Bartram J. Eds., 1999, Toxic cyanobacteria in water: a guide to their public health consequences, monitoring and management, E & FN Spon, London.
- Efting, A.A., Snow, D.D., Fritz, S.C., 2011. Cyanobacteria and microcystin in the Nebraska (USA) Sand Hills Lakes before and after modern agriculture. *Journal of Paleolimnology* 46, 17–27. doi:10.1007/s10933-011-9511-3
- Guzzella L., Ghislanzoni L., Pozzoni F., Cerasino L. Salmaso N. 2010. Determinazione di tossine algali (microcistine e nodularina) nelle acque superficiali. *Notiziario dei Metodi Analitici IRSA*, 1, 17-31.
- Manganelli M., Scardala S., Stefanelli M., Vichi S., Mattei D., Bogianni S., Ceccarelli P., Corradetti E., Petrucci I., Gemma S., Testai E., Funari E., 2010, Health risk evaluation associated to *Planktothrix rubescens*: An integrated approach to design tailored monitoring programs for human exposure to cyanotoxins, *Water Res.*, 44, 1297-1306.
- Taranu, Z.E., Gregory-Eaves, I., Leavitt, P.R., Bunting, L., Buchaca, T., Catalan, J., Domaizon, I., Guilizzoni, P., Lami, A., McGowan, S., Moorhouse, H., Morabito, G., Pick, F.R., Stevenson, M.A., Thompson, P.L., Vinebrooke, R.D., 2015. Acceleration of cyanobacterial dominance in north temperate-subarctic lakes during the Anthropocene. *Ecology Letters* n/a–n/a. doi:10.1111/ele.12420
- Whitton B.A., Potts M., 2000, The ecology of cyanobacteria. Their diversity in time and space, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, The Netherlands.
- WHO, 1998, Guidelines for Drinking Water Quality, 2nd ed. Addendum to vol. 2. Health Criteria and Other Supporting Information, World Health Organization, Geneva.

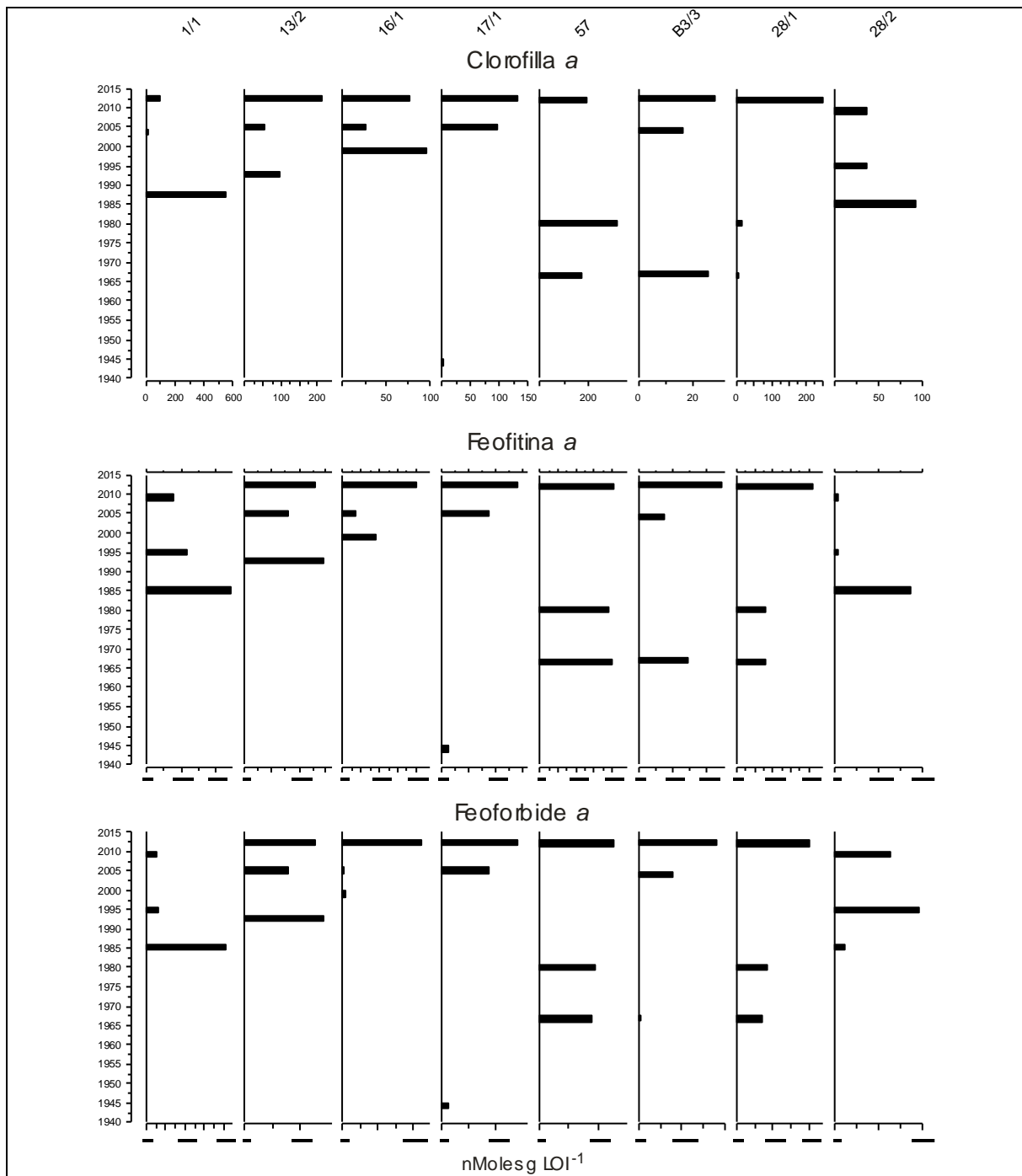


Fig 5.4.1. Distribuzione della clorofilla ed ei suoi prodotti di degradazione (feofitina e feoforbide) nelle sezioni delle carote di sedimento prelevate nel Lago Maggiore.

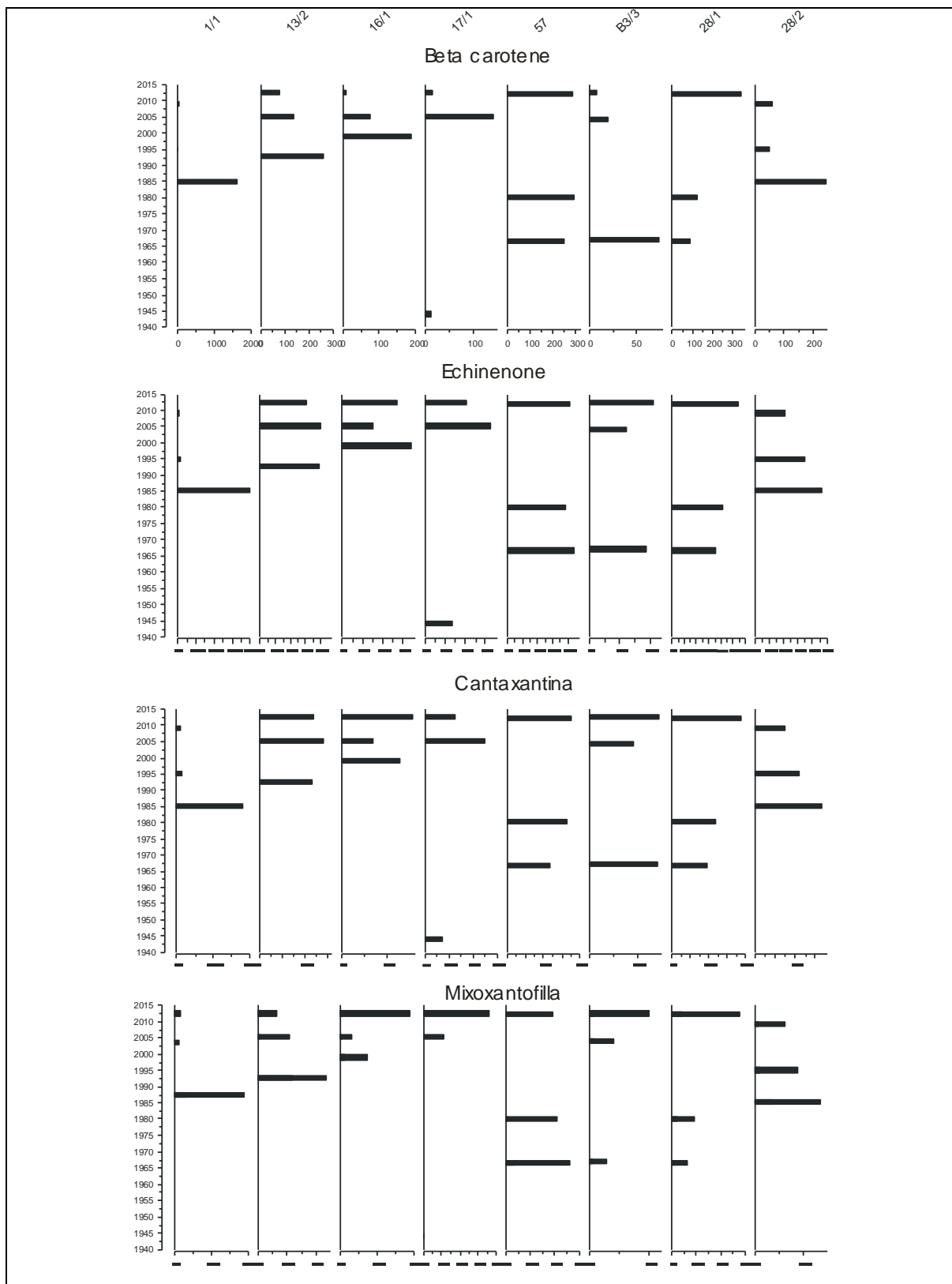


Fig 5.4.2. Distribuzione di beta carotene e dei carotenoidi specifici delle cianofeece nelle sezioni delle carote di sedimento prelevate nel Lago Maggiore.

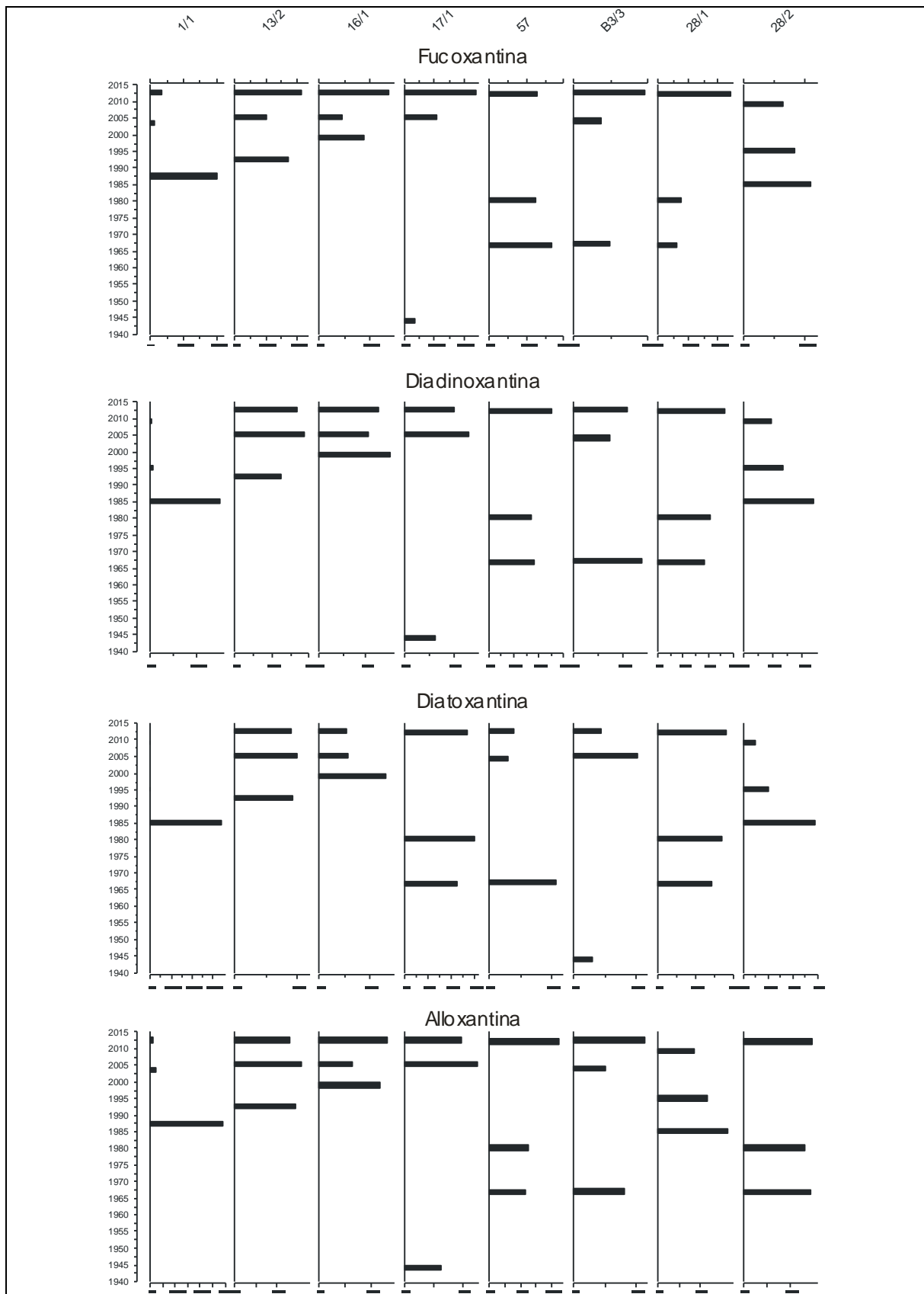


Fig 5.4.3. Distribuzione di carotenoidi specifici delle crisoficee (fucoxantina, diadinoxantina, e diatoxantina) delle criptoficee (alloxantina) nelle sezioni delle carote di sedimento prelevate nel Lago Maggiore.

6. INDAGINE SUI SEDIMENTI DEI TRIBUTARI

6.1 Campionamento emissura delle concentrazioni di inquinanti organici

Francesca Pisanello, Licia Guzzella, Claudio Roscioli, CNR-IRSA, Brugherio (MB)

I contaminanti considerati in questa indagine, come per l'anno precedente, sono stati DDT e metaboliti, policlorobifenili (PCB), idrocarburi policiclici aromatici (IPA) e polibromodifenileteri (PBDE). Per l'analisi dei sedimenti di Bardello, Boesio, Margorabbia, Tresa e Ticino emissario, si è seguito lo schema già proposto per l'anno 2013 analizzando per ciascun bacino idrografico i composti più critici (CIP AIS, 2014).

Il campionamento dei sedimenti dei cinque tributari è stato svolto con una frequenza trimestrale, ad aprile, luglio ed ottobre; è stato condotto utilizzando una pala metallica da riva, mescolando 5-10 subcampioni raccolti nelle aree di sedimentazione dei fiumi stessi. Sono stati raccolti complessivamente 2 kg di materiale che è stato liofilizzato in laboratorio e successivamente setacciato sino a separare la frazione fine (argilla e limo, <0,5 µm) del sedimento che è stata sottoposta ad analisi. Al momento del campionamento, inoltre, è stato annotato il regime idrologico del fiume. Sul campione liofilizzato e setacciato, è stata condotta la determinazione del carbonio organico, avvenuta per ossidazione del sedimento secco mediante bicromato di potassio ed acido solforico concentrato secondo il metodo Walkley Black (Jackson, 1958). I risultati relativi al regime idrologico e al contenuto percentuale di carbonio organico dei tributari sono riportati nella tabella 6.1.1

Il regime osservato è stato prevalentemente quello di morbida nei campionamenti di aprile 2014, di morbida o magra in quelli di luglio e di magra per i campionamenti di ottobre 2014 ad eccezione del fiume Boesio che si trovava in regime di morbida/piena.

Tab. 6.1.1 Regime idrologico e contenuto di carbonio organico (%) nei campioni di sedimento dei tributari campionati nel corso del 2014.

Regime idrologico	aprile	luglio	ottobre
Ticino Emissario	Morbida	Morbida/piena	Magra
Margorabbia	Morbida	Magra	Magra
Tresa	Morbida/piena	Morbida	Magra
Bardello	Magra/morbida	Morbida	Magra
Boesio	Morbida	Magra	Morbida/piena
Carbonio Organico (%)	aprile	luglio	ottobre
Ticino Emissario	7,1	6,4	6,0
Margorabbia	5,1	4,7	3,6
Tresa	2,4	2,4	1,8
Bardello	3,3	3,0	2,6
Boesio	2,5	6,1	4,7

Le percentuali maggiori di carbonio organico sono state misurate nei fiumi Ticino Emissario e Margorabbia, mentre il contenuto minore è stato riscontrato nei fiumi Tresa e Bardello. I risultati sono paragonabili a quelli già evidenziati dal 2008 al 2013 per Bardello, Margorabbia e Tresa (CIP AIS, 2008; 2009; 2010; 2011; 2012; 2013; 2014). Il Ticino quest'anno ha evidenziato percentuali di carbonio organico più elevate rispetto agli anni passati, mentre nel caso del Boesio il carbonio organico risulta, rispetto agli anni precedenti, piuttosto variabile nei tre campionamenti con valori massimi nel periodo di magra.

Il trattamento del sedimento dopo la setacciatura ha previsto una fase di estrazione mediante Soxhlet BÜCHI B-811 (Flawill, Svizzera) con solvente *n*-esano:acetone (3:1 v/v), 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 e allumina neutra attivata per la determinazione degli IPA. La colonnina è stata inizialmente lavata con 5 mL di *n*-esano, in seguito il campione è stato caricato e la fase alifatica eliminata eluendo con altri 3 mL di *n*-esano. I composti di interesse sono stati recuperati, eluendo con 10 mL di *n*-esano:diclorometano (50:50 v/v) e successivamente con 5 mL di solo diclorometano. I campioni estratti per la determinazione di DDT, PCB e PBDE sono stati purificati su una colonnina impaccata con silice acida (H₂SO₄ 30%, p/p) e Florisil® attivato, la colonnina è stata lavata inizialmente con 10 mL di *n*-esano:diclorometano (50:50 v/v) e il campione, dopo essere stato caricato, è stato eluito con 20 mL della stessa soluzione. Infine i campioni sono stati ridotti di volume a circa 250-300 µl con evaporatore a flusso d'azoto Turbovap II. Per la determinazione analitica, si è eseguita 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. La quantificazione è stata condotta mediante aggiunta di standard interni marcati.

La validazione del metodo analitico e il controllo qualità sono stati effettuati, analizzando bianchi e aliquote di materiale certificato (IAEA-383, "*Organochlorine compounds petroleum hydrocarbons and sterols in sediment sample*") ogni 6-8 campioni. Le concentrazioni medie dei PCB e degli IPA ottenute dalle repliche confrontate con il valore di riferimento sono mostrate in figura 6.1.1 e 6.1.2. Tutti i valori ottenuti rientravano in concentrazioni pari a ± 30% rispetto ai valori certificati, ad eccezione del PCB-101, PCB-138 e PCB-170 e di fluorene, benzo[b]fluorantene, benzo[a]antracene e benzo[g,h,i]perilene, che risultano invece con uno scarto leggermente superiore.

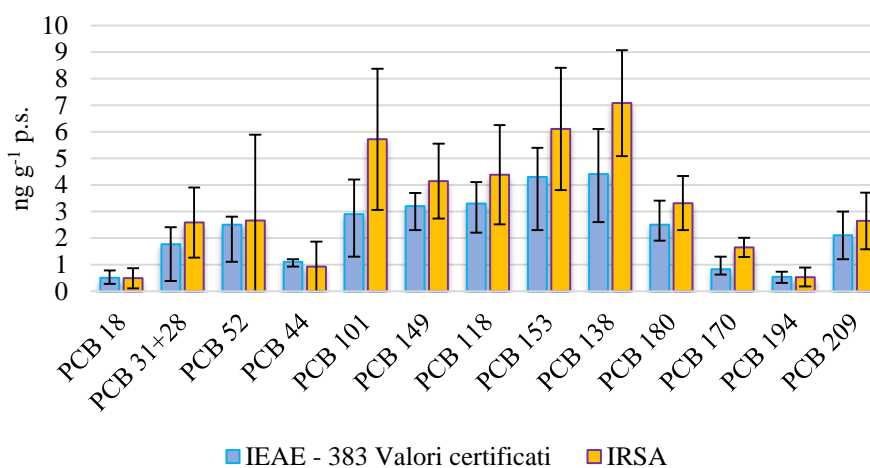


Fig. 6.1.1. Concentrazioni medie ottenute dalle repliche confrontate con il valore di riferimento IAEA-383, "*Organochlorine compounds petroleum hydrocarbons and sterols in sediment sample*" per i PCB.

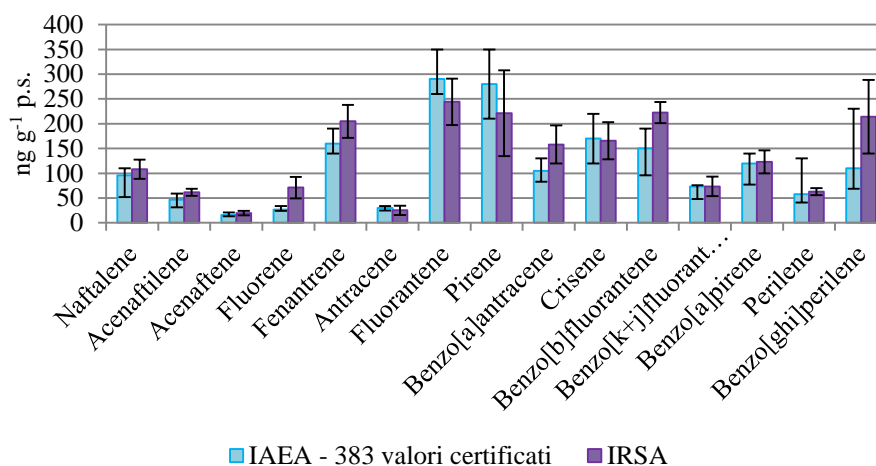


Fig. 6.1.2. Concentrazioni medie ottenute dalle repliche confrontate con il valore di riferimento IAEA-383, “Organochlorine compounds petroleum hydrocarbons and sterols in sediment sample” per gli IPA.

Per quanto riguarda il DDx, le analisi condotte con il materiale certificato IAEA-383, “Organochlorine compounds petroleum hydrocarbons and sterols in sediment sample” rientrano nel 30% del valore certificato per tutti gli isomeri e metaboliti; per il p,p’-DDT la variabilità del materiale certificato è molto ampia a causa delle basse concentrazioni presenti per cui la sua determinazione è caratterizzata da un’incertezza maggiore.

Infine per la validazione dei PBDE si sono analizzate aliquote di materiale certificato BROC 1169, sedimento fluviale fornito dal Netherlands Institute for Fisheries Research (RIVO), i risultati sono riportati in figura 6.1.3. Il confronto fra le misure IRSA e i valori certificati rivela un buon accordo con la sola eccezione del BDE-209 in cui il valore medio IRSA supera con la sua incertezza quello certificato, anche se di solo il 15%. Nei grafici che rappresentano la contaminazione misurata nei fiumi considerati è stata riportata la deviazione standard relativa riferita al materiale certificato (figure 6.1.4, 6.1.5, 6.1.6 e 6.1.7).

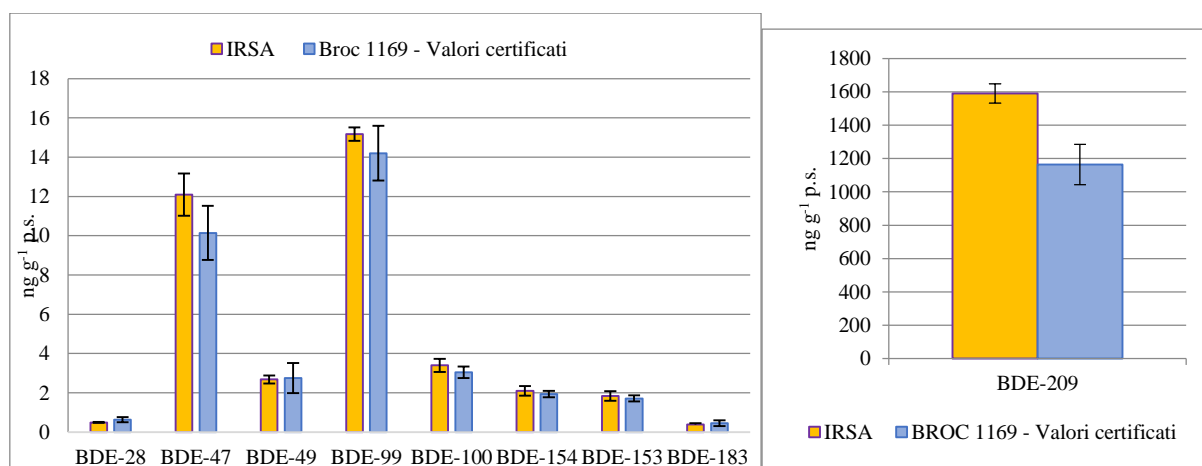


Fig. 6.1.3. Concentrazioni medie ottenute dalle repliche confrontate con il valore di riferimento BROC 1169 per i BDE.

In figura 6.1.4 sono riportati i risultati relativi al Ticino emissario e in tabella 6.1.2 tutti i valori dei singoli isomeri e metaboliti espressi in ng g^{-1} e ng g^{-1} C.O., normalizzati sul contenuto di carbonio organico.

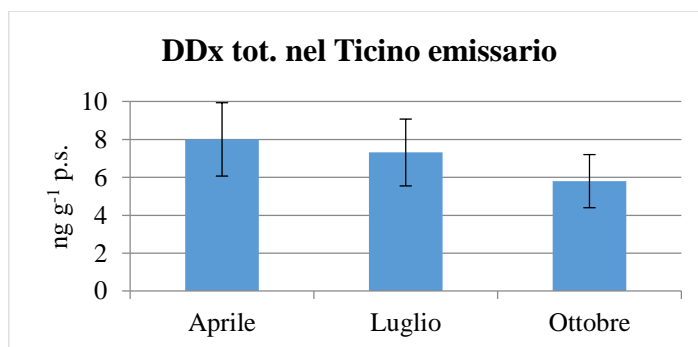


Fig. 6.1.4. – Concentrazioni di DDx (ng g^{-1} p.s.) nei sedimenti del Ticino emissario

Le concentrazioni di DDx totali misurate nel Ticino emissario risultano poco variabili nei tre campionamenti effettuati durante l'anno 2014 (Fig. 6.1.4) al contrario di quanto osservato nel 2013, così come le concentrazioni normalizzate sul contenuto di carbonio organico. Le concentrazioni sono più basse di quelle che sono state misurate dal 2011 al 2013 (CIP AIS, 2013 e 2014), mentre risultano simili a quelle medie relative ai campionamenti dal 2004 al 2010 (CIP AIS, 2013). Gli isomeri maggiormente presenti sono stati p,p'-DDD e p,p'-DDE come riportato anche nei precedenti rapporti (CIP AIS, 2008; 2009; 2010; 2011; 2012; 2013).

La figura 6.1.5 illustra le concentrazioni totali di PCB nei sedimenti dei cinque tributari considerati. Le analisi effettuate per valutare la contaminazione da PCB hanno dimostrato che il Ticino emissario, il Bardello e il Boesio sono i fiumi maggiormente contaminati come già evidenziato in passato (CIP AIS, 2013 e 2014), mentre i fiumi con le concentrazioni minori sono risultati il Margorabbia ed il Tresa. Il fiume Boesio ed il Ticino emissario mostrano le più elevate concentrazioni nel campionamento di luglio, mentre nel Bardello la concentrazione maggiore di PCB è stata misurata nei sedimenti di aprile; le stesse osservazioni si possono fare anche considerando i dati normalizzati sulla percentuale di carbonio organico. Le concentrazioni misurate durante l'anno nei fiumi Tresa e Margorabbia sono risultate stabili rispetto ai risultati ottenuti per gli altri fiumi; una variabilità maggiore si osserva normalizzando i dati sul contenuto di carbonio organico presente nei campioni.

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

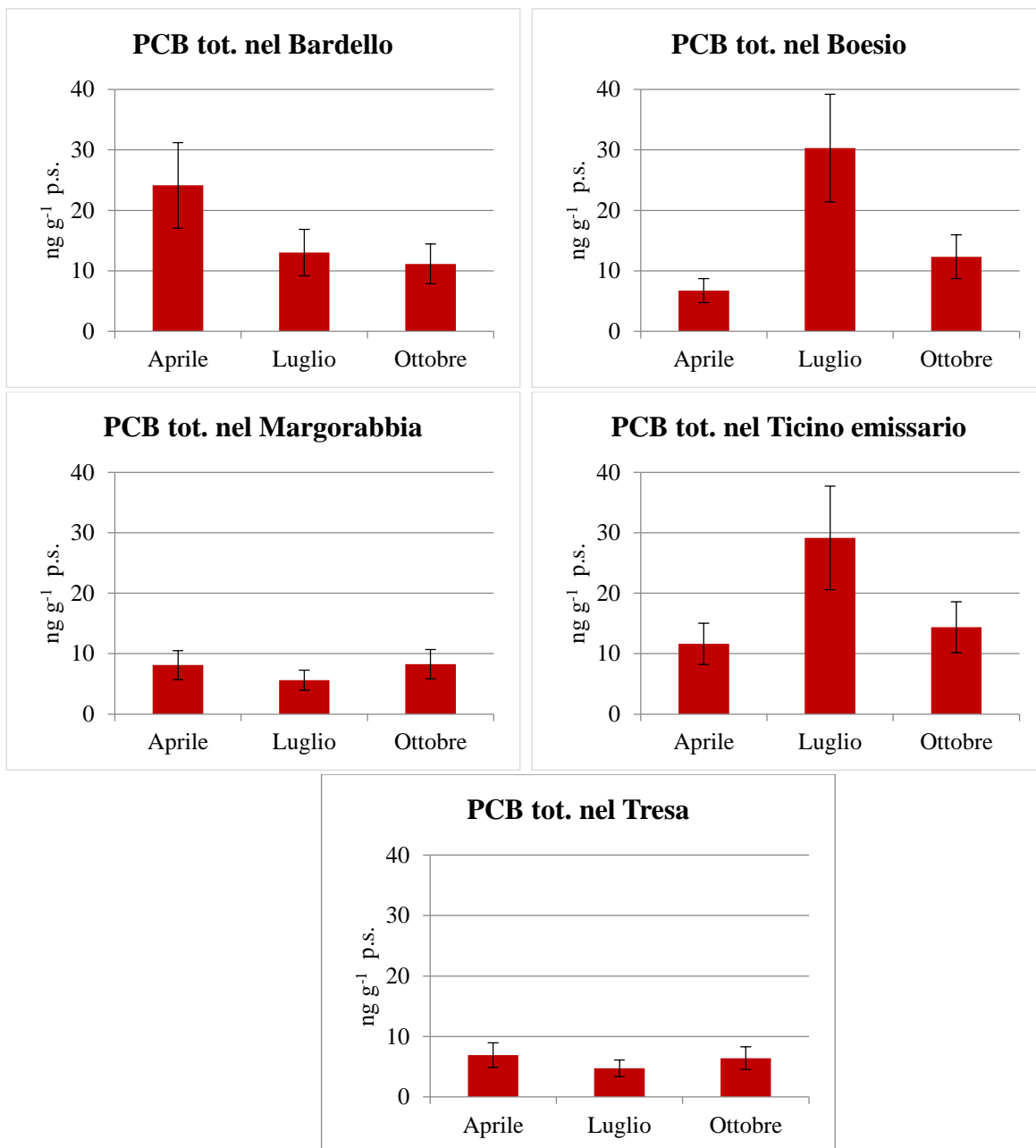


Fig. 6.1.5. – Concentrazioni di PCB tot. (ng g⁻¹ p.s.) nei sedimenti dei fiumi considerati

I valori di PCB ottenuti nel 2014 per tutti i fiumi sono in linea con quelli misurati dal 2008 al 2013. Nelle tabelle 6.1.2, 6.1.3, 6.1.4, 6.1.5 e 6.1.6 sono riportate in dettaglio le concentrazioni dei singoli congeneri di PCB, misurate nei campioni raccolti durante l'anno, espresse sia in ng g^{-1} di sedimento, sia riferite ai grammi di carbonio organico presente nel campione.

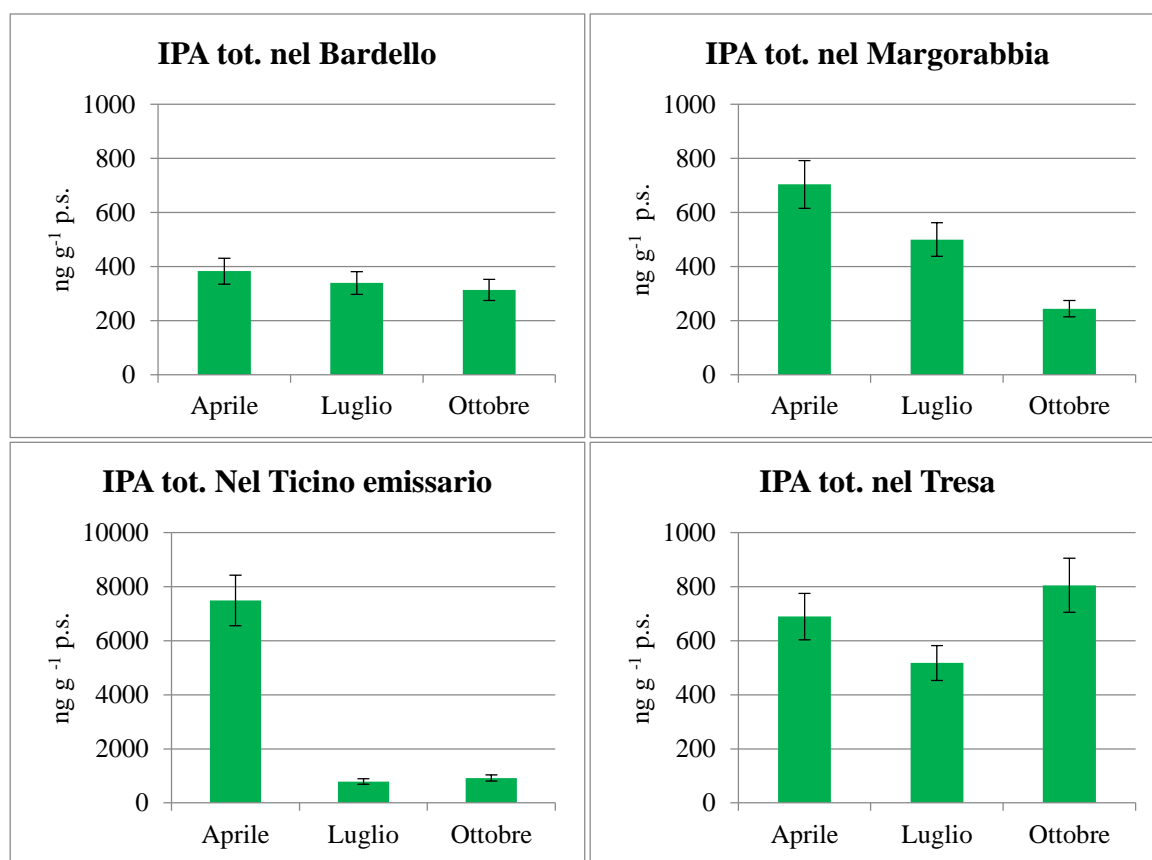


Fig. 6.1.6. – Concentrazioni di IPA tot. (ng g^{-1} p.s.) nei sedimenti dei fiumi considerati

Per quanto riguarda gli IPA il fiume più contaminato risulta essere il Ticino emissario, come già osservato negli ultimi anni (2008-2013, vedi CIP AIS, 2013 e 2014), mentre quello che presenta le concentrazioni minori è il fiume Bardello. La figura 6.1.6 rappresenta le concentrazioni di IPA totali nei singoli fiumi campionati, mentre nelle tabelle 6.1.2, 6.1.3, 6.1.4 e 6.1.5, sono riportate le concentrazioni in dettaglio, sia considerando il peso secco del campione, sia normalizzando sul contenuto di carbonio organico.

I campionamenti che hanno evidenziato le maggiori concentrazioni nel 2014 sono quelli di aprile per i fiumi Margorabbia e Ticino emissario e quello di ottobre per il fiume Tresa. Il Bardello invece risulta poco variabile nei tre campionamenti. Le stesse considerazioni si possono fare anche considerando i risultati normalizzati secondo il contenuto di carbonio organico.

Il campionamento di aprile del Ticino emissario è risultato eccezionalmente elevato (7486 ng g^{-1} p.s.), tale valore non è facilmente spiegabile, neanche normalizzando il dato sulla percentuale di carbonio organico presente; è ipotizzabile in questo caso che il Ticino emissario svolga il ruolo di allontanare, attraverso il suo elevato flusso idrico, la contaminazione osservata nei sedimenti del Lago Maggiore.

Confrontando i dati del 2014 con i valori misurati nel 2013, si osservavano nel 2014 concentrazioni in linea con il 2013 (CIP AIS, 2014). Le concentrazioni ottenute per gli IPA nel

2014 e nel 2013 sono significativamente più elevate di quelle misurate nel quinquennio precedente (2008-2012, vedi CIP AIS, 2013).

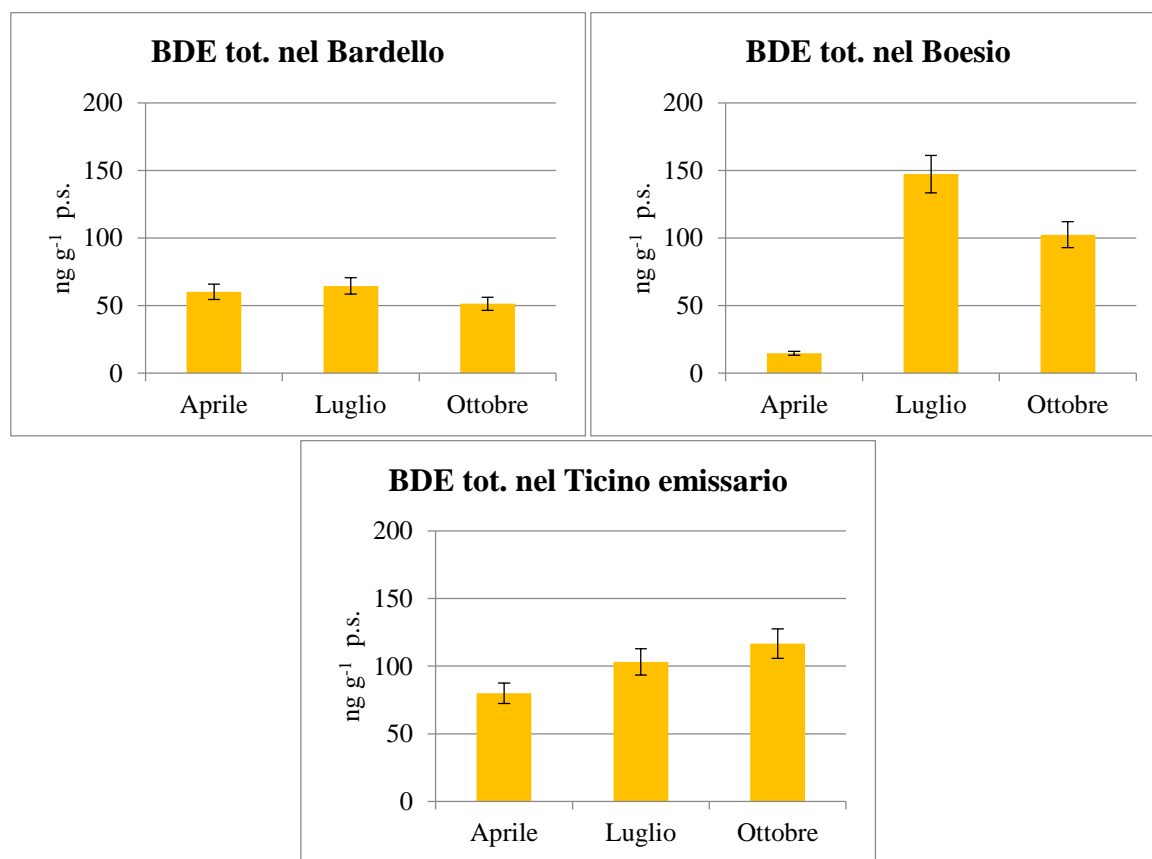


Fig. 6.1.7 – Concentrazioni di BDE tot. (ng g⁻¹ p.s.) nei sedimenti dei fiumi considerati

La contaminazione da PBDE è stata valutata, come da progetto, solo alla foce dei fiumi Bardello, Boesio e Ticino emissario. Nella figura 6.1.7 sono riportate la somma delle concentrazioni dei BDE nei tre campionamenti stagionali effettuati. Il fiume più contaminato risulta essere il Ticino emissario, mentre il Bardello è il fiume che ha evidenziato in media concentrazioni minori. Se si considera però la contaminazione calcolata con i dati normalizzati sul carbonio organico, la variabilità fra i fiumi diminuisce ed il Ticino emissario risulta il fiume con le concentrazioni minori ma il più alto valore di carbonio organico; le differenze osservate sono quindi imputabili all'apporto dei fiumi Bardello e Boesio. Il Boesio mostra, come già evidenziato per il passato una grande variabilità nei tre campionamenti effettuati; infatti, le concentrazioni più alte misurate quest'anno per i BDE sono da imputarsi al fiume Boesio nel campione di luglio, mentre ad aprile la concentrazione misurata è molto più bassa, pari a 14,7 ng g⁻¹ di p.s. Questo campione con concentrazioni così basse di PBDE potrebbe essere stato influenzato dal dilavamento di una piena avvenuta appena prima del campionamento. Per quanto riguarda i fiumi Ticino emissario e Bardello invece le concentrazioni nei tre campionamenti stagionali non mostrano grandi variabilità. Come già evidenziato negli anni precedenti (CIP AIS, 2009; 2010; 2011; 2012; 2013) il congenere BDE-209 è quello che più contribuisce alla contaminazione da BDE nei tributari del Lago, in media nei campioni la sua presenza è tra il 90 e il 96% del totale.

Confrontando le concentrazioni misurate nel 2014 con l'andamento osservato negli ultimi anni, si può osservare che per il fiume Bardello le concentrazioni sono simili a quelle misurate fra il 2008 e il 2011, mentre sono minori rispetto a quelle del 2012 e 2013; analogamente per il fiume Boesio i risultati sono in linea con le concentrazioni misurate fino al 2012, mentre nel

2013 si erano misurate concentrazioni particolarmente elevate. Per quanto riguarda il Ticino emissario, invece, il 2014 ha mostrato risultati in linea con quelli del 2013, più alti se confrontati con la media dei BDE misurata nel quinquennio 2008-2012. Le tabelle da 6.1.2, 6.1.5 e 6.1.6 riportano in dettaglio le concentrazioni misurate durante il 2014 per i tributari considerati.

Infine, per valutare la qualità dei sedimenti in ecosistemi d'acqua dolce e marina, sono stati applicati solo per il Ticino emissario i valori guida utilizzati negli Stati Uniti (SQG: Sediment Quality Guidelines) per la stima delle concentrazioni ad effetto tossico di alcuni inquinanti prioritari. Tali valori permettono di definire la qualità dei sedimenti e di stimarne il rischio ecologico (MacDonald *et al.*, 2000). MacDonald *et al.* (2000) hanno effettuato la stima degli effetti tossici sulla base del valore di PEC (Probable Effect Concentration) o concentrazione al di sopra della quale è probabile avere effetti tossici sulla fauna macrobentonica di fondo. Long *et al.* (2006) propongono l'applicazione della media dei quozienti PEC, ottenuta 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 $\geq 0,5$ il rischio di tossicità diventa elevato. Il calcolo del valore di Q-PEC (Quoziente di PEC) è stato possibile solo per il Ticino emissario, in quanto in questo caso è stata indagata una ampia gamma di composti organici. Inoltre, non esistendo valori di riferimento per il BDE, questi sono stati quindi esclusi dal calcolo.

Come per il quinquennio precedente, il fiume Ticino emissario supera la soglia di 0,1 (Q-PEC di 0,14) soprattutto a causa degli elevati valori degli IPA nel campionamento di aprile 2014. Le concentrazioni riscontrate nel Fiume Ticino emissario nell'anno 2014 potrebbero quindi avere effetti tossici e influire negativamente sulla fauna macrobentonica residenziale.

Tab. 6.1.2. Concentrazioni di DDX, PCB, PBDE e IPA nei sedimenti del **Ticino Emissario**.
 LR = limite di rilevabilità (DDX, PCB, PBDE <0,01 ng g⁻¹, IPA <1 ng g⁻¹).

<i>Ticino Emissario</i>	Concentrazioni riferite al peso secco di sedimento (ng g ⁻¹)			Concentrazioni normalizzate sul contenuto di carbonio organico (ng g ⁻¹ C.O.)		
	aprile	luglio	ottobre	aprile	luglio	ottobre
DDx						
o,p'-DDE	0,2	0,3	0,2	2	5	3
p,p'-DDE	2,6	3,8	2,3	37	59	39
o,p'-DDD	0,7	0,8	0,8	10	13	13
p,p'-DDD	2,2	1,6	1,8	31	25	30
o,p'-DDT	0,2	0,3	0,1	3	5	2
p,p'-DDT	2,1	0,5	0,6	29	7	10
DDx (totale)	8,0	7,3	5,8	112	115	97
PCB INDICATORI	aprile	luglio	ottobre	aprile	luglio	ottobre
PCB 28+31	0,5	0,6	0,8	6	9	14
PCB 52	0,3	0,9	0,9	4	13	15
PCB 101	1,1	3,1	1,9	15	49	31
PCB 138	2,8	6,4	3,3	39	101	55
PCB 153	1,7	5,4	2,1	24	85	35
PCB 180	1,6	2,0	1,2	23	31	20
PCB INDICATORI (totale)	7,9	18,3	10,1	110	289	169
Altri PCB	aprile	luglio	ottobre	aprile	luglio	ottobre
PCB 18	0,1	0,1	0,3	1	2	5
PCB 44	0,3	0,3	0,4	4	4	7
PCB 118	1,0	7,7	1,5	13	121	24
PCB 149	1,0	1,9	1,7	14	29	28
PCB 170	0,6	0,8	0,5	8	13	9
PCB 194	0,5	0,2	0,2	7	3	3
PCB 209	0,4	<LR	0,1	6	<LR	1
PCB (totale, indicatori + altri)	11,6	29,1	14,4	163	459	241

(continua)

segue tab. 6.1.2. Concentrazioni di DDx, PCB, PBDE e IPA nei sedimenti del **Ticino Emissario**.
 LR = limite di rilevabilità (DDx, PCB, PBDE <0,01 ng g⁻¹, IPA <1 ng g⁻¹).

<i>Ticino Emissario</i>	Concentrazioni riferite al peso secco di sedimento (ng g ⁻¹)			Concentrazioni normalizzate sul contenuto di carbonio organico (ng g ⁻¹ C.O.)		
PBDE						
BDE-28	<LR	<LR	<LR	<LR	<LR	<LR
BDE-47	1,2	1,5	1,0	17	24	16
BDE-99	2,7	1,8	0,6	38	28	10
BDE-100	0,4	0,3	0,1	5	5	2
BDE-154	0,2	<LR	0,1	3	<LR	2
BDE-153	0,1	0,1	<LR	2	2	<LR
BDE-183	0,2	0,2	<LR	3	3	<LR
BDE-209	75,2	99,1	114,9	1054	1560	1927
PBDE (totale)	80,0	103,1	116,7	1122	1624	1958
IPA	aprile	luglio	ottobre	aprile	luglio	ottobre
Naftalene	130,3	19,1	36,4	1828	300	610
Acenaftilene	13,5	7,1	8,9	189	111	149
Acenaftene	76,7	1,2	2,7	1075	19	44
Fluorene	146,1	64,2	62,9	2049	1011	1055
Fenantrene	1227,9	64,9	77,9	17222	1022	1306
Antracene	104,1	3,3	3,9	1460	52	66
Fluorantene	1024,1	71,4	68,9	14363	1124	1157
Pirene	1314,3	71,9	76,1	18433	1132	1278
Benzo[a]antracene	453,8	41,6	54,7	6365	655	918
Crisene	395,6	80,9	71,8	5548	1274	1205
Benzo[b]fluorantene	480,7	95,4	108,2	6742	1503	1815
Benzo[k+j]fluorantene	196,4	28,1	33,3	2755	443	559
Benzo[a]pirene	521,3	63,9	76,6	7311	1007	1285
Perilene	167,7	28,9	35,2	2352	456	591
Indeno[1,2,3-cd]pirene	546,3	67,8	84,8	7661	1068	1423
Dibenzo[a,h]antracene	141,1	2,9	21,1	1979	46	353
Benzo[ghi]perilene	546,3	79,9	96,4	7662	1258	1618
IPA (totale)	7486	793	920	104995	12481	15433

Tab. 6.1.3. Concentrazioni di PCB, PBDE e IPA nei sedimenti del **Margorabbia**.
 LR = limite di rilevabilità (DDx, PCB, PBDE <0,01 ng g⁻¹, IPA <1 ng g⁻¹).

<i>Margorabbia</i>	Concentrazioni riferite al peso secco di sedimento (ng g ⁻¹)			Concentrazioni normalizzate sul contenuto di carbonio organico (ng g ⁻¹ C.O.)		
	aprile	luglio	ottobre	aprile	luglio	ottobre
<i>PCB INDICATORI</i>						
PCB 28+31	0,7	0,4	1,0	13	9	28
PCB 52	0,6	0,4	0,4	12	8	12
PCB 101	1,0	0,7	0,7	20	16	20
PCB 138	0,9	1,4	1,4	17	30	38
PCB 153	0,9	1,1	1,3	17	22	36
PCB 180	1,0	0,5	0,9	19	10	25
<i>PCB INDICATORI (totale)</i>	5,1	4,5	5,7	100	95	159
<i>Altri PCB</i>	aprile	luglio	ottobre	aprile	luglio	ottobre
PCB 18	0,4	0,1	0,2	9	3	6
PCB 44	0,4	<LR	0,4	7	<LR	10
PCB 118	0,3	0,5	0,6	6	11	16
PCB 149	1,0	0,4	0,9	20	7	24
PCB 170	0,7	0,2	0,4	13	4	11
PCB 194	0,1	<LR	0,3	2	<LR	8
PCB 209	0,6	<LR	0,1	12	<LR	2
<i>PCB (totale, indicatori + altri)</i>	8,1	5,6	8,3	159	120	230
<i>IPA</i>	aprile	luglio	ottobre	aprile	luglio	ottobre
Naftalene	11,4	19,7	25,7	222	420	715
Acenaftilene	3,3	1,6	1,9	65	34	54
Acenaftene	<LR	1	1,8	<LR	15	49
Fluorene	71,4	143,0	28,8	1398	3049	804
Fenantrene	43,9	44,5	43,5	860	948	1211
Antracene	1,5	2,0	1,4	29	42	39
Fluorantene	78,0	36,2	20,2	1527	772	564
Pirene	110,1	67,1	21,4	2154	1430	596
Benzo[a]antracene	45,3	25,8	11,2	886	549	313
Crisene	66,6	41,1	16,4	1304	877	457
Benzo[b]fluorantene	58,2	32,2	20,9	1139	686	583
Benzo[k+j]fluorantene	25,9	11,1	5,0	508	237	140
Benzo[a]pirene	54,3	30,4	9,8	1063	649	273
Perilene	22,9	13,1	6,8	449	279	188
Indeno[1,2,3-cd]pirene	56,0	13,3	17,6	1097	283	489
Dibenzo[a,h]antracene	7,4	1,3	0,7	144	28	19

Benzo[ghi]perilene	47,3	17,0	11,2		925	362	311
IPA (totale)	704	500	244		13775	10659	6805

Tab. 6.1.4. Concentrazioni di PCB e IPA nei sedimenti del **Tresa**.
LR = limite di rilevabilità (DDx, PCB, PBDE <0,01 ng g⁻¹, IPA <1 ng g⁻¹).

<i>Tresa</i>	Concentrazioni riferite al peso secco di sedimento (ng g ⁻¹)			Concentrazioni normalizzate sul contenuto di carbonio organico (ng g ⁻¹ C.O.)		
	aprile	luglio	ottobre	aprile	luglio	ottobre
PCB INDICATORI						
PCB 28+31	0,6	0,4	0,8	37	18	45
PCB 52	0,3	0,3	0,4	21	13	23
PCB 101	0,7	0,7	0,6	42	28	30
PCB 138	1,6	1,0	1,3	98	40	73
PCB 153	1,2	0,7	1,1	72	28	61
PCB 180	0,7	0,3	0,3	43	11	18
PCB INDICATORI (totale)	5,0	3,4	4,5	313	138	249
Altri PCB	aprile	luglio	ottobre	aprile	luglio	ottobre
PCB 18	0,3	0,3	0,2	21	13	13
PCB 44	0,5	0,2	0,2	31	6	12
PCB 118	0,4	0,5	0,6	22	22	34
PCB 149	0,5	0,5	0,7	31	21	39
PCB 170	0,3	0,1	0,2	20	4	10
PCB 194	0,2	0,1	0,1	11	2	5
PCB 209	0,1	<LR	0,1	8	<LR	4
PCB (totale, indicatori + altri)	7	4,7	6,4	436	194	354
IPA	aprile	luglio	ottobre	aprile	luglio	ottobre
Naftalene	9,8	17,0	36,9	619	699	2038
Acenaftilene	1,9	1,4	4,8	122	57	267
Acenaftene	1,4	1,6	3,5	86	67	195
Fluorene	30,9	146,1	61,9	1944	5988	3421
Fenantrene	70,6	39,8	75,9	4442	1631	4192
Antracene	3,6	2,1	7,3	227	84	403
Fluorantene	69,7	36,8	79,3	4385	1509	4383
Pirene	85,7	54,6	100,1	5390	2237	5528
Benzo[a]antracene	41,3	21,6	52,5	2598	887	2902
Crisene	53,9	31,2	57,3	3393	1279	3165
Benzo[b]fluorantene	54,7	39,1	93,7	3441	1604	5179
Benzo[k+j]fluorantene	22,4	13,2	33,3	1411	540	1841
Benzo[a]pirene	70,3	38,2	50,6	4419	1567	2797
Perilene	25,7	19,1	31,0	1618	785	1710
Indeno[1,2,3-cd]pirene	52,5	30,0	61,4	3304	1228	3390
Dibenzo[a,h]antracene	12,2	1,5	1,6	766	63	87

Benzo[ghi]perilene	82,4	23,9	53,6		5181	978	2963
IPA (totale)	689	517	805		43347	21202	44462

Tab. 6.1.5. Concentrazioni di PCB, PBDE e IPA nei sedimenti del **Bardello**.
LR = limite di rilevabilità (DDx, PCB, PBDE <0,01 ng g⁻¹, IPA <1 ng g⁻¹)

<i>Bardello</i>	Concentrazioni riferite al peso secco di sedimento (ng g ⁻¹)				Concentrazioni normalizzate sul contenuto di carbonio organico (ng g ⁻¹ C.O.)		
	aprile	luglio	ottobre		aprile	luglio	ottobre
PCB INDICATORI							
PCB 28+31	0,9	0,5	0,8		26	16	31
PCB 52	0,8	0,5	0,7		25	16	27
PCB 101	2,2	1,3	1,3		66	42	50
PCB 138	4,1	2,7	2,2		124	88	87
PCB 153	3,9	2,9	1,8		116	95	72
PCB 180	3,9	1,0	0,8		117	35	33
PCB INDICATORI (totale)	15,8	8,8	7,7		474	293	300
Altri PCB							
PCB 18	0,9	0,1	0,2		26	3	9
PCB 44	1,1	0,1	0,3		33	4	11
PCB 118	1,2	1,6	1,0		36	52	40
PCB 149	2,3	1,1	1,4		69	38	56
PCB 170	1,4	0,7	0,5		41	23	18
PCB 194	1,8	0,2	0,2		54	5	9
PCB 209	0,6	0,6	0,1		17	19	3
PCB (totale, indicatori + altri)	24,1	13,0	11,2		725	434	437
PBDE							
BDE-28	<LR	<LR	<LR		<LR	<LR	<LR
BDE-47	0,7	1,0	0,7		22	33	28
BDE-99	1,1	1,3	0,5		32	43	19
BDE-100	0,3	0,3	0,2		9	10	6
BDE-154	0,2	0,3	0,1		7	11	5
BDE-153	0,2	0,4	0,1		5	12	4
BDE-183	<LR	0,1	<LR		<LR	3	<LR
BDE-209	57,6	61,2	49,8		1731	2040	1953
PBDE (totale)	60,1	64,6	51,4		1806	2153	2015

(continua)

Segue Tab. 6.1.5. Concentrazioni di PCB, PBDE e IPA nei sedimenti del **Bardello**.
 LR = limite di rilevabilità (DDx, PCB, PBDE <0,01 ng g⁻¹, IPA <1 ng g⁻¹)

<i>Bardello</i>	Concentrazioni riferite al peso secco di sedimento (ng g ⁻¹)				Concentrazioni normalizzate sul contenuto di carbonio organico (ng g ⁻¹ C.O.)		
	aprile	luglio	ottobre		aprile	luglio	ottobre
<i>IPA</i>							
Naftalene	13,9	15,0	29,0		417	498	1137
Acenaftilene	1,2	1,1	2,4		36	38	94
Acenaftene	<LR	1,3	2,3		<LR	42	92
Fluorene	53,5	69,2	25,7		1606	2307	1008
Fenantrene	50,0	31,0	46,7		1500	1033	1833
Antracene	1,5	2,4	1,9		46	79	76
Fluorantene	33,3	27,9	27,4		1000	930	1073
Pirene	43,9	29,4	27,4		1318	979	1076
Benzo[a]antracene	18,4	18,2	15,0		553	605	586
Crisene	24,2	22,4	18,3		727	746	716
Benzo[b]fluorantene	17,7	30,9	28,6		530	1029	1120
Benzo[k+j]fluorantene	3,4	10,5	8,3		103	349	324
Benzo[a]pirene	33,2	23,4	16,3		998	780	639
Perilene	29,1	24,1	28,6		874	803	1123
Indeno[1,2,3-cd]pirene	26,5	16,2	21,3		795	540	835
Dibenzo[a,h]antracene	2,6	1,1	1,5		78	36	60
Benzo[ghi]perilene	30,0	15,4	12,4		901	515	488
<i>IPA (totale)</i>	383	339	313		11499	11308	12279

Tab. 6.1.6. Concentrazioni di PCB e IPA nei sedimenti del **Boesio**. LR = limite di rilevabilità (DDx, PCB, PBDE <0,01 ng g⁻¹, IPA <1 ng g⁻¹).

<i>Boesio</i>	Concentrazioni riferite al peso secco di sedimento (ng g ⁻¹)			Concentrazioni normalizzate sul contenuto di carbonio organico (ng g ⁻¹ C.O.)		
	aprile	luglio	ottobre	aprile	luglio	ottobre
<i>PCB INDICATORI</i>						
PCB 28+31	0,5	0,9	0,7	18	15	16
PCB 52	0,4	1,5	0,7	18	25	16
PCB 101	0,8	3,4	1,3	33	56	27
PCB 138	1,5	5,8	2,8	61	95	60
PCB 153	0,9	5,1	1,9	38	83	40
PCB 180	0,5	4,1	1,1	20	67	24
<i>PCB INDICATORI (totale)</i>	4,7	20,7	8,5	187	342	182
<i>Altri PCB</i>	aprile	luglio	ottobre	aprile	luglio	ottobre
PCB 18	0,2	0,2	0,2	8	3	3
PCB 44	0,2	0,4	0,4	9	7	8
PCB 118	0,5	3,2	1,1	21	53	23
PCB 149	0,6	3,2	1,4	22	52	30
PCB 170	0,3	2,3	0,7	13	37	14
PCB 194	0,3	0,5	0,2	11	8	3
PCB 209	0,1	<LR	0,1	5	<LR	2
<i>PCB (totale, indicatori + altri)</i>	7	30,3	12,3	269	500	262
<i>PBDE</i>	aprile	luglio	ottobre	aprile	luglio	ottobre
BDE-28	<LR	<LR	<LR	<LR	<LR	<LR
BDE-47	0,6	1,7	5,5	24	28	117
BDE-99	0,4	3,7	8,5	16	61	180
BDE-100	<LR	0,6	1,3	<LR	10	27
BDE-154	<LR	0,5	0,9	<LR	7	20
BDE-153	0,1	0,3	0,9	2	5	20
BDE-183	0,1	0,1	0,8	3	1	17
BDE-209	13,5	140,4	84,5	540	2318	1798
<i>PBDE (totale)</i>	14,7	147,3	102,5	588	2431	2180

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

Laura Marziali, Federica Rosignoli, Gianni Tartari, CNR-IRSA, Brugherio (MB)

Il programma di attività prevede l'analisi delle concentrazioni di As, Cu e Hg nei sedimenti di 5 tributari del Lago Maggiore in inverno e autunno.

Gli elementi in traccia sono stati determinati su aliquote degli stessi campioni raccolti per l'analisi dei microinquinanti organici, campionati in aprile e ottobre 2014. Per l'analisi del contenuto di As e Cu aliquote di 0,15-0,20 g dei campioni liofilizzati sono state digerite in crogioli di Teflon® con una miscela di 6 mL di HNO₃ concentrato ad elevata purezza + 2 mL di acqua ultrapura e mineralizzate in forno a microonde (Preekem EU Excel 2000). Le soluzioni ottenute sono state diluite a 50 mL con acqua ultrapura e conservate al buio a 4 °C fino al momento dell'analisi. As e Cu sono stati quantificati tramite spettroscopia di assorbimento atomico con fornetto di grafite (GFAAS, Perkin Elmer, AA600). Durante la procedura analitica il recupero è stato calcolato utilizzando i materiali di riferimento GBW07305 del National Standard Centre of China e BCR-320R *Channel sediment* dell'*Institute for Reference Materials and Measurements, Joint Research Centre, European Commission* ed è risultato compreso tra il 82% e il 105%. I campioni sono stati letti in doppio, e il valore è stato ritenuto accettabile se il coefficiente di variazione è risultato ≤ 5%.

L'analisi del mercurio è stata effettuata direttamente su aliquote di campioni solidi (precedentemente liofilizzati e omogeneizzati manualmente o tramite micromulino a biglie) mediante lo strumento AMA254 (*Automated Mercury Analyzer*, FKV, Bergamo), utilizzando come materiali certificati il GBW07305 e il BCR-320R. Il recupero è risultato compreso tra il 95% e il 109%. I campioni sono stati analizzati in triplo, ottenendo coefficienti di variazione ≤ 5%. I risultati sono riportati in tabella 6.2.1.

Tabella 6.2.1. Concentrazioni di Hg, As e Cu (mg kg⁻¹ p.s.) nei sedimenti dei tributari per le campagne del 2014 (- = campioni non analizzati). Sono riportati anche i valori di fondo stimati per Bacino di Pallanza proposti da Vignati e Guilizzoni (2011) e le soglie ecotossicologiche proposte da MacDonald *et al.* (2000).

	Ticino emissario		Tresa		Margorabbia	
	aprile	ottobre	aprile	ottobre	aprile	ottobre
Hg	0,288	0,277	0,065	0,056	0,044	0,043
As	15,53	11,54	39,62	26,72	-	-
Cu	164,13	265,49	37,88	49,14	-	-

	Bardello		Boesio	
	aprile	ottobre	aprile	ottobre
Hg	0,174	0,110	0,051	0,109
As	-	-	-	-
Cu	-	-	23,32	82,42

	Livelli di fondo (Vignati e Guilizzoni, 2011)		Limiti (Mac Donald <i>et al.</i> , 2000)	
	cb-TEC	cb-PEC	cb-TEC	cb-PEC
Hg	0,044 ± 0,026	0,18	1,06	
As	34,3 ± 3,0	9,79	33,0	
Cu	55,0 ± 1,7	31,6	149	

I valori di As nel Ticino Emissario e nel Tresa sono paragonabili ai livelli di fondo del bacino (Tab. 6.2.1, Fig. 6.2.1). Come già rilevato nelle precedenti campagne di indagine CIP AIS (2013, 2014), nel Tresa le concentrazioni sono più elevate a causa del dilavamento di arsenopiriti presenti nelle rocce della parte nord-occidentale del bacino del Lago di Lugano (Pfeifer et al., 2004); da qui materiale particolato ricco di As viene introdotto nel bacino di Ponte Tresa e, quindi, nel Tresa emissario. Rispetto alle precedenti campagne CIP AIS (2013, 2014), i valori sono leggermente più bassi, paragonabili ai livelli del 2012.

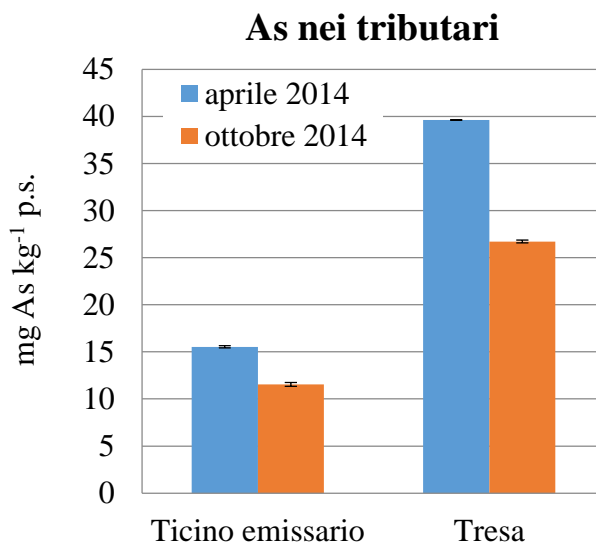


Fig. 6.2.1. Concentrazioni di As riscontrate nel 2014 nei sedimenti dei tributari del Lago Maggiore.

I valori di Cu (Fig. 6.2.2) risultano superiori ai valori di fondo nel Boesio in ottobre e, soprattutto, nel Ticino emissario, dove le concentrazioni superano i 150 mg kg⁻¹ p.s. in aprile e i 250 mg kg⁻¹ p.s. in ottobre. In entrambi i casi, i livelli superano il valore di cb-PEC di MacDonald et al. (2000), pari a 149 mg kg⁻¹ p.s., con possibili effetti tossici sulle comunità bentoniche. In questo caso, sebbene una fonte puntuale di contaminazione non sia stata individuata, è possibile che diverse sorgenti di contaminazione presenti nel bacino determinino l'accumulo del contaminante alla chiusura, come dimostrato da Ambrosetti et al. (2012) attraverso l'uso di traccianti. Le concentrazioni sono, comunque, in linea con quelle degli anni precedenti (CIP AIS, 2013, 2014).

Cu nei tributari

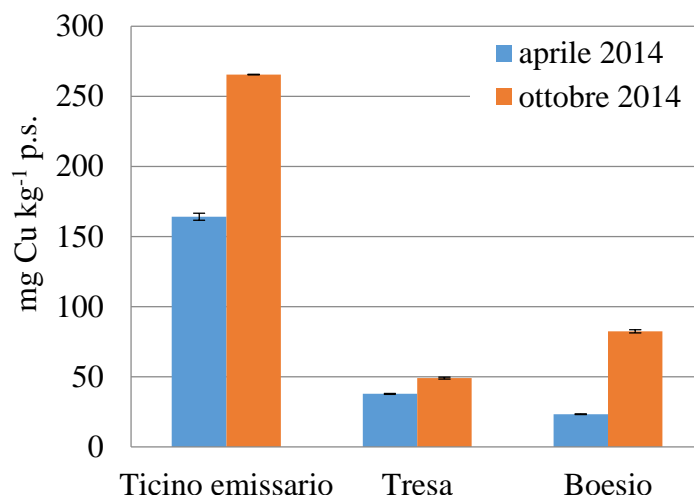


Fig. 6.2.2. Concentrazioni di Cu riscontrate nel 2014 nei sedimenti dei tributari del Lago Maggiore.

Le concentrazioni di mercurio (Fig. 6.2.3) presentano valori contenuti nel Margorabbia, Tresa e Boesio di aprile, dove sono in linea con il valore di fondo stimato per il bacino (Tab.6.2.1). Valori superiori a 0,1 mg Hg kg⁻¹ p.s. si riscontrano invece nel Bardello e nel Boesio ad aprile, nel primo, e a ottobre nel secondo. Questi valori sono tuttavia in linea con quanto rilevato nelle precedenti campagne CIP AIS (2013, 2014). Le concentrazioni più elevate si riscontrano per il Ticino emissario, con valori di oltre 0,25 mg Hg kg⁻¹ p.s., superiori alla soglia di cb-TEC (*consensus-based Threshold Effect Concentration*), ossia la concentrazione al di sotto della quale non sono attesi effetti tossici sulla fauna macrobentonica (MacDonald et al., 2000). In questo caso, come evidenziato dallo studio delle carote di sedimento lacustre (CIP AIS, 2013), la sorgente principale di contaminazione è il sedimento del Bacino di Pallanza, che viene veicolato verso la chiusura del lago.

Hg nei tributari

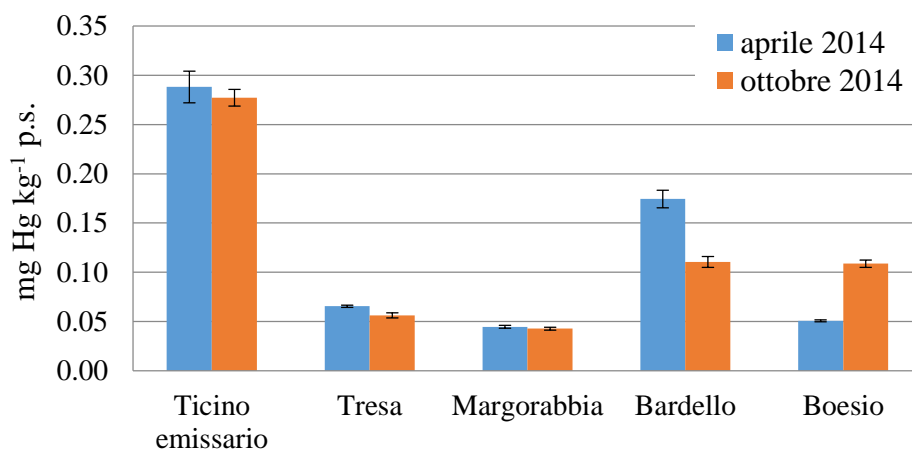


Fig. 6.2.3. Concentrazioni di Hg riscontrate nel 2014 nei sedimenti dei tributari del Lago Maggiore.

Bibliografia

- Ambrosetti W., Barbanti L., Rolla A., Castellano L., Sala N., 2012. Hydraulic paths and estimation of the real residence time of the water in Lago Maggiore (N. Italy): application of massless markers transported in 3D motion fields. *J. Limnology*, 71: 23-33.
- CIPAIS. 2008. Monitoraggio della presenza del DDT e di altri contaminanti nell'ecosistema Lago Maggiore - Campagna 2006–2007. Rapporto finale 2001–2007.
- CIPAIS. 2009. Indagini sul DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. Rapporto annuale 2008.
- CIPAIS. 2010. Indagini su DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. Rapporto annuale 2009.
- CIPAIS. 2011. Indagini sul DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. Rapporto annuale 2010.
- CIPAIS. 2012. Indagini sul DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. Rapporto annuale 2011.
- CIPAIS. 2013. Indagini su DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. Rapporto annuale 2012 e Quinquennale 2008-2012.
- CIPAIS. 2014. Indagini sul DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. Rapporto annuale 2013.
- 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.
- Vignati D.A.L., Guilizzoni P., 2011. Metalli nel Lago Maggiore: livelli naturali e antropici. *Acqua & Aria*, 1: 22–27.

7. CONCLUSIONI

Aldo Marchetto, CNR-ISE, Verbania

In conclusione, questo secondo anno di attività del programma di indagini 2013-2015 sul DDT e sulle sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore ha confermato in linea di massima le indicazioni dell'anno precedente:

- la possibilità che eventi meteorologici di particolare intensità rimettano in movimento i contaminanti presenti nel bacino imbrifero del Lago Maggiore, interrompendo in tutti i comparti biologici esaminati (anche se con modalità diverse a seconda del composto) il trend decrescente delle concentrazioni registrato degli ultimi anni: in particolare si ha un aumento delle concentrazioni dei DDx totali, nello zooplancton, nei molluschi filtratori, e nei tessuti muscolari dei pesci.
- la prevalenza del p,p'-DDT tra gli isomeri del DDT ritrovati nei molluschi filtratori nel Bacino di Pallanza avvalorava l'ipotesi che le intense piogge del 2013 abbiano portato al lago il DDT attraverso il Toce;
- le elevate concentrazioni di PBDE nei tessuti muscolari dei pesci rispetto agli standard di qualità e le concentrazioni elevate di questi ultimi nei sedimenti dei fiumi Boesio e Bardello;
- per quanto riguarda la contaminazione da PCB dioxin like (PCB-dl) su agoni e coregoni del Lago Maggiore, il valore soglia di 6,5 pg TEQ g-1 p.f. è stato superato, anche se non in modo significativo, solo una volta nel corso del 2014, con un miglioramento rispetto ai 5 casi (3 significativi) del 2013;
- la possibilità di utilizzare i campionatori passivi per valutare la biodisponibilità dei DDx e del mercurio nelle acque correnti e interstiziali lungo il Fiume Toce;
- valori relativamente elevati di diversi microinquinanti (es. IPA) nel Ticino Emissario.

Inoltre, le nuove analisi sul macrobentos fluviale e sulle carote di sedimento hanno evidenziato che:

- ad eccezione di una carota, i sedimenti lacustri più recenti contengono livelli inferiori di DDx, con una prevalenza del p,p'-DDD nelle carote della Baia di Pallanza, e del p,p'-DDE in quella della parte meridionale del Lago;
- per gli IPA, PCB e PBDE i valori sono più elevati nelle carote lungo l'asse del Lago, e per IPA sono decrescenti nelle sezioni più recenti, mentre sono in aumento per i PBDE, con valori più elevati nella stazione 28 che risente direttamente dell'apporto degli immissari più inquinati.
- per l'arsenico è presente un picco molto elevato negli strati profondi della carota B3/3, posta nella zona di influenza del Toce, che però risulta a circa 30 cm di profondità e non dovrebbe perciò entrare in contatto con gli organismi acquatici. Per il mercurio si confermano i trend di contaminazione nel Bacino di Pallanza e alla chiusura del Lago Maggiore legati alle attività industriali di pieve Vergonte, mentre negli strati più recenti i valori restano di circa 0,4 mg kg⁻¹ p.s.
- DDx, Hg e As mostrano un trend crescente di contaminazione nei sedimenti del Toce dai siti a monte verso quelli a valle di Pieve Vergonte.

- gli stessi trend sono confermati dall'impiego di campionatori passivi per DDX e Hg
- i valori di DDX e mercurio nell'acqua interstiziale del sedimento del Fiume Toce analizzati mediante l'esposizione dei campionatori passivi mostrano l'effettiva biodisponibilità di questi composti per il macrobenthos indigeno;
- i valori di bioaccumulo di DDX, Hg e As negli organismi bentonici nativi del Toce aumenta significativamente da monte a valle, e gli animali che accumulano maggiormente appartengono ai gruppi dei Gammaridi e Tipulidi + Tabanidi, probabilmente in relazione ai loro ruoli trofici (detritivori e/o predatori).
- L'analisi delle comunità macrobentoniche del Toce ha messo in evidenza che la struttura di comunità è largamente determinata da fattori di tipo naturale, anche se una certa influenza attribuibile alla presenza di sedimenti contaminati non può essere del tutto esclusa.

8. GLOSSARIO

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

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

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

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

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

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.

DGT: *Diffusive Gradient in Thin Films*: campionatori a gradiente diffusivo su film sottile, una tecnica di campionamento basata sulla diffusione delle specie disciolte attraverso una membrana filtrante, un gel diffusivo e l'accumulo in una resina legante.

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).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

PCB (policlorobifenili): della famiglia degli organoclorurati. Classe di composti organici (= congeneri) considerati inquinanti e persistenti dalla tossicità paragonabile a quella della diossina. I PCB venivano utilizzati in passato nella sintesi di antiparassitari, erbicidi, preservanti del legno, vernici, solventi, disinfettanti, come plastificanti nella produzione di adesivi e come fluidi dielettrici nei condensatori e nei trasformatori elettrici, ed ancora oggi utilizzati per alcuni processi industriali.

I policlorodifenili costituiscono una famiglia di 209 congeneri diversi che possono essere suddivisi in due gruppi in base alle loro proprietà tossicologiche. Un gruppo, composto da 12 congeneri, possiede proprietà tossicologiche analoghe alle diossine e viene pertanto denominato gruppo di "PCB diossino-simili" (PCB-dl); si tratta di sostanze che sono state incluse nella "Valutazione del rischio di diossine e PCB diossina-simili negli alimenti" effettuata dal comitato scientifico dell'alimentazione umana dell'Unione europea.

I dati sulla presenza dei NDL-PCB negli alimenti e nei mangimi sono rilevati con modalità diverse, per esempio come somma di tre congeneri di PCB (PCB 138, 153, e 180), come somma di sei congeneri di PCB (PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180), spesso nominati PCB indicatori (PCB-i), o come somma di sette congeneri (somma dei sei PCB indicatori più il PCB 118). Questa mancanza di uniformità spesso compromette il confronto diretto dei dati di concentrazione.

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

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

PED: PolyEthylene Devices: campionatori passivi in cui la fase adsorbente è costituita unicamente da polietilene a bassa densità (PE).

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

- Pirolisi: la pirolisi è un processo di decomposizione termochimica di materiali organici, ottenuto mediante l'applicazione di calore e in completa assenza di un agente ossidante (normalmente ossigeno).
- Stratificazione termica: fenomeno che si manifesta nei laghi con lo sviluppo di due strati discreti di acqua a temperatura diversa fra loro ma relativamente omogenea all'interno dello strato.
- TEC (*Threshold Effect Concentration*): livello soglia di concentrazione oltre al quale si ha un effetto sul metabolismo degli organismi.
- TEF (*Toxic Equivalent Factor*): indice che consente di confrontare la tossicità relativa fra differenti composti (il TEF è relativo alla diossina più pericolosa la TCDD, 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-diossina). Essistono diverse metodiche per il calcolo del TEF, e la più comunemente usata è quella proposta nel 1997 dall'Organizzazione Mondiale per la Sanità (World Health Organization, WHO) e nota come WHO(97)-TEF.
- TEQ: concentrazione tossica equivalente o concentrazione equivalente di tossicità calcolata quale somma delle concentrazioni misurate dei singoli congeneri, ciascuna moltiplicata per il relativo fattore di tossicità (WHO (97)-TEF).