

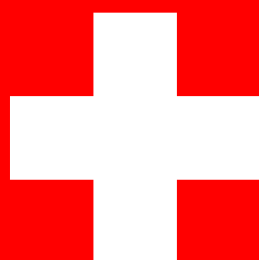
Commissione internazionale
per la protezione delle acque italo-svizzere

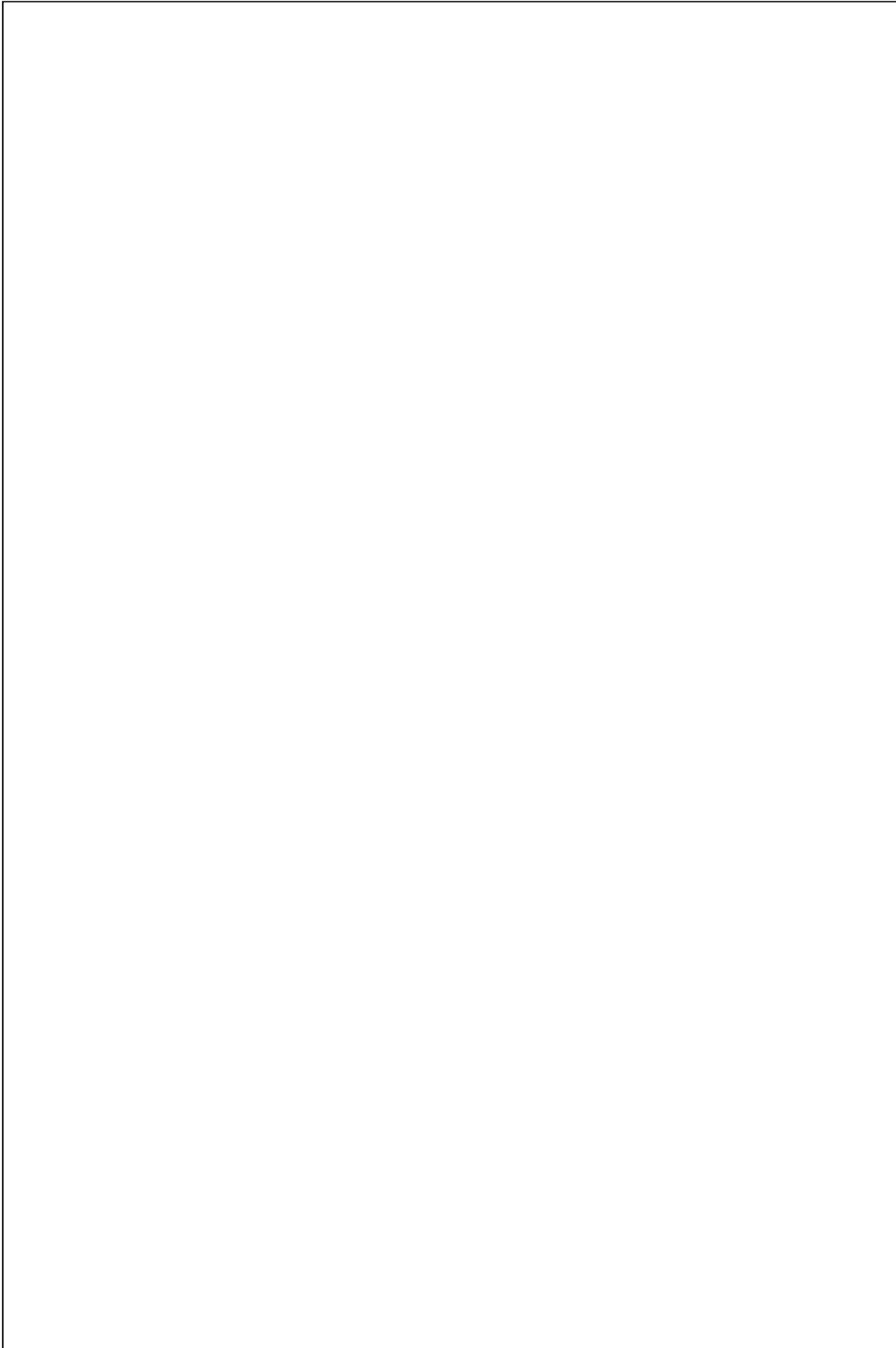
**INDAGINI SULLE SOSTANZE PERICOLOSE
NELL'ECOSISTEMA DEL LAGO MAGGIORE**

PROGRAMMA 2016-2018

RAPPORTO ANNUALE 2016

a cura di Aldo Marchetto





Commissione internazionale per la protezione delle acque italo-svizzere

INDAGINI SULLE SOSTANZE PERICOLOSE NELL'ECOSISTEMA DEL LAGO MAGGIORE

PROGRAMMA 2016-2018

RAPPORTO 2016

a cura di Aldo Marchetto

Verbania Pallanza 2017

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 E CONCLUSIONI	3
<i>(Aldo Marchetto)</i>	
1. PRESENTAZIONE	7
<i>(Aldo Marchetto, Licia Guzzella)</i>	
2. CONTAMINANTI NELLO ZOOPLANKTON	
2.1 Campionamento e analisi delle sostanze organiche	9
<i>(Roberta Bettinetti, Carlo Dossi, Michela Mazzoni, Rossella Perna, Roberta Piscia, Marina Manca)</i>	
2.2 Analisi del mercurio	19
<i>(Laura Marziali, Valsecchi Lucia, Zanini Clara)</i>	
3. BIOMONITORAGGIO CON MOLLUSCHI	
3.1 Campionamento e analisi delle sostanze organiche	21
<i>(Andrea Binelli, Marco Parolini)</i>	
3.2 Analisi del mercurio	38
<i>(Laura Marziali, Valsecchi Lucia, Zanini Clara)</i>	
4. INDAGINI SULLA FAUNA ITTICA	
4.1 Campionamento e preparazioni dei campioni	39
<i>(Pietro Volta, Igorio Cerutti)</i>	
4.2 Misura delle concentrazioni di inquinanti organici	41
<i>(Licia Guzzella, Claudio Roscioli, Stefano Novati, Valentina Lazzaroni)</i>	
4.3 Misura delle concentrazioni di mercurio totale	57
<i>(Laura Marziali, Lucia Valsecchi, Clara Zanini)</i>	

5. INDAGINE SUL FIUME TOCE: SEDIMENTI E BIOACCUMULO	59
<i>(Laura Marziali, Lucia Valsecchi, Clara Zanini, Claudio Roscioli, Stefano Novati, Valentina Lazzaroni, Licia Guzzella)</i>	
6. INDAGINI SUI SEDIMENTI DEI TRIBUTARI	
6.1. Campionamento e misura delle concentrazioni di microinquinanti organici	69
<i>(Licia Guzzella, Claudio Roscioli, Stefano Novati, Valentina Lazzaroni)</i>	
6.2. Misura delle concentrazioni di mercurio nei sedimenti dei tributari	81
<i>(Laura Marziali, Lucia Valsecchi, Clara Zanini, Gianni Tartari)</i>	
7. BIBLIOGRAFIA	83
8. GLOSSARIO	86

RIASSUNTO E CONCLUSIONI

Aldo Marchetto, CNR-ISE, Verbania Pallanza

Come per i precedenti programmi, anche il programma di indagini 2016-2018 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 2016-2018 contiene alcuni elementi di novità, come l'analisi di nuovi inquinanti organici persistenti (HBCD e DBDPE), le analisi del mercurio nello zooplancton e del metilmercurio in alcune matrici ambientali e, nel 2017, l'analisi della contaminazione nella fauna ittica dei tributari.

Per comprendere l'origine dei microinquinanti organici e dei metalli in traccia presenti nel Lago Maggiore, sono state svolte analisi dei sedimenti 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 Toce e nel Ticino Emissario, e hanno mostrato valori piuttosto variabili, inferiori a quelli del 2014, e con una prevalenza del p,p'-DDT in tutti i campioni, che indica la presenza di nuovi apporti di DDT dai siti contaminati.

Per quanto riguarda gli IPA, anche nel Fiume Tresa e nel Ticino Emissario dove negli anni scorsi si erano misurati valori molto elevati, le concentrazioni sono ritornate a valori simili a quelli che si misuravano prima dell'episodio di contaminazione, già dall'inizio del 2016 nel Tresa, e più lentamente durante l'anno nel Ticino emissario.

Nel caso dei PCB le analisi del 2016 confermano in larga parte quelle degli anni precedenti, con concentrazioni più elevate nel Bardello e nel Ticino Emissario, ma con valori eccezionalmente elevati in primavera anche nel Toce e nella Margorabbia. Inoltre si deve segnalare che alla foce del Toce i PCB hanno raggiunto nell'aprile 2016 i 40 ng/g p.s., valore mai osservato in precedenza.

Anche per i PBDE si conferma il quadro complessivo degli anni precedenti, con concentrazioni più elevate nei fiumi Boesio e Bardello che indicano chiaramente la presenza di sorgenti locali di contaminazione. Come negli anni precedenti, 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.

Per quanto riguarda i nuovi contaminanti inseriti quest'anno nel progetto CIP AIS, la contaminazione da HBCD risulta essere elevata nel Boesio, probabilmente associata all'utilizzo del HBCD come ritardante di fiamma nel polistirene espanso e nel polistirene estruso in edilizia, e minima nel Bardello, Margorabbia e Ticino emissario. La concentrazione di DBDPE più elevata è stata misurata nel Boesio nel campione prelevato in autunno, nonostante l'assenza di DBDPE nei campioni primaverili e estivi nello stesso fiume, ma anche il Bardello e il Ticino emissario mostrano contaminazioni elevate. L'elevata contaminazione del Boesio, come per i PBDE, si può collegare al suo crescente utilizzo come sostituto della miscela Deca-BDE nelle aziende manifatturiere.

Al contrario degli anni precedenti, Ticino emissario e Tresa presentano valori di Q-PEC inferiori a 0,1 (0,03 per il Ticino emissario e 0,03 per il Toce), evidenziando l'assenza di tossicità per i sedimenti considerati. Nel Toce la classe di composti che presenta il più alto rischio ecotossicologico è quella dei DDX, confermato dal fatto che il valore di Q-PEC calcolato

solo per questi contaminanti è risultato essere pari a 0,17. Analogamente, se si considera solo il Q-PEC calcolato sugli IPA, il risultato per il Ticino emissario è pari a 0,15; ciò indica comunque la presenza di una criticità per quanto riguarda questa classe di composti nel fiume.

Per quanto riguarda il mercurio, i valori sono in linea con quelli registrati nel precedente anno di attività. Il valore elevato misurato nel Tresa in autunno 2015 viene confermato nella primavera 2016, ma la concentrazione misurata in autunno risulta in linea con quella degli anni precedenti. Valori elevati sono stati misurati in primavera anche nel Toce e nella Margorabbia.

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

Dai risultati emerge che l'area del lago più inquinata da DDX risulta essere il Bacino Borromeo. La percentuale del p,p'-DDD si è praticamente dimezzata rispetto al 2015, a vantaggio del p,p'-DDE. Tale inversione è legata al fatto che nel 2016 non ci sono stati eventi meteorologici e stremi che hanno mobilizzato sedimenti anossici, ricchi di p,p'-DDD, come probabilmente invece avvenuto nel 2015. Nonostante la percentuale media del p,p'-DDT nel 2016 sia comunque molto bassa (5%), risulta comunque maggiore rispetto al dato 2015 (2%) indicando la presenza di nuovo rilascio del composto parentale, come già segnalato nel 2014.

La contaminazione da PCB nel Verbano è, come sempre, piuttosto costante, con un livello medio leggermente superiore al valore considerato di background per i laghi subalpini, e i due siti più contaminati sono stati Pallanza e Baveno.

Per quanto riguarda gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA), le concentrazioni misurate nel 2016 sono tornate ai livelli precedenti al 2014, indicando quindi che l'episodio di contaminazione rilevato nel 2014 e nel 2015 può considerarsi concluso.

Le concentrazioni più elevate di polibromodifenileteri (PBDE) sono state misurate a Baveno. Il congenere prevalente è risultato anche quest'anno il PBDE 209, presente nella miscela Deca-PBDE vietata solo recentemente.

Per quanto riguarda il mercurio, i valori misurati nel Bacino Borromeo sono in linea con le analisi degli anni precedenti.

L'analisi delle sostanze pericolose nello **zooplancton**, ha messo in luce concentrazioni crescenti di DDX, PCB e mercurio durante l'anno di campionamento, con percentuali particolarmente rilevanti di p,p'-DDT nei campioni autunnali ed invernali.

Infine, per quanto riguarda la **fauna ittica**, possiamo notare che nel corso del 2016, come negli anni precedenti, le concentrazioni di DDX sono risultate in media maggiori nei tessuti degli agoni, seguiti dai coregoni e infine dai gardon.

Come già nel 2015, gli standard ambientali per il biota per i DDX ai sensi del Decreto Legislativo 172/2015 che recepisce la Direttiva Europea 2013/39 sono stati superati due volte negli agoni grandi e una volta negli agoni piccoli.

Nel caso dei PCB, nel 2016 si confermano i valori elevati del 2015, anche se 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 non è mai stato superato. Anche per i PCB le concentrazioni crescono passando dai gardon ai coregoni e agli agoni.

Anche nel 2016, il valore soglia di 6,5 pg TEQ g⁻¹ p.f. per i PCB *dioxin like* (PCB-dl) non è mai stato superato. Tuttavia, questo valore limite dovrebbe comprendere la 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 eventualmente portare ad un superamento della soglia.

Passando ai PBDE, le concentrazioni medie totali nel 2016 sono risultate molto simili a quelle del 2015 e l'agone risulta sempre la specie più contaminata. I principali congeneri si confermano essere i tetra- e i penta-BDE. Anche nel 2016, in tutti i campioni di fauna ittica prelevata nel Lago Maggiore è stato superato lo standard di qualità ambientale del biota indicato dalla Direttiva 2013/39/UE.

Per quanto concerne l'HBCD, utilizzato per la produzione del polistirene espanso in edilizia (Regolamento UE 2016/293), le concentrazioni sono risultate molto ridotte e stabili, con un solo picco nell'autunno 2016 per l'agone grande, e rispettano la Direttiva 2013/39/UE sulla buona qualità idrica dei corpi idrici per il biota. Invece, il DBDPE, utilizzato come possibile sostituto del BDE-209, non è mai stato riscontrato nei campioni ittici analizzati.

L'analisi del mercurio totale nei pesci nel 2016 ha evidenziato valori simili a quelli del 2015, con valori più elevati negli agoni e più bassi nel coregone e nel gardon. Tutti i valori misurati 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. 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.

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 anche nel programma di indagini 2016-2018 sulle sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore è stata inserita un'indagine di approfondimento sul tratto terminale di questo fiume, che comprende due linee complementari: la valutazione della contaminazione dei sedimenti a monte e a valle del sito industriale di Pieve Vergonte, e la valutazione della biodisponibilità dei contaminanti mediante l'analisi del bioaccumulo negli organismi bentonici nativi.

Per i test di bioaccumulo e di tossicità sono state scelte cinque stazioni di campionamento del sedimento lungo l'asta del Fiume Toce, una a monte del sito industriale di Pieve Vergonte, sorgente della contaminazione, e quattro a valle.

La concentrazione di DDX e mercurio non ha seguito un gradiente regolare da monte a valle come nel 2015. I valori massimi di DDX sono stati trovati a Premosello in primavera, mentre quelli di Hg a Bosco Tenso in autunno. È importante notare la netta prevalenza del p,p'-DDT a Prata in autunno e a Premosello in primavera, che indica la presenza di una sorgente ancora attiva di contaminazione.

Tra gli organismi bentonici, Gammaridi e Ditteri sono gli organismi più contaminati da DDX, ma i Gammaridi in ogni caso più contaminati quando le concentrazioni sono normalizzate sui lipidi, probabilmente perché la cuticola esterna in chitina facilita l'adsorbimento del DDX e quindi dispongono di un ulteriore contributo espositivo rispetto agli altri organismi considerati. Anche nel biota, e in particolare nei Gammaridi, la percentuale di p,p'-DDT è rilevante, anche se non prevalente.

Per quanto riguarda il mercurio, le stazioni a valle del sito di Pieve Vergonte presentano generalmente un gradiente crescente verso valle, come già evidenziato nelle campagne del 2014 e del 2015, con una contaminazione maggiore nel periodo primaverile rispetto a quello autunnale.

Concludendo, i risultati della campagna 2016 ci permettono di rilevare che:

l'episodio di contaminazione da IPA e Hg del Fiume Tresa e dei molluschi, apparso nel 2014 e nel 2015, è terminato e i valori sono tornati ai livelli precedenti;

in assenza di precipitazioni particolarmente intense, i valori di DDX nei diversi comparti sono tornati ai valori medi dell'ultimo decennio, ma la percentuale di p-p'-DDT nei sedimenti, nei molluschi, nello zooplancton e nel benthos del Toce è elevata, suggerendo la presenza di sorgenti tuttora attive di DDT;

le concentrazioni di PBDE nei tessuti muscolari dei pesci superano largamente gli standard di qualità, e le loro concentrazioni nei sedimenti dei fiumi Boesio e Bardello sono rilevanti;

anche le concentrazioni di Hg nei tessuti dei pesci superano lo standard di qualità ambientale per il biota, che tuttavia è superato per i pesci di molti ecosistemi acquatici italiani ed europei, anche non direttamente influenzati da sorgenti puntuali di contaminazione.

alla foce del Toce i PCB hanno raggiunto nell'aprile 2016 un valore mai osservato in precedenza;

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. non è stato superato neppure nel 2016;

si osserva una concentrazione generalmente crescente di DDX e mercurio negli organismi da monte a valle lungo il Toce, accompagnata da fattori di bioaccumulo rilevanti;

infine, per quanto concerne i due nuovi gruppi di composti analizzati quest'anno (HBCD e DBDPE), entrambi sono stati ritrovati nei sedimenti di alcuni tributari, e in particolare del Boesio. Tuttavia solo il primo è stato rilevato nei tessuti dei pesci, ma con valori inferiori allo standard di qualità ambientale per il biota.

1. PRESENTAZIONE

Aldo Marchetto, CNR-ISE, Verbania Pallanza

Licia Guzzella, CNR-IRSA, Brughiero (MB)

Questo documento riporta i risultati delle indagini che questo Gruppo Operativo ha condotto nel 2016 sull'ecosistema del Lago Maggiore per conto della Commissione Internazionale per la Protezione delle Acque Italo-Svizzere.

Le ricerche svolte in questo primo anno del triennio operativo 2016-2018 e riassunte in questo rapporto comprendono:

- analisi dei sedimenti dei tributari in funzione dei contaminanti più critici emersi dalle indagini precedenti e di due nuovi gruppi di composti (HBCD e DBDPE);
- analisi dello zooplancton, finalizzata alla stima del trasferimento dei contaminanti in tre specie di pesci a dieta zooplanctofaga;
- valutazione del bioaccumulo in molluschi (*Dreissena polymorpha*) lungo tutto il litorale del lago;
- valutazione del bioaccumulo nella fauna ittica lacustre,
- studio del bioaccumulo degli inquinanti nella fauna macrobentonica indigena del Fiume Toce.

In questi comparti dell'ecosistema e nelle stazioni selezionate sono stati e analizzati i seguenti composti (omologhi e isomeri inclusi), mercurio, 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. Inoltre, dato il crescente utilizzo di nuovi composti utilizzati come ritardanti di fiamma in sostituzione dei classici PBDE, nel presente rapporto sono state inserite le analisi di due composti dall'elevato interesse ecotossicologico: l'esabromociclododecano (HBCD) e il decabromodifeniletano (DBDPE).

L'HBCD ha una struttura molecolare costituita da 12 atomi di carbonio, 18 di idrogeno e 6 di bromo. In base alla dimensione spaziale occupata dai sostituenti alogenati esistono 16 stereo-isomeri a diversa attività biologica. La miscela tecnica comunemente commercializzata è composta principalmente da 3 isomeri ai cui: α -HBCD, β -HBCD e γ -HBCD, con tracce degli altri; l'isomero γ -HBCD è il più abbondante (75-89%), seguito dall' α -HBCD (10-13%) e dal β -HBCD (1-12%) (Covaci et al., 2006).

L'HBCD ed i suoi isomeri erano utilizzati principalmente nell'edilizia come isolanti ma, in modo minore, anche nelle imbottiture degli arredi, nei tessuti delle automobili e, sempre come isolanti, sui mezzi di trasporto, imballaggi e componenti elettroniche. Dal 1998 però ne furono riscontrate concentrazioni rilevanti in diversi ambienti ed organismi (Covaci et al., 2006); questo contaminante è quindi stato inserito dal 2013 nella Convenzione di Stoccolma quale inquinante organico persistente (UNEP, 2013). La stessa Convenzione però prevede delle eccezioni alla sua riduzione per la sua produzione ed uso come polistirene espanso (EPS) e polistirene estruso (XEPS) negli edifici, con l'obiettivo di ricercare altri sostituti meno tossici per l'ambiente. L'Unione Europea ne ha vietato nel 2016 la produzione, l'immissione in commercio e l'uso sia allo stato puro che all'interno di preparati o di prodotti in concentrazioni superiori allo 0,01% in peso, con alcune eccezioni specifiche per la sua produzione ed uso come polistirene espanso in edilizia (Regolamento UE 2016/293).

Nonostante ciò, l'HBCD è tuttora e sarà, anche nel prossimo futuro, soggetto a possibile rilascio in ambiente, soprattutto a causa di processi di demolizione degli edifici e di smaltimento del materiale da costruzione (UNEP, 2011).

In ambiente aereo gran parte del composto si adsorbe al particolato atmosferico per depositarsi poi sul suolo o in acqua a causa della sua elevata lipofilità e bassa tensione di vapore. Nel suolo si lega fortemente alle particelle organiche, dato il suo elevato K_{oc} ; per questo motivo tende a non percolare nella falda acquifera (Covaci et al., 2006). In acqua può essere assunto dagli organismi per bioconcentrazione e biomagnificare lungo la catena trofica (Morris et al., 2004).

Diversi studi sono stati condotti durante l'ultimo decennio per determinare la capacità di biomagnificazione di questo composto nelle catene trofiche d'acqua dolce, attraverso il calcolo del Trophic Magnification Factor (TMF) (Tomy et al., 2004; Law et al., 2006a; Wu et al., 2010; Zhang, 2013; Poma et al., 2014; Zhu et al., 2017); nonostante i valori di TMF risultino variare molto da un caso all'altro, probabilmente a causa di differenze di struttura e composizione tra le diverse catene trofiche (Zhu et al., 2017), essi risultano essere sempre maggiori di 1, confermando il rischio di bioaccumulo dell'HBCD e del suo trasferimento tra i diversi livelli trofici.

Il DBDPE fa parte dei cosiddetti Novel Bromurated Flame Retardants (NBFRs) e viene usato in tutto il mondo soprattutto come componente delle miscele contenute negli estintori; altri usi comprendono la creazione di coloranti plastici antifiamma, plastiche per elastomeri e resine sintetiche. L'aumento di produzione del DBDPE è legato anche al suo utilizzo come sostituto delle miscele di Deca-BDE (Giulivo et al., 2017). Il DBDPE è costituito da due fenili uniti tra loro da un ponte di etano ai quali sono legati 10 atomi di bromo come sostituenti che rendono la molecola stabile ad alte temperature e resistente ai raggi UV ed agli agenti chimici.

La sua struttura è molto simile a quella del BDE-209, ma rispetto a quest'ultimo è leggermente più idrofobico (Covaci et al., 2011). Il DBDPE, essendo attualmente in produzione, può essere rilasciato in ambiente durante la fase produttiva, ma anche a causa dei processi di uso, trasporto, stoccaggio e smaltimento. Data la somiglianza strutturale con il BDE-209, anche le proprietà fisico-chimiche ed il destino ambientale di questi composti sono simili: hanno infatti bassa solubilità e volatilità ed K_{ow} elevato (Covaci et al., 2011).

Esistono pochi dati per quanto riguarda la biodisponibilità e il trasporto del DBDPE lungo catene trofiche d'acqua dolce e i dati riportati in letteratura sono discordanti. I valori di BioMagnification Factors (BMF) calcolati in diversi studi possono infatti variare molto fra loro, con valori compresi tra 0,2 a 9,2 in diversi ecosistemi acquatici (Law et al., 2006b; Mo et al., 2012; Poma et al., 2014), mentre in altri casi non si è riscontrata la presenza di questo contaminante nel comparto ittico (Hardy, 2004; Giulivo et al., 2017) a giustificare l'assenza di fenomeni di biomagnificazione.

2. CONTAMINANTI NELLO ZOOPLANCTON

2.1. Campionamento ed analisi delle sostanze organiche

Roberta Bettinetti, Carlo Dossi, Michela Mazzoni, Rossella Perna, Università dell'Insubria, Varese-Como

Roberta Piscia, Marina Manca, CNR-ISE, Verbania Pallanza

Nel corso del 2016/17 la componente zooplanctonica della zona pelagica del Lago Maggiore è stata analizzata stagionalmente nella stazione di Ghiffa, rappresentativa oltre che per i parametri chimico-fisici e biologici anche per la contaminazione da DDT e PCB, della zona centro-settentrionale del bacino. Lo zooplancton è stato raccolto suddividendolo e analizzandolo in due frazioni dimensionali, utilizzando un retino a bocca larga (diametro pari a 59 cm) con rete in nylon da 450 μm di luce e da 850 mm di luce entro lo strato 0-50 m (fraz. $\geq 450 \mu\text{m}$ e fraz. $>850 \mu\text{m}$).

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

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

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

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

Le percentuali lipidiche dello zooplancton delle due frazioni dimensionali nelle diverse stagioni del 2016/17 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 e media annuale, espressa sul peso secco.

	2016			2017	Media
	maggio	agosto	novembre	gennaio	
fraz. $\geq 450 \mu\text{m}$	17,9	16,8	7,9	22,3	16,2
fraz. $\geq 850 \mu\text{m}$	12,7	14,1	19,7	5,1	12,9

Nell'arco dell'anno mediamente la frazione che ha maggiore contenuto lipidico è quella $\geq 450 \mu\text{m}$. Gli organismi della frazione $\geq 450 \mu\text{m}$ hanno una percentuale lipidica identica in maggio ed agosto, mentre a novembre si osserva un calo notevole. A gennaio poi i valori sono confrontabili con quelli delle stagioni più calde. La frazione $\geq 850 \mu\text{m}$ si mantiene su valore confrontabili fino a novembre per poi diminuire notevolmente in inverno.

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

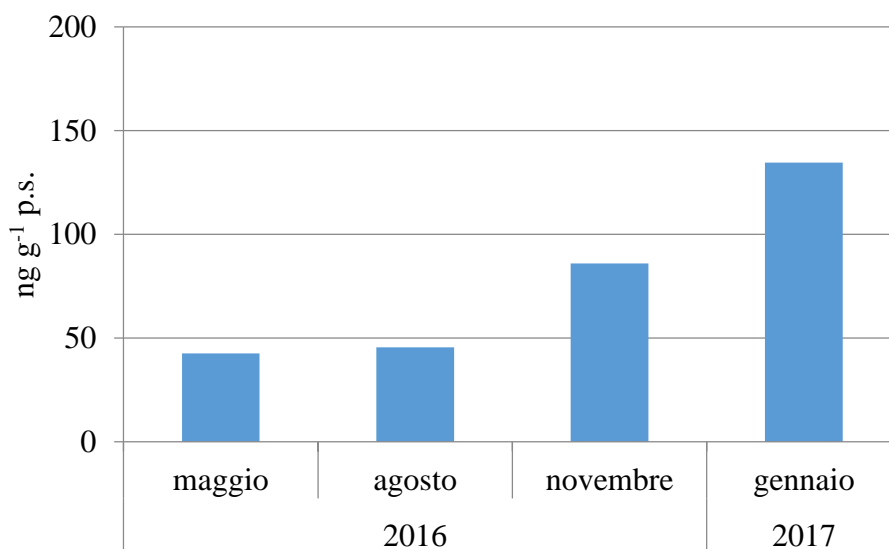


Fig. 2.1. DDT totali nello zooplancton, frazione $\geq 450 \mu\text{m}$. Dati espressi in ng g^{-1} di peso secco.

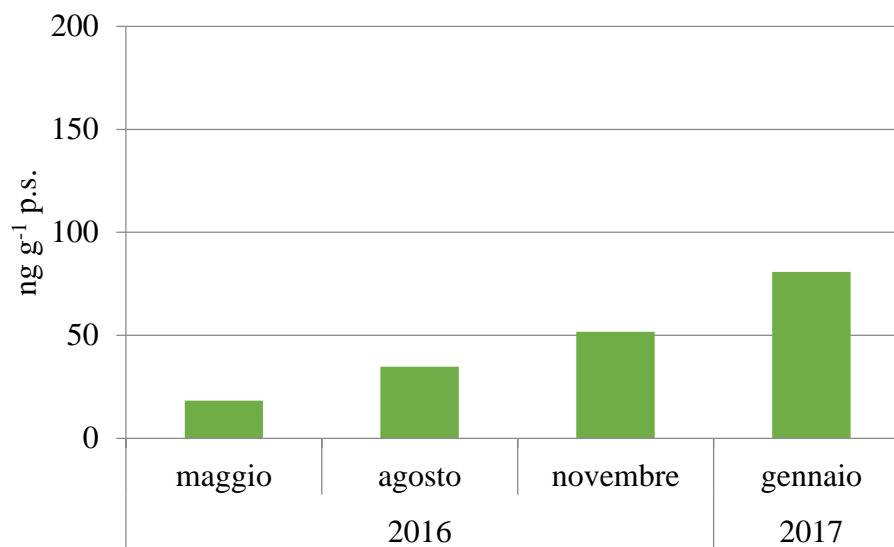


Fig. 2.2. DDT totali nello zooplancton, frazione $\geq 850 \mu\text{m}$. Dati espressi in ng g^{-1} di peso secco.

In entrambe le frazioni la concentrazione massima è stata misurata a gennaio 2017. La concentrazione massima raggiunta nella frazione $\geq 450 \mu\text{m}$ è però superiore a quella dell'altra frazione.

In termini di concentrazioni medie annuali, i DDT totali sono risultati essere $77,2 \text{ ng g}^{-1}$ p.s. nella frazione dimensionale $\geq 450 \mu\text{m}$, circa 1,6 volte superiore a quella misurata nell'altra frazione ($46,4 \text{ ng g}^{-1}$ p.s.).

I risultati relativi alla determinazione di 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 nella figura 2.3 e 2.4, rispettivamente per la frazione dimensionale $\geq 450 \mu\text{m}$ e per quella $\geq 850 \mu\text{m}$.

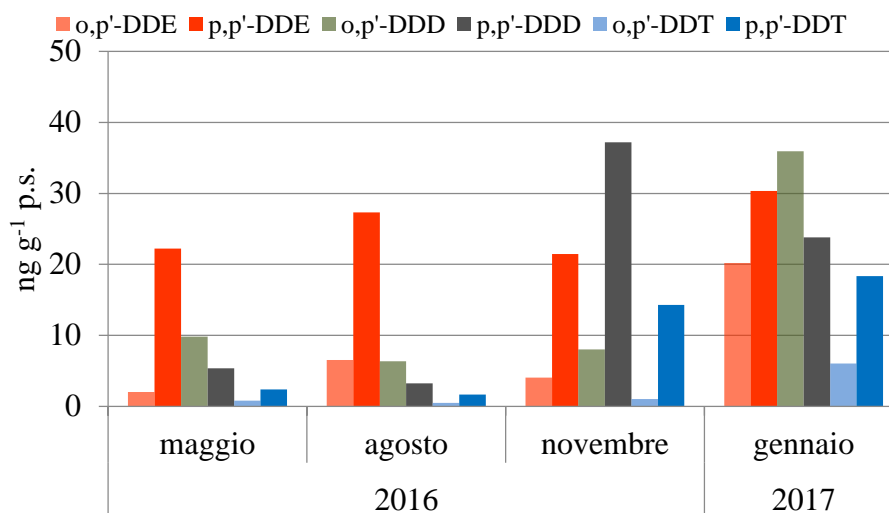


Fig. 2.3. p,p'-DDT, suoi metaboliti e isomeri nello zooplancton (frazione $\geq 450 \mu\text{m}$) nella stazione di Ghiffa nel 2016/17. I dati sono espressi in ng g^{-1} di peso secco.

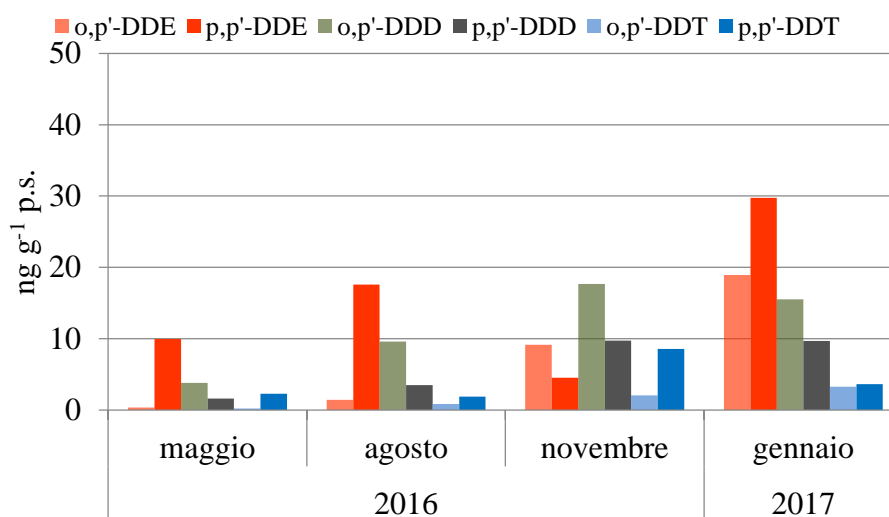


Fig. 2.4. p,p'-DDT, suoi metaboliti e isomeri nello zooplancton (frazione $\geq 850 \mu\text{m}$) nella stazione di Ghiffa nel 2016/17. I dati sono espressi in ng g^{-1} di peso secco.

Tra i metaboliti e isomeri del p,p'-DDT, il p,p'-DDE risulta essere sempre quello prevalente ad eccezione di novembre e gennaio nella frazione $\geq 450 \mu\text{m}$, e novembre nella frazione $\geq 850 \mu\text{m}$. A novembre 2016 la concentrazione maggiore è quella del p,p'-DDD, mentre a gennaio 2017 è l'o,p'-DDD nella frazione $\geq 450 \mu\text{m}$; nella frazione $\geq 850 \mu\text{m}$ l'o,p'-DDD risulta essere prevalente.

In termini di valori medi annuali il p,p'-DDE è in concentrazioni maggiori in entrambe le frazioni dimensionali, e superiore nella frazione $\geq 450 \mu\text{m}$ ($25,3 \text{ ng g}^{-1} \text{ p.s.}$; $15,4 \text{ ng g}^{-1} \text{ p.s.}$ nella frazione $\geq 850 \mu\text{m}$).

Considerando solo gli isomeri quello generalmente prevalente è l'o,p'-DDD e raggiunge la massima concentrazione nello zooplancton $\geq 450 \mu\text{m}$ a gennaio 2017.

Anche se il p,p'-DDE rappresenta un contributo importante, va evidenziato come l'o,p'-DDD e il p,p'-DDD siano presenti con concentrazioni considerevoli, talvolta superando il p,p'-DDE, come già evidenziato. La presenza di o,p'-DDD conferma ancora una volta l'origine industriale della contaminazione, in quanto la produzione di p,p'-DDT prevede anche quella dell'isomero o,p'-DDT (in misura del 15-25%), che viene convertito nel suolo e nei sedimenti nei metaboliti o,p'-DDD e o,p'-DDE.

I PCB totali misurati nel corso del 2016/17 nelle due frazioni dimensionali sono riportati nelle figure 2.5 e 2.6.

Le concentrazioni di PCB presentano in entrambe le frazioni un picco a novembre, con concentrazioni maggiori nella frazione $\geq 450 \mu\text{m}$.

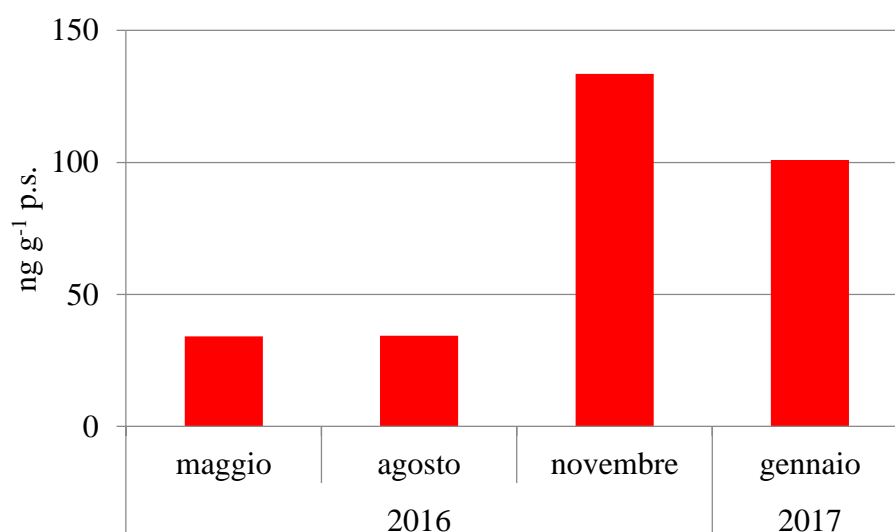


Fig. 2.5. PCB totali nella frazione di zooplancton $\geq 450 \mu\text{m}$ nel 2016/17 Dati espressi in ng g^{-1} di peso secco.

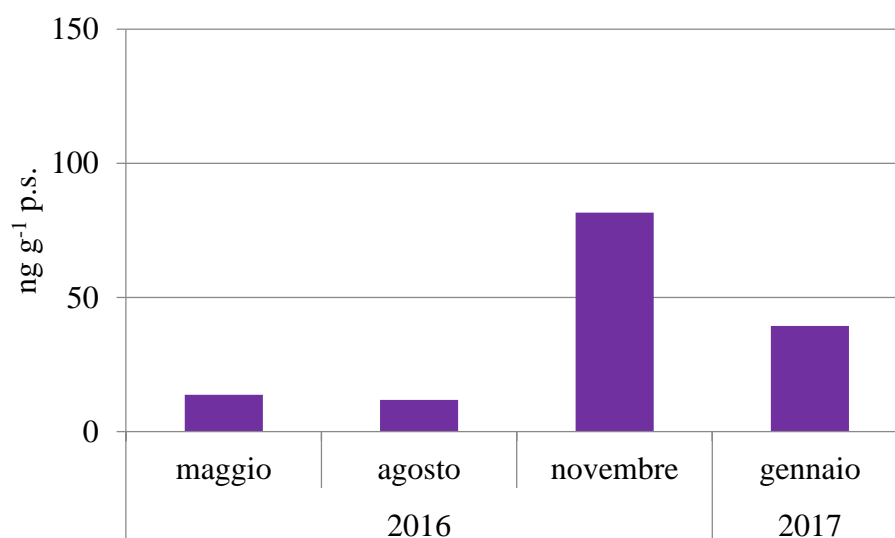


Fig. 2.6. PCB totali nella frazione di zooplancton $\geq 850 \mu\text{m}$ nel 2016/17 Dati espressi in ng g^{-1} di peso secco.

I profili dei congeneri nelle due frazioni dimensionali (Fig. 2.7 e 2.8) evidenziano che il maggior contributo ai PCB totali dell'anno che si verifica ad agosto sia determinato nella frazione $\geq 450 \mu\text{m}$ dal PCB 118, PCB153, PCB 138 e PCB 101. Nella frazione di dimensioni maggiori il maggior contributo della stagione autunno/invernale deriva dal PCB 138.

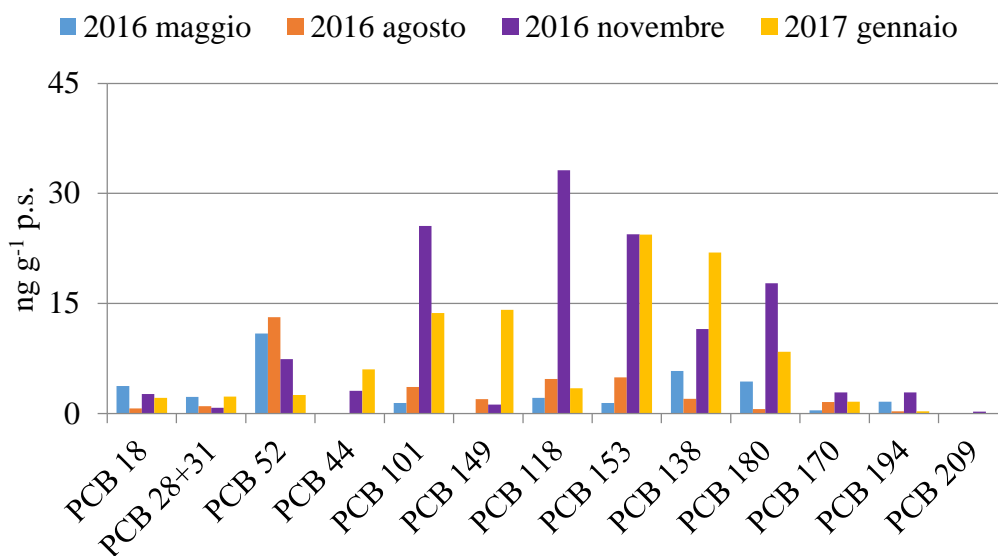


Fig. 2.7. Singoli congeneri di PCB nello zooplancton della frazione dimensionale $\geq 450 \mu\text{m}$ nel 2016/17 nelle diverse stagioni. Dati espressi in ng g⁻¹ di peso secco.

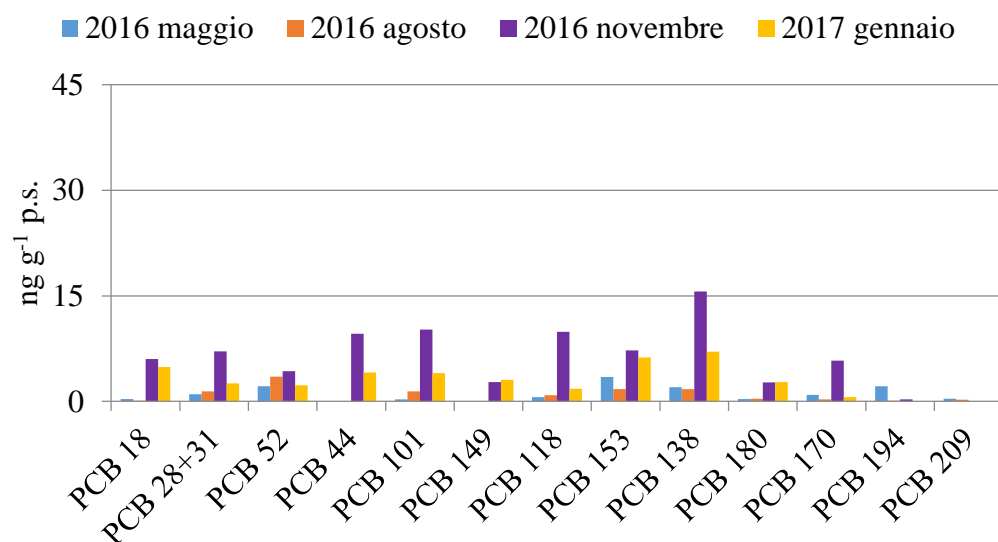


Fig. 2.8. Singoli congeneri di PCB nello zooplancton della frazione dimensionale $\geq 850 \mu\text{m}$ nel 2016/17 nelle diverse stagioni. Dati espressi in ng g⁻¹ di peso secco.

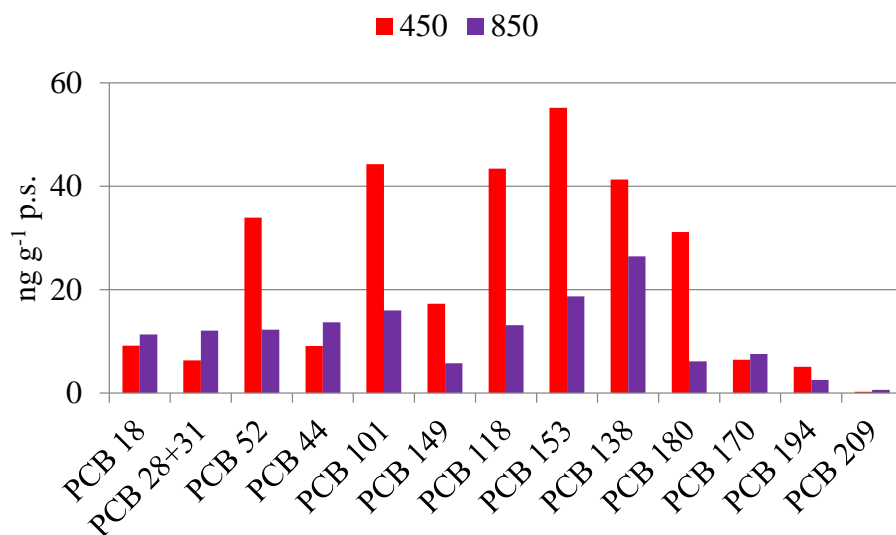


Fig. 2.16. Concentrazioni totali annuali dei diversi congeneri di PCB nelle diverse frazioni di zooplancton nel 2015/16. Dati espressi in ng g⁻¹ di peso secco.

La frazione di zooplancton $\geq 450 \mu\text{m}$ è generalmente la più contaminata, ad eccezione del PCB 18, PCB 28+31, PCB 44 e PCB 170. Il valore più alto in assoluto è stato registrato per il PCB 153, seguito da PCB 101, PCB 118 e PCB 138.

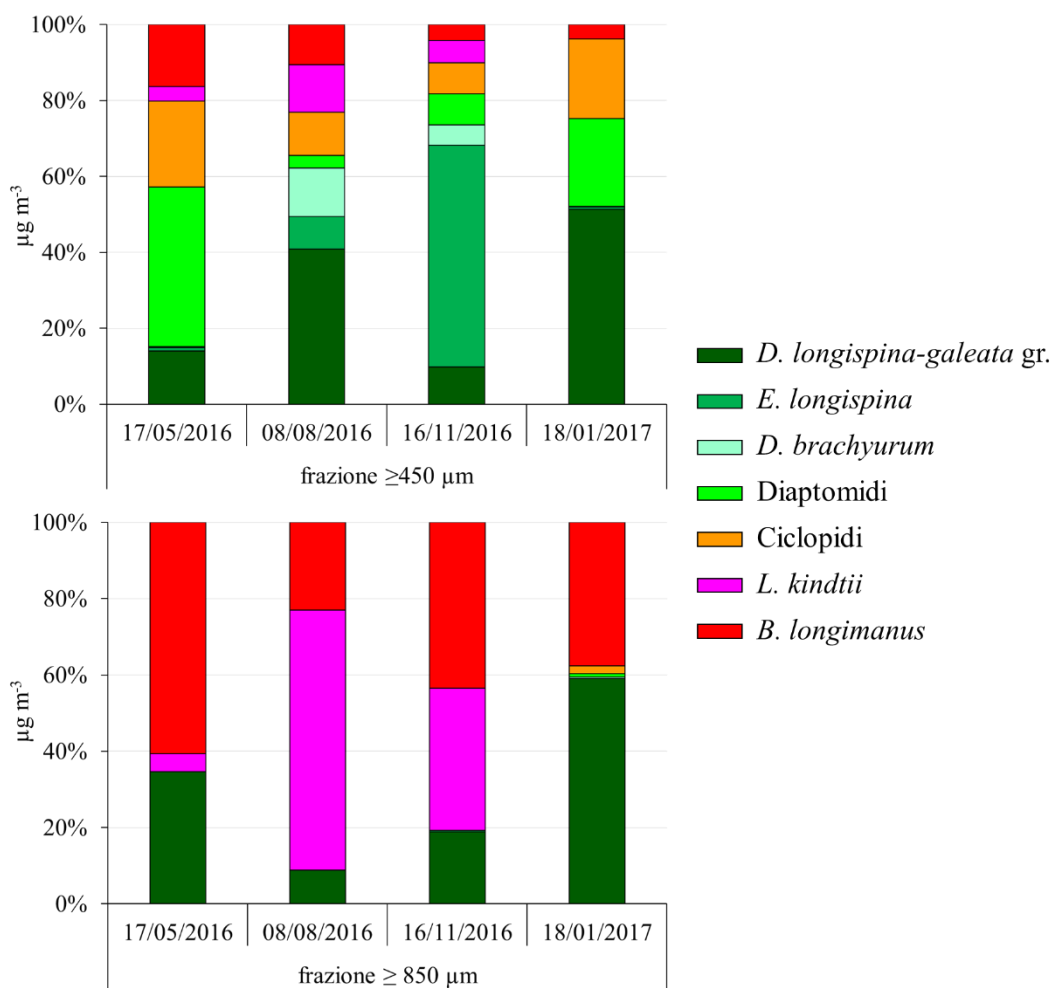


Fig. 2.17. Contributo relativo dei taxa zooplanctonici alla biomassa totale dello zooplancton di rete nelle due frazioni dimensionali analizzate.

L'analisi microscopica dei campioni ha rivelato un contributo abbastanza modesto di *Daphnia* alla biomassa totale dei campioni della frazione $\geq 450 \mu\text{m}$; a maggio, infatti, sono risultati dominare gli adulti dei diaptomidi mentre a novembre la specie prevalente è risultata *Eubosmina longispina* (Fig. 2.17). La presenza relativa di *Daphnia* è stata rilevante solamente in agosto e gennaio, quando la densità di popolazione totale del popolamento zooplanctonico di rete era molto modesta, rispettivamente dell'ordine di 400 ind m^{-3} e 200 ind m^{-3} . Come di consueto, *Bythotrephes* è risultato contribuire alla biomassa della frazione dimensionale $\geq 850 \mu\text{m}$ di tutti i campioni raccolti e analizzati, mentre la presenza di *Leptodora* è stata molto variabile, con una prevalenza ad agosto, valori di presenza dimezzati a novembre, una densità di popolazione effimera a maggio e nulla a gennaio. Anche nei campioni di questa frazione dimensionale è risultato molto ridotto il contributo di *Daphnia* alla biomassa zooplanctonica totale, evidenziando come, con tutta probabilità, il campionamento di metà maggio non abbia consentito di rilevare il picco in densità di popolazione di *Daphnia*, verosimilmente anticipato rispetto al passato (Cfr. Piscia et al. 2018). I dati relativi alle concentrazioni di DDTs e PCBs indicano come vi sia stato un certo contributo da parte di taxa, quali *Eubosmina longispina* a novembre e, con tutta probabilità di *Daphnia*, a gennaio.

Nel complesso, i valori di densità numerica rilevati nei diversi campioni sono risultati molto modesti, più elevati ad agosto e novembre che non a maggio, fatto questo ascrivibile al mancato rilevamento del picco numerico primaverile (Fig. 2.18). I valori relativi alla frazione dimensionale maggiore ($\geq 850 \mu\text{m}$) sono risultati, al contrario, in linea con quelli solitamente

rilevati, con la massima densità registrata ad agosto, quando massimo è stato lo sviluppo numerico, oltreché di *Bythotrephes longimanus*, anche di *Leptodora kindtii*.

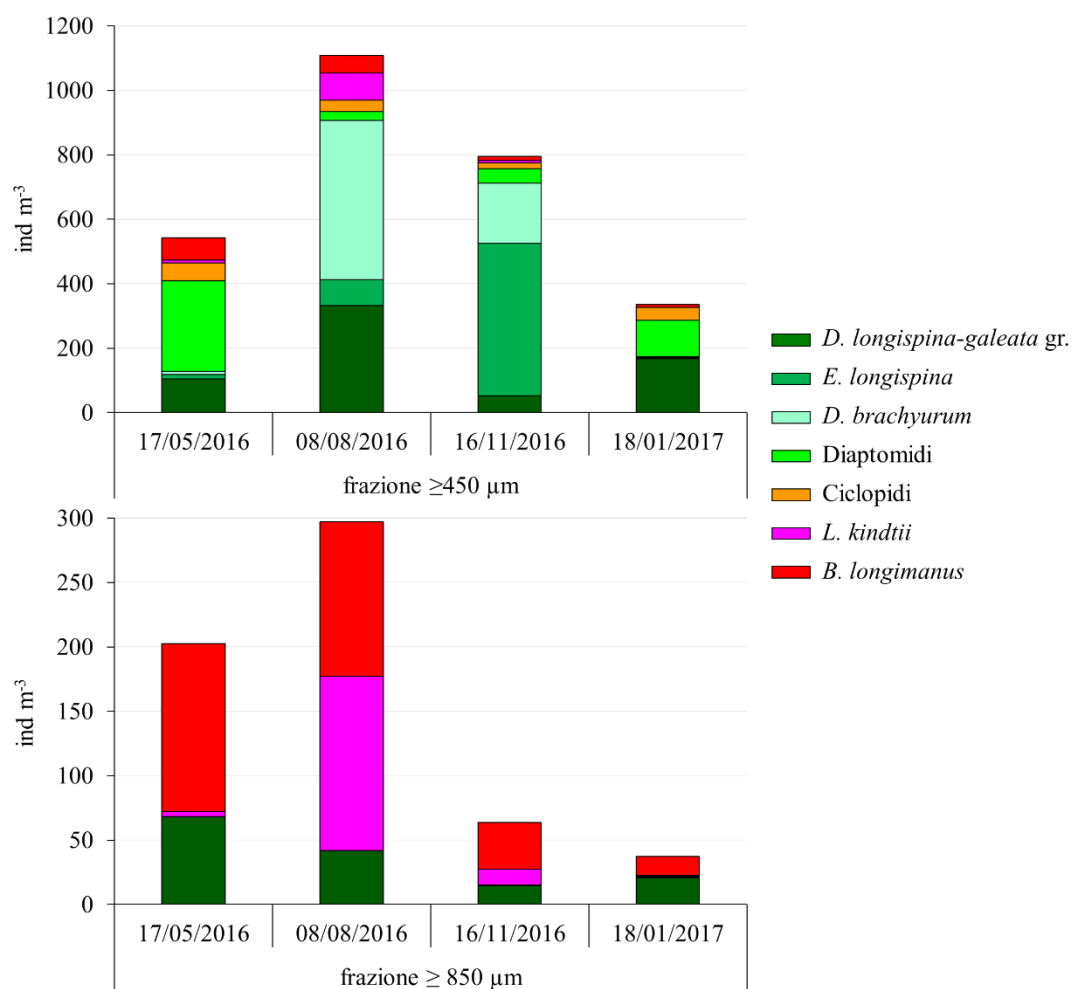


Fig. 2.18. Densità di popolazione dei taxa zooplanctonici componenti le due frazioni dimensionali del popolamento analizzate per il loro contenuto in DDTs e PCBs.

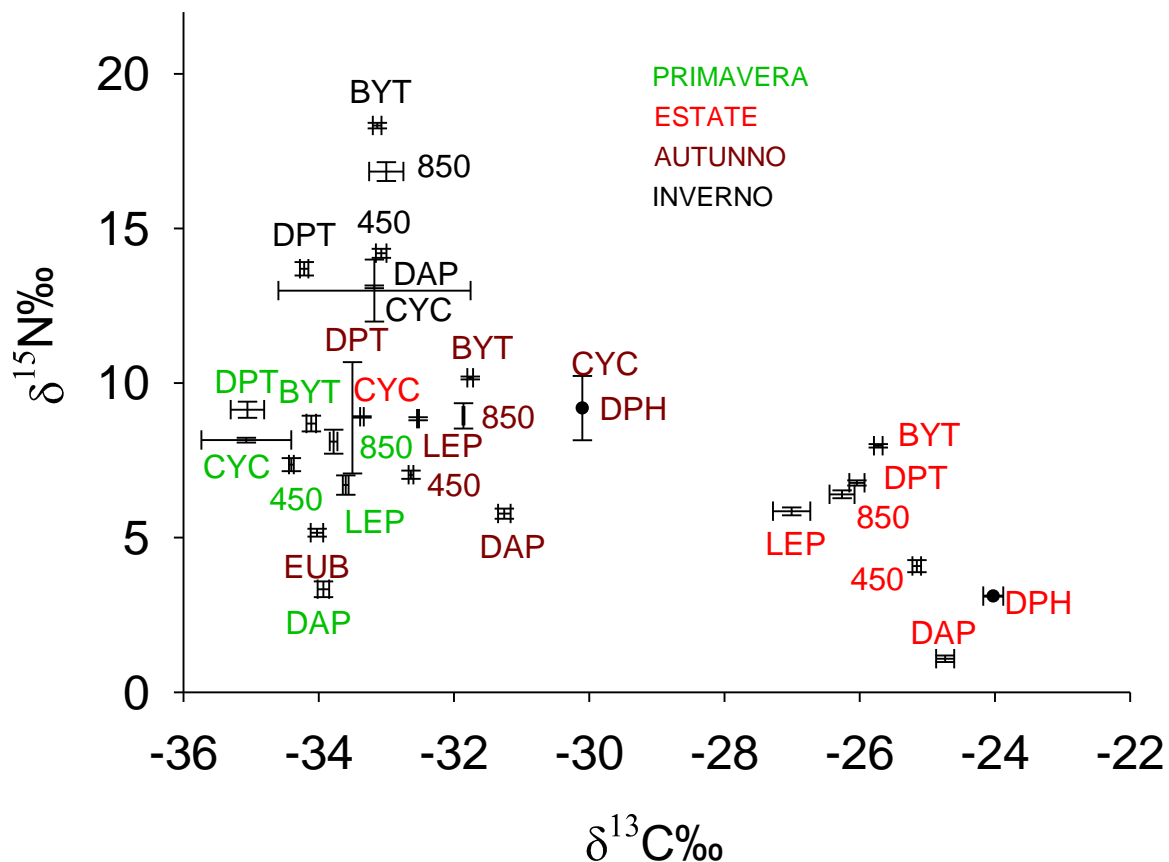


Fig. 2.19. Diagramma trofochimico dei segnali isotopici di carbonio e azoto nei diversi taxa zooplanctonici e nelle due frazioni dimensionali nei quattro momenti stagionali.

Nel corso dell'anno, diverso è stato il contributo dei taxa zooplanctonici ai campioni delle due frazioni dimensionali analizzate. I segnali isotopici di queste ultime sono risultati corrispondere molto bene ai segnali isotopici dei taxa presenti, in funzione del loro specifico contributo alla biomassa totale stimata per le due frazioni dimensionali nei diversi momenti stagionali (Fig. 2.19).

In generale, i campioni della frazione dimensionale comprendente anche lo zooplancton di taglia minore ($\geq 450 \mu\text{m}$) sono risultati maggiormente arricchiti nell'isotopo pesante dell'azoto: tale maggiore arricchimento è il risultato del maggior contributo da parte dei consumatori secondari alla biomassa totale stimata. Così come osservato in anni precedenti, il massimo arricchimento nel segnale isotopico dell'azoto è stato registrato in inverno, mentre il livello minimo di arricchimento è stato misurato in agosto. In generale, le variazioni stagionali nel segnale isotopico dell'azoto delle due frazioni sono risultate accordarsi bene con la dinamica stagionale delle concentrazioni di DDTs nelle stesse, con valori più elevati in autunno e inverno rispetto a quelli della primavera e dell'estate (Fig. 2.20). Diverso è risultato l'andamento stagionale dei PCBs, per i quali il massimo livello di contaminazione è stato misurato a novembre, quando massimo è stato il contributo relativo di *Eubosmina longispina* alla biomassa totale dello zooplancton nella frazione $\geq 450 \mu\text{m}$. Tale fatto inoltre suggerisce come cladoceri di dimensioni relativamente modeste possano giocare un ruolo non trascurabile nel veicolare le sostanze tossiche attraverso la rete trofica pelagica, della quale lo zooplancton di rete è elemento fondamentale.

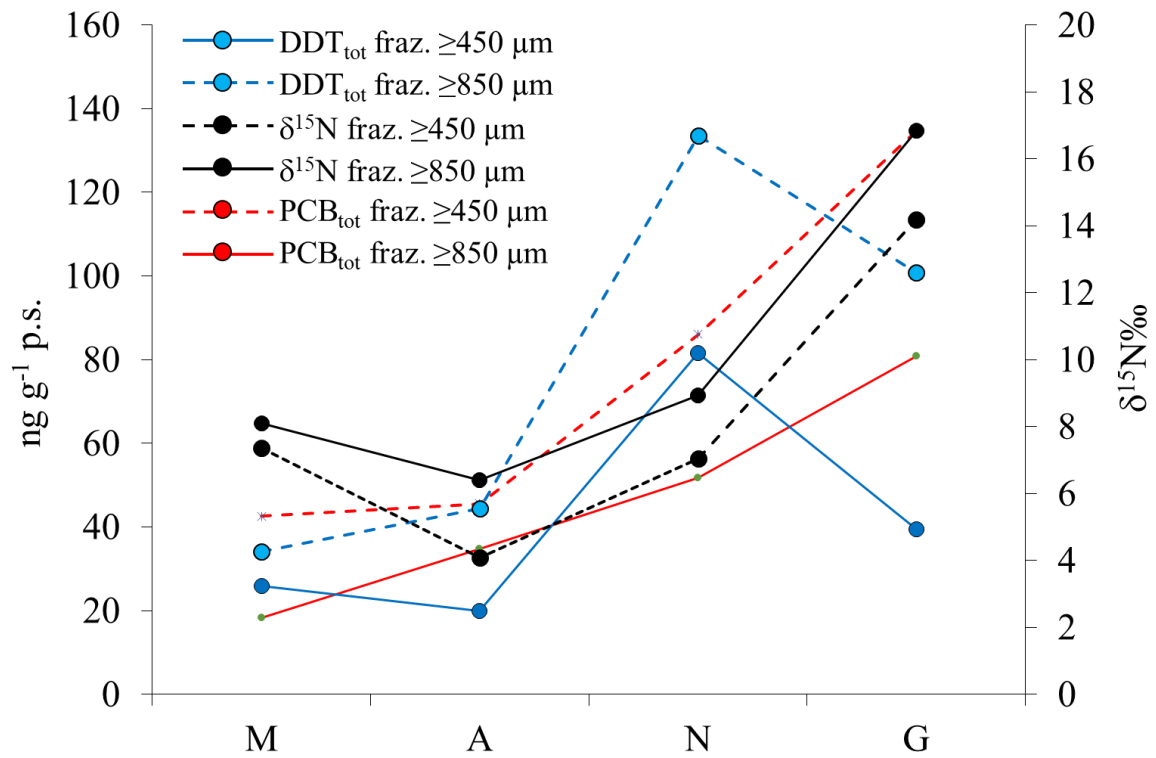


Fig. 2.20. Variazioni stagionali nel segnale isotopico dell'azoto e nelle concentrazioni di DDTs e PCBs nelle due frazioni dimensionali dello zooplancton analizzate.

2.2. Analisi del mercurio

Laura Marziali, Valsecchi Lucia, Zanini Clara, CNR-IRSA, Brugherio (MB)
Roberta Piscia, Marina Manca, CNR-ISE, Verbania-Pallanza

Gli organismi campionati stagionalmente, secondo la metodica descritta nel paragrafo precedente, nella stazione di Ghiffa sono stati analizzati separatamente per classe dimensionale ($\geq 450 \mu\text{m}$ e $\geq 850 \mu\text{m}$). I campioni, liofilizzati e omogenizzati, sono stati analizzati tramite un analizzatore di mercurio con amalgama d'oro (AMA254, *Automated Mercury Analyzer*, FKV, Bergamo). I valori sono stati accettati solo se il coefficiente di variazione percentuale è risultato essere $\leq 5\%$; l'accuratezza è stata certificata tramite analisi del materiale di riferimento BCR278 *Mussel tissue*, del *Bureau Communautaire de Référence*, per il quale il recupero è stato del 115%.

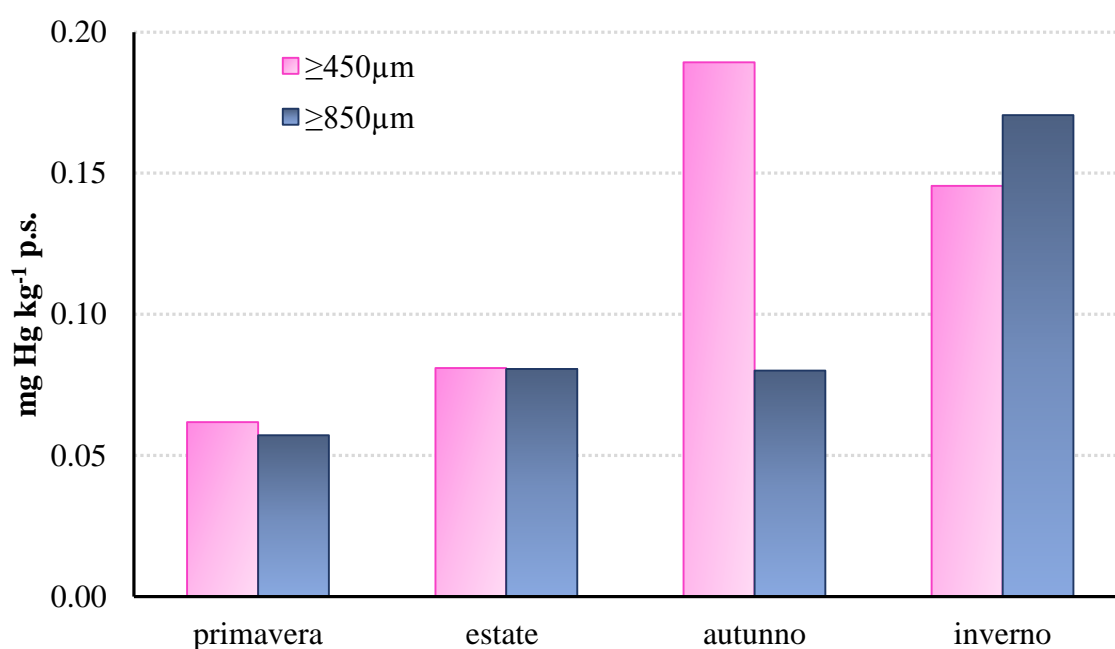


Fig. 2.21. Concentrazioni di mercurio totale (mg Hg kg⁻¹ p.s.) riscontrate nello zooplankton campionato nella stazione di Ghiffa nelle quattro stagioni nelle frazioni $\geq 450 \mu\text{m}$ e $\geq 850 \mu\text{m}$.

La frazione comprendente anche gli organismi di taglia inferiore è risultata in autunno quella con maggiore concentrazione di mercurio, passando dagli 0,06 mg Hg kg⁻¹ p.s. della primavera agli 0,19 mg Hg kg⁻¹ p.s. dell'autunno (Fig. 2.21). Lievemente inferiore rispetto alla frazione $\geq 850 \mu\text{m}$ è risultato il valore invernale della concentrazione di mercurio misurata in questa frazione (0,15 mg Hg kg⁻¹ p.s.).

Valori crescenti di concentrazione del mercurio sono stati misurati nella frazione $\geq 850 \mu\text{m}$ dalla primavera 2016 all'inverno 2017; il campione invernale è infatti risultato veicolare un livello di 0,17 mg Hg kg⁻¹ p.s., quasi triplo rispetto a quello misurato in primavera (0,06 mg Hg kg⁻¹ p.s.).

Nel complesso, dunque, mentre in primavera e in estate le due frazioni dimensionali risultano essere equivalenti in termini di concentrazione di mercurio, l'analisi della frazione dimensionale maggiore risulta presentare valori nettamente inferiori di concentrazione in autunno.

Come già detto in precedenza, l'analisi del contributo dei differenti taxa alla biomassa totale misurata nelle due frazioni dimensionali dello zooplankton di rete mostra come la componente dominante del popolamento autunnale della frazione $\geq 450 \mu\text{m}$ sia stata *Eubosmina longispina*, cladocero di modeste dimensioni capace di rapide crescite numeriche (Fig. 2.17). La dominanza di *Eubosmina* non è fatto inusuale per il popolamento zooplanctonico autunnale. Certamente, il fatto che questa specie sia risultata costituire più della metà della biomassa totale sta ad indicare anche un ruolo non trascurabile nel veicolare il mercurio presente nell'ambiente, a conferma del fatto che anche organismi di taglia minore, solitamente poco considerati, possano contribuire a ricostruire il percorso delle sostanze tossiche attraverso la rete pelagica lacustre, della quale lo zooplankton è elemento di fondamentale importanza. Tale considerazione nulla toglie all'importanza della frazione dimensionale maggiore verso la quale selettivamente è rivolta la pressione di predazione dei pesci zooplanctivori. L'analisi degli isotopi stabili di carbonio e azoto (Fig. 2.22) ha rivelato come la buona corrispondenza tra l'incremento delle concentrazioni di mercurio verso l'autunno e il massimo invernale ben corrispondano al progressivo arricchimento nel segnale isotopico dell'azoto, così come osservato anche per i POPs. Come atteso, il valore del segnale isotopico dell'azoto è risultato superiore per i campioni della frazione dimensionale maggiore rispetto a quella comprendente anche organismi di dimensioni più modeste. Tuttavia, a tale maggiore arricchimento non è risultata corrispondere una maggiore concentrazione di mercurio, a riprova del fatto che, quando presenti in quantità significative, anche gli organismi di taglia minore possono risultare di fondamentale importanza nel veicolare le sostanze tossiche.

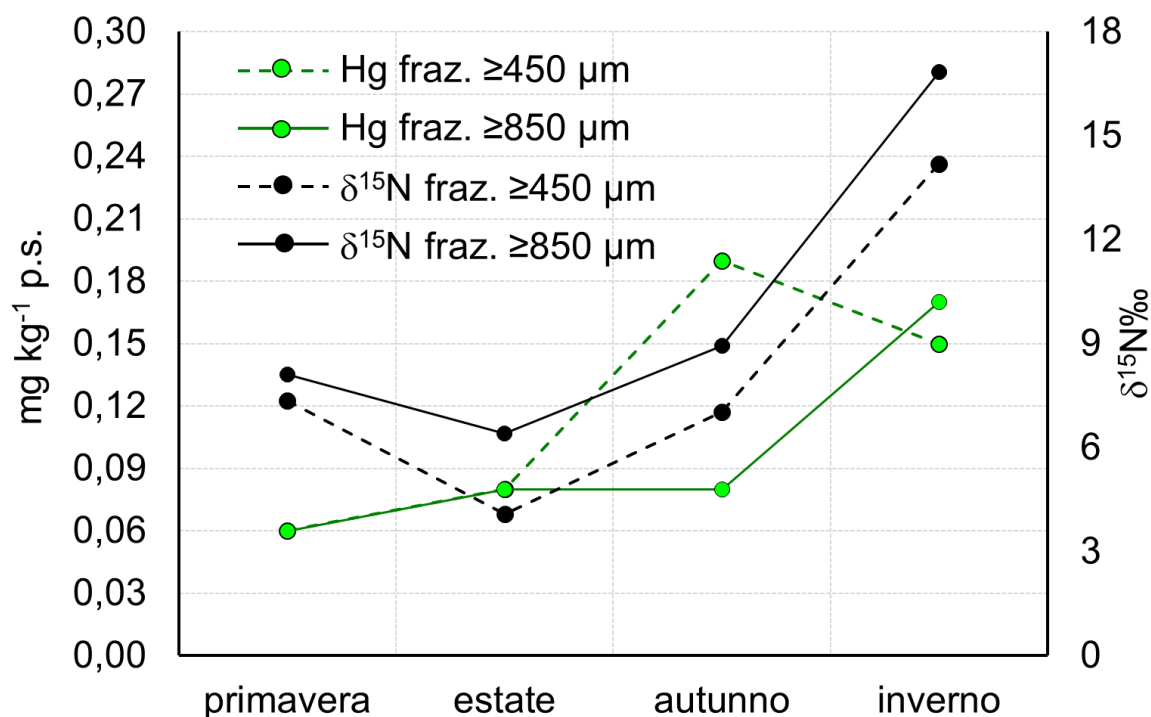


Fig. 2.22. Comparazione tra le variazioni stagionali di concentrazione di mercurio e segnale isotopico di azoto nelle due frazioni dimensionali analizzate.

3. BIOMONITORAGGIO CON MOLLUSCHI

3.1. Campionamento ed analisi delle sostanze organiche

Andrea Binelli e Marco Parolini, Università degli Studi di Milano

Campionamento e determinazione analitica:

Il prelievo dei bivalvi è avvenuto nel mese di maggio 2016, nel periodo pre-riproduttivo, come indicato dalla percentuale lipidica misurata, sempre superiore all'11,8% rispetto al peso secco (Tab. 3.1). Sono stati selezionati unicamente i bivalvi di dimensioni superiori a 1,5 cm, poiché questa lunghezza corrisponde ad animali di almeno un anno d'età e che pertanto hanno raggiunto l'equilibrio tra i composti in essi accumulati e la colonna d'acqua.

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), scelte per coprire il più uniformemente possibile il perimetro del lago, con particolare riguardo alla zona prossima al Bacino Borromeo, ritenuta l'area a maggiore rischio ambientale.

Area settentrionale: **Brissago**

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

Bacino di Pallanza: **Baveno, Suna**

Area meridionale: **Brebbia, Ranco**

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 per ciascun sito di campionamento.

Il campione è stato pesato, liofilizzato ed estratto mediante opportuni solventi per ottenere la frazione lipidica contenente gli analiti 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 nei campioni sia nei bianchi è stato iniettato, prima dell'estrazione lipidica, uno standard interno deuterato a concentrazione nota, il DDE D8 (p,p'-DDE D8); tutti i campioni hanno mostrato un recupero superiore all'80%. I limiti di rilevabilità (LOD) e di quantificazione (LOQ) sono stati stimati in base al rapporto segnale/rumore (3:1 e 10:1), per ogni composto analizzato:

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

Parametri morfo-fisiologici degli esemplari utilizzati per il monitoraggio

Per quanto riguarda la percentuale lipidica, espressa sul peso secco, i valori rilevati sono compresi tra l'11,8% riscontrato a Brebbia e il 14,5% a Luino, che sono gli stessi siti in cui abbiamo ottenuto il valore minimo e massimo anche nel 2015. Data la variabilità del contenuto lipidico tra le varie stazioni, tutti i risultati sono stati normalizzati sulla frazione lipidica, così

da consentire un confronto sia tra i diversi siti di campionamento, sia con i risultati degli anni precedenti.

Tab. 3.1 Parametri morfo-fisiologici degli esemplari di *D. polymorpha* campionati a maggio 2016.

<i>sito di campionamento</i>	<i>lunghezza media (cm ± d.s.)</i>	<i>peso lipidico medio (g)</i>	<i>frazione lipidica media (% su peso secco)</i>
BRISSAGO	2,1 ± 0,2	0,144	14,3
LUINO	2,0 ± 0,2	0,149	14,5
PALLANZA	1,8 ± 0,2	0,138	13,7
LAVENO	1,8 ± 0,2	0,141	14,0
BAVENO	1,9 ± 0,2	0,121	12,1
SUNA	1,8 ± 0,2	0,122	12,2
BREBBIA	1,9 ± 0,2	0,118	11,8
RANCO	2,1 ± 0,2	0,130	13,0



Fig. 3.1 Area di studio e siti di campionamento utilizzati per il prelievo dei molluschi.

Contaminazione da DDT

Dai risultati emerge che l'area del lago più inquinata da questo insetticida risulta essere il Bacino Borromeo, con un valore medio dei DDX totali pari a 886 ng g^{-1} lipidi, più alto del livello medio relativo a tutta la cuvetta lacustre (579 ng g^{-1} lipidi). In particolare, la località con la concentrazione più alta è Baveno, con 956 ng g^{-1} lipidi, mentre i livelli più bassi sono stati rilevati a Brissago, nella zona più settentrionale della cuvetta lacustre (316 ng g^{-1} lipidi). Le stazioni di campionamento appartenenti all'area centrale e meridionale mostrano, invece, una contaminazione intermedia da DDT e rispettivi omologhi, confermando ancora una volta l'estrema disomogeneità della contaminazione presente nel Verbano.

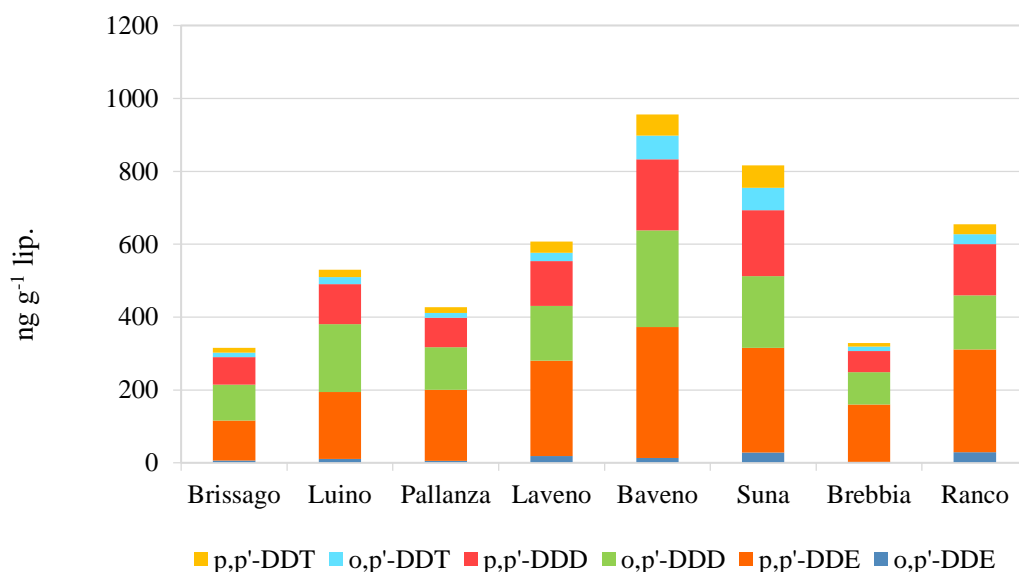


Fig. 3.2 Concentrazione dei DDX totali misurata nelle otto stazioni di campionamento nel mese di maggio 2016, con i rispettivi valori isomerici.

Il pattern di contaminazione da DDX risulta essere piuttosto simile nei diversi siti di campionamento (Fig. 3.2). Il composto parentale è, infatti, presente in percentuali molto basse in tutte le località con valori compresi tra il 3% di Brebbia e l'8% di Suna. Il p,p'-DDE è, invece, il metabolita più rappresentativo di tutte le otto stazioni, con percentuali variabili tra il 35% di Brissago e il 48% di Brebbia. Le percentuali del p,p'-DDE risultano essere circa doppie rispetto a quelle relative al p,p'-DDD (comprese tra il 17% e il 24%), nelle stazioni di Brebbia, Pallanza, Laveno e Ranco. Considerevoli anche le percentuali dell'o,p'-DDD che risultano comprese tra il 23% e il 35%, mentre l'o,p'-DDT e l'o,p'-DDE mostrano valori trascurabili, con percentuali che raggiungono rispettivamente il 5% ed il 2% del totale. Poiché i valori degli omologhi risultano molto più costanti in tutte le otto stazioni di prelievo rispetto al 2015, possiamo semplificare la discussione dei risultati mostrando i valori percentuali medi per ogni singolo composto omologo (Fig. 3.3). Rispetto al 2015, la percentuale del p,p'-DDD si è praticamente dimezzata, passando da un valore medio di circa il 55% al 21%, a vantaggio del p,p'-DDE, passato invece dal 28% al 40% nel 2016. Tale inversione è legata al fatto che quest'anno non ci sono stati eventi meteorologici estremi che hanno mobilizzato sedimenti anossici, ricchi di p,p'-DDD, come probabilmente invece avvenuto nel 2015. Nonostante la percentuale media del composto parentale nel 2016 sia comunque molto bassa (5%), risulta comunque maggiore rispetto al dato 2015 (2%).

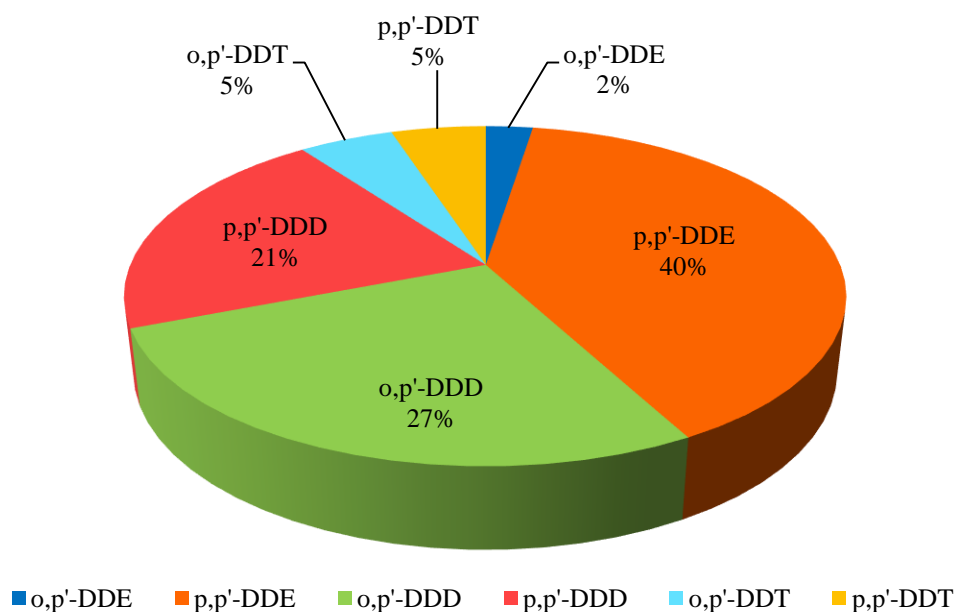


Figura 3.3 Percentuale media dei sei omologhi misurati nelle otto stazioni di campionamento.

Per ogni stazione sono stati calcolati i rapporti isomerici p,p' -DDT/ p,p' -DDE e p,p' -DDE/ p,p' -DDD. Il primo è utilizzato per valutare se la contaminazione da DDT è pregressa o recente. Tale rapporto, infatti, permette non solo di ricavare informazioni sulle trasformazioni del composto parentale, ma anche di ottenere una datazione approssimativa dell'inquinamento: valori del rapporto superiori a 0,33 indicano una contaminazione di tipo recente, in caso contrario è da considerarsi pregressa. Il secondo rapporto consente invece di valutare se la degradazione del p,p' -DDT avviene in ambiente aerobio o anaerobio: se il valore è <1 la degradazione anaerobica prevale su quella aerobica.

Il rapporto isomerico p,p' -DDT/ p,p' -DDE, calcolato a partire dalle concentrazioni dei campioni del 2016, risulta sempre inferiore a 0,33 (Tab. 3.2), indicando una contaminazione assolutamente pregressa e l'assenza, quindi, di nuove fonti di contaminazione, almeno nel 2016. La degradazione del composto parentale risulta essere prevalentemente aerobica, visto che il rapporto p,p' -DDE/ p,p' -DDD è sempre >1 , a testimonianza di quanto detto precedentemente.

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

	Brissago	Luino	Pallanza	Laveno	Baveno	Suna	Brescia	Ranco
p,p' -DDT/ p,p' -DDE	0,12	0,11	0,08	0,12	0,16	0,21	0,06	0,10
p,p' -DDE/ p,p' -DDD	1,45	1,67	2,42	2,14	1,85	1,58	2,72	2,01

Contaminazione da PCB

Tra tutti i 209 PCB, sono stati selezionati per l'analisi i 13 congeneri indicatori che rappresentano più del 90% delle miscele commerciali utilizzate in Italia (Arochlor 1260 e 1254) prima che ne vietassero la produzione e l'utilizzo. La contaminazione da PCB nel Verbano è, come sempre, piuttosto costante, con un livello medio di circa 360 ng g⁻¹ lipidi (Fig. 3.4), leggermente superiore al valore considerato di *background* (250 ng g⁻¹ lipidi) per i laghi subalpini (CIPAIS, 2014). Nel dettaglio, i due siti più contaminati sono stati Pallanza e Baveno, mentre tutti gli altri si attestano su valori inferiori ai 400 ng g⁻¹ lip.

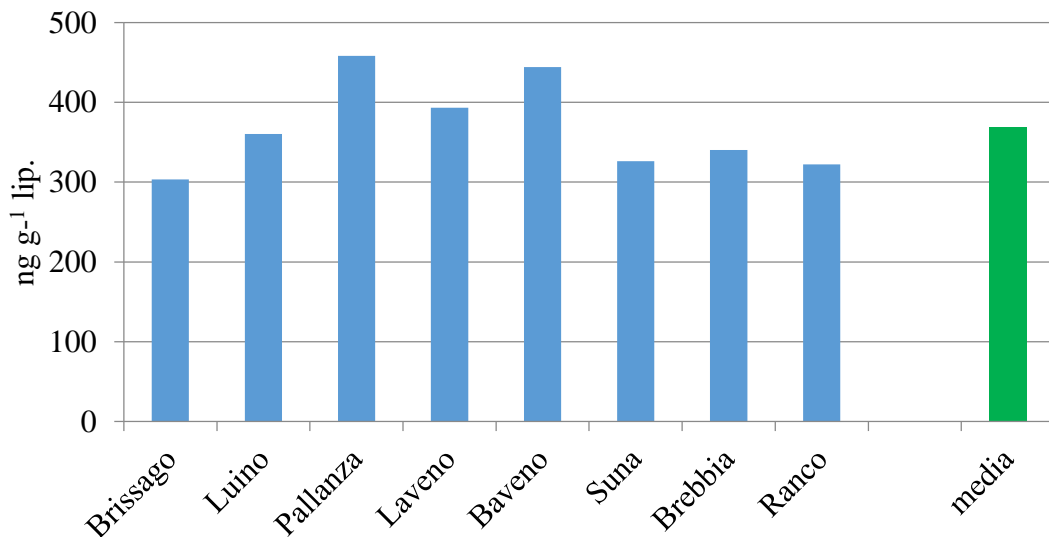


Fig. 3.4 Concentrazione dei PCB totali misurata nelle otto stazioni di campionamento nel mese di maggio 2016.

I congeneri mediamente più rappresentati sono il CB-153, con percentuali variabili tra il 25% di Pallanza e il 29% di Ranco, e il CB-138 presente con una percentuale compresa tra il 19% di Luino e il 23% di Ranco (Fig. 3.5). Seguono poi, con livelli percentuali inferiori, il CB-149, il CB-180 e il CB-118, tutti congeneri penta- ed esa-clorurati, ad eccezione del CB 180 che è un epta-clorurato. In tutte le stazioni campionate, i tri- e tetra-clorurati risultano presenti in percentuali trascurabili, probabilmente a causa della loro elevata volatilità, la quale è inversamente proporzionale al peso molecolare. Anche il CB-194 è in media poco rappresentato in tutti i siti, probabilmente a causa dell'elevata lipofilità della molecola. Esso, infatti, si lega preferibilmente alla frazione di carbonio organico presente nel particolato sospeso rendendosi così poco disponibile per l'assunzione da parte di *D. polymorpha*, la quale assimila gli inquinanti principalmente dall'acqua. Inoltre gli otta-clorosostituiti sono caratterizzati da un elevato ingombro sterico, il quale diminuisce la capacità di tali molecole di attraversare la membrana citoplasmatica. Il pattern di contaminazione è comunque perfettamente sovrapponibile rispetto a quello del 2015.

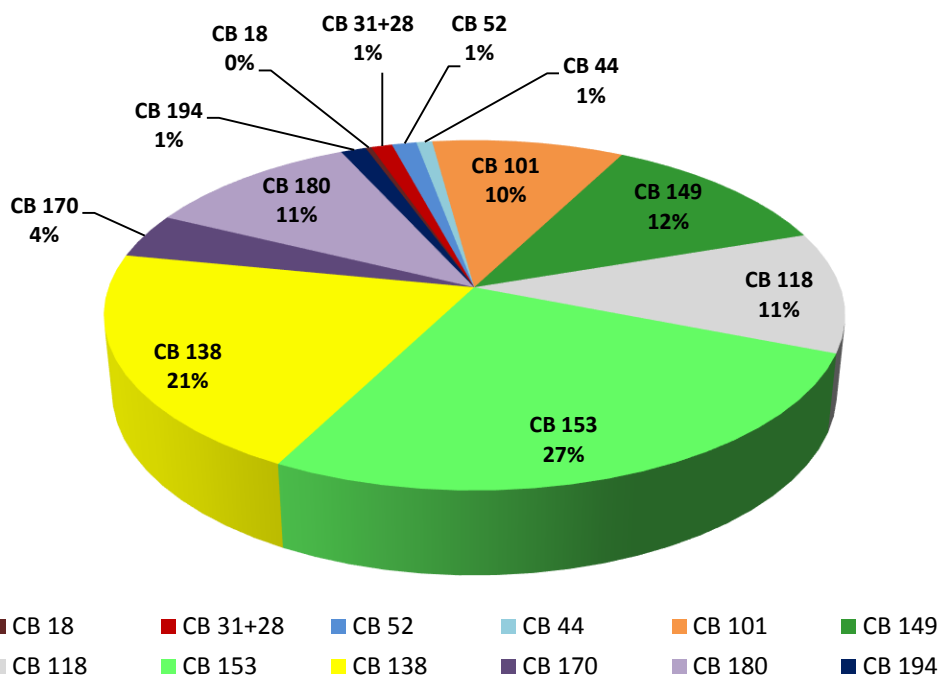


Figura 3.5 Percentuale media dei diversi congeneri di PCB misurati nelle otto stazioni di campionamento nel maggio 2016.

Per quanto riguarda i *dioxin like*-PCB, in figura 3.6 sono riportati i valori medi normalizzati sul peso lipidico dei congeneri analizzati per le otto stazioni. L'andamento della contaminazione è piuttosto omogeneo lungo tutto il bacino lacustre, simile a quello rilevato per i PCB indicatori, anche se la zona più contaminata è risultata mediamente quella del centro-lago (439 ng g⁻¹ lip.), seguita dal Bacino Borromeo (402 ng g⁻¹ lip.), dalla zona più meridionale (339 ng g⁻¹ lip.) e infine da quella settentrionale (317 ng g⁻¹ lip.). Dei 12 congeneri esaminati i più rappresentati risultano il CB-114, con percentuali comprese tra il 59% e il 63%, seguito dal CB-123, i cui valori oscillano tra il 19% e il 23%, e i CB-157 e -156, entrambi con valori percentuali medi pari a circa il 6-8% di tutti i congeneri; gli altri *dioxin like*-PCB presentano, invece, valori trascurabili rispetto al totale. Livelli al di sotto del limite di rilevabilità (<l.r.) caratterizzano infine il CB-77, il CB-118, il CB-105, il CB-169 e il CB-126, quest'ultimo esclusivamente per alcuni siti di campionamento.

La contaminazione da *dioxin like*-PCB osservata nel 2016 è estremamente preoccupante non solo perché in netto aumento rispetto agli anni precedenti, ma anche per il fatto che, per la prima volta, la media della loro somma supera, seppur di poco, quella dei PCB indicatori (51% vs 49%). Ricordiamo che tali particolari congeneri sono quelli più pericolosi per la biocenosi acquatica e, di riflesso, per l'uomo, poiché presentano struttura e tossicità analoga a quella della 2,3,7',8' tetracloro-dibenzo-*p*-diossina (TCDD). È opportuno sottolineare che, fino ad oggi, la contaminazione da PCB del Verbano, a differenza di quella causata da DDT e omologhi, non è mai stata imputata al Fiume Toce, ma va ricercata in altre fonti di contaminazione (CIP AIS, 2009), come testimoniato anche dal fatto che il sito più inquinato è risultato quello relativo a Pallanza (Fig. 3.6).

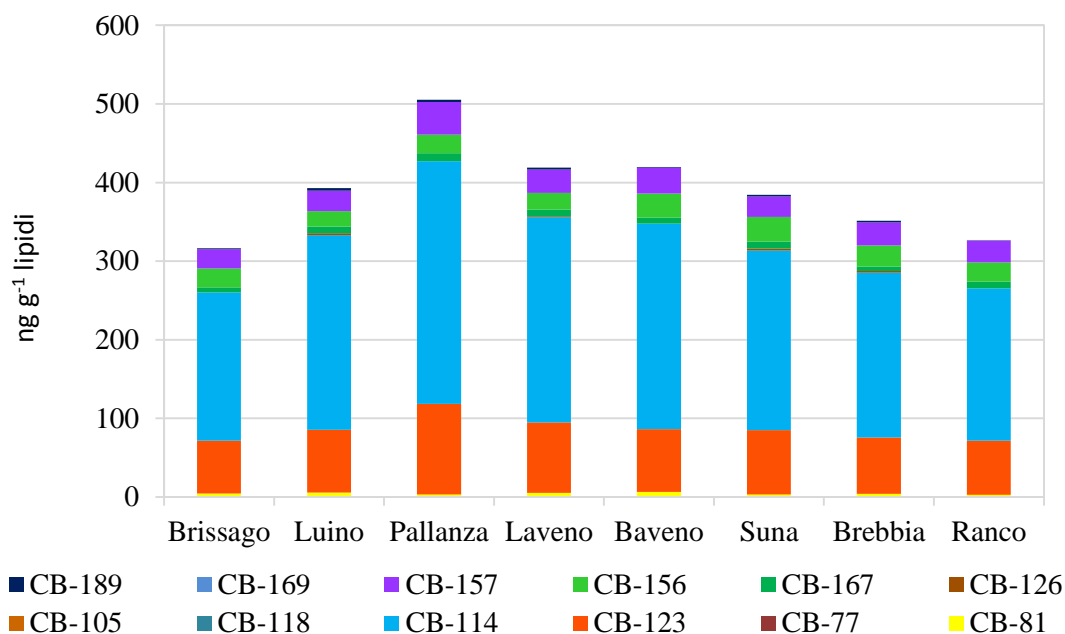


Figura 3.6 Percentuale media dei diversi congeneri di *dioxin like*-PCB misurati nelle otto stazioni di campionamento.

Contaminazione da IPA

La contaminazione del Verbano da parte di questa classe di composti appare piuttosto disomogenea (Fig. 3.7) ed è prevalentemente localizzata nel Bacino Borromeo (626 ng g⁻¹ lip.), a differenza del 2015 in cui la zona maggiormente interessata da una contaminazione da parte di questi composti è stata quella meridionale. Nel dettaglio, la stazione di campionamento più contaminata nel 2016 risulta essere Baveno, con una concentrazione degli IPA totali di 810 ng g⁻¹ lipidi, contro i 290 ng g⁻¹ lipidi misurati a Brissago, che corrisponde alla stazione meno inquinata. Per gli altri siti, il valore della ΣIPA non si discosta molto dalla media di tutta la cuvetta lacustre, che è pari a 449 ng g⁻¹ lipidi. Gli IPA meno condensati (2-3 anelli aromatici) hanno un range compreso tra il 23% e il 72% e prevalgono nelle stazioni di Baveno e Laveno. Gli IPA a 4 anelli aromatici sono presenti in percentuali variabili dal 27% al 47%, ma sono sotto il livello di rilevabilità (<l.r.) a Baveno e Laveno. Quelli con 5 anelli aromatici sono discretamente presenti in tutte le aree del lago, con percentuali che oscillano tra il 20% di Ranco e il 42% di Brebbia. Infine gli IPA più condensati (6 anelli aromatici) sono risultati sotto il livello di rilevabilità (<l.r.) in tutte le zone campionate. Tra gli IPA più rappresentati vi sono il benzo(α)antracene, con una concentrazione massima di 205 ng g⁻¹ lipidi rilevati a Suna, il benzo(β)fluorantene, l'acenaftene e il fluorene.

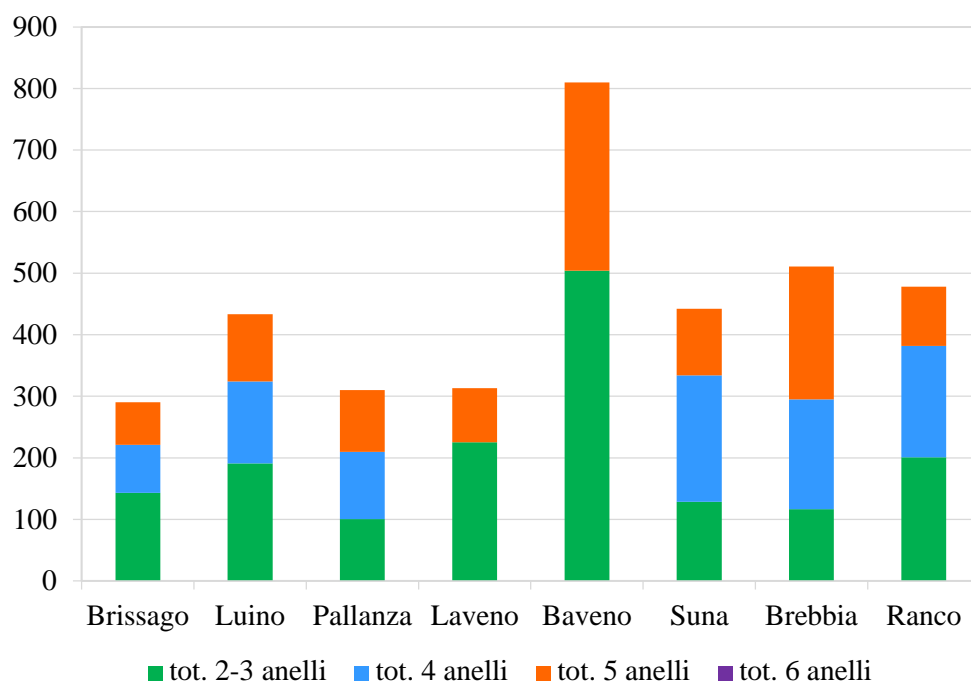


Figura 3.7 Concentrazione degli IPA totali (ng g^{-1} lipidi) misurata nelle otto stazioni di campionamento nel mese di maggio 2016, con i valori relativi alle diverse classi.

Per definire l'origine della contaminazione da IPA del Verbano è necessario approfondire i meccanismi di formazione di questi composti. Infatti, è possibile suddividere gli IPA in composti di origine naturale, ossia prodotti da trasformazioni post-deposizione da parte di precursori biogenici, composti di origine pirogenica (formati da combustioni incomplete di materiali organici che danno origine a IPA diversamente condensati) e composti di origine petrogenica, risultanti dallo scarico del petrolio e derivati, che contengono le più alte concentrazioni di IPA alchilati a minor peso molecolare (2 e 3 anelli aromatici). La presenza di composti alchilati a basso peso molecolare indica, dunque, una contaminazione correlata a petrolio e derivati, mentre una prevalenza di IPA ad alto peso molecolare è indicatrice di un'origine pirolitica (Latimer e Zheng, 2003). È bene ricordare che i composti caratterizzati da un elevato numero di anelli aromatici (4-6) sono i più pericolosi per la biocenosi e proprio per questo motivo sono stati classificati dall'US EPA (US *Environmental Protection Agency*) come quelli a maggior rischio cancerogenico (CIP AIS, 2011). Per ogni stazione è stato, quindi, calcolato il rapporto LMW/HMW, tra gli idrocarburi a basso peso molecolare (LMW; *Low Molecular Weight* - naftalene, 2-metilnaftalene, 1-metilnaftalene, acenaftilene, acenaftene, fluorene, fenantrene, antracene, fluorantene, pirene) e quelli ad alto peso molecolare (HMW; *High Molecular Weight* - benzo(α)antracene, crisene, benzo(β)fluorantene, benzo(k)fluorantene, benzo(α)pirene, indeno(1,2,3-cd)pirene, dibenzo(a,h)antracene, benzo(g,h,i)perilene).

Valori inferiori all'unità, riconducibili quindi a un'elevata percentuale di IPA ad alto peso molecolare, stanno a indicare una fonte pirogenica dell'inquinamento (Colombo et al., 1989), mentre valori >1 segnalano un'origine petrogenica. In tabella 3 vengono mostrati i rapporti LMW/HMW per le otto stazioni del Verbano.

Osservando i valori ottenuti dal calcolo del rapporto LMW/HMW (Tab. 3.3), si può dedurre che per le stazioni di Laveno, Baveno e Ranco la contaminazione è da considerarsi di origine petrogenica, mentre per quelle di Luino, Pallanza, Suna e Brebbia è di origine

pirogenica. Per Brissago, infine, la fonte d'inquinamento può essere definita mista, in quanto il valore del rapporto risulta prossimo a 1. Tali valori sono molto differenti rispetto ai dati ottenuti nel 2015, in cui il rapporto LMW/HMW è sempre risultato al di sopra dell'unità, legata quindi a sversamenti diretti di petrolio e derivati, piuttosto che a combustioni incomplete di materiale organico. La situazione 2016 rispecchia più da vicino, invece, quanto ottenuto nel 2014, in cui nella maggior parte dei siti erano stati rilevati valori ben al di sotto dell'unità (CIP AIS, 2015).

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

	Brissago	Luino	Pallanza	Laveno	Baveno	Suna	Brescia	Ranco
LMW/HMW	0,97	0,79	0,48	2,57	1,65	0,41	0,30	2,66

La figura 3.8 mostra la media delle percentuali delle diverse classi di IPA rilevati nelle otto stazioni di campionamento del Verbano nel 2016. Come si evince, gli IPA leggeri rappresentano quasi il 45% dell'intero *pattern* di contaminazione, mentre gli IPA a 4 e 5 anelli condensati si suddividono quasi equamente il restante 55%. Risulta comunque importante sottolineare che il *pattern* di contaminazione di questa classe di composti è solito variare stagionalmente, essendo influenzato dalle attività antropiche e in particolare dalle attività legate all'elevato turismo che interessa il Verbano durante la stagione estiva (traffico veicolare e navale, *barbecue*, ecc.).

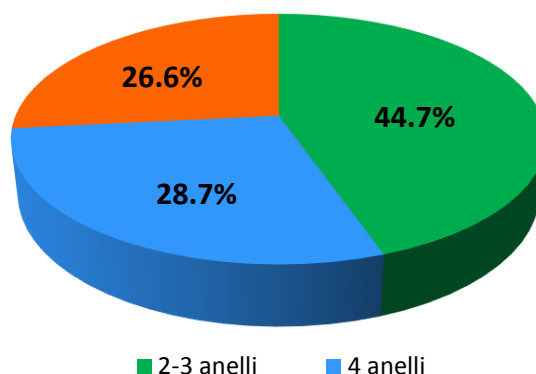


Figura 3.8 Percentuale media dei diversi IPA misurati nelle otto stazioni di campionamento nel 2016.

Contaminazione da PBDE

Per l'analisi di questa classe di composti organici sono stati presi in considerazione 14 congeneri. 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.

Osservando i livelli di contaminazione da PBDE riscontrati nelle otto stazioni di campionamento e riportati nella figura 3.9, si può dedurre che la contaminazione da polibromodifenileteri risulta piuttosto disomogenea all'interno del Lago Maggiore. Ad un valore medio relativamente basso osservato nella stazione di Brissago (417 ng g⁻¹ lipidi), si contrappone un picco di contaminazione a Baveno (2022 ng g⁻¹ lipidi), mentre negli altri siti le concentrazioni dei PBDE risultano simili al valore medio calcolato per l'intera cuvetta lacustre (967 ng g⁻¹ lipidi). Il valore dei PBDE riscontrato a Baveno, di origine ancora ignota, è decisamente preoccupante in quanto non è mai stata rilevata una concentrazione così elevata

negli anni precedenti. Sarà necessario, pertanto, tenere sotto stretto monitoraggio questa classe di contaminanti negli anni futuri per capire se possa iniziare a costituire una nuova minaccia per il Verbano.

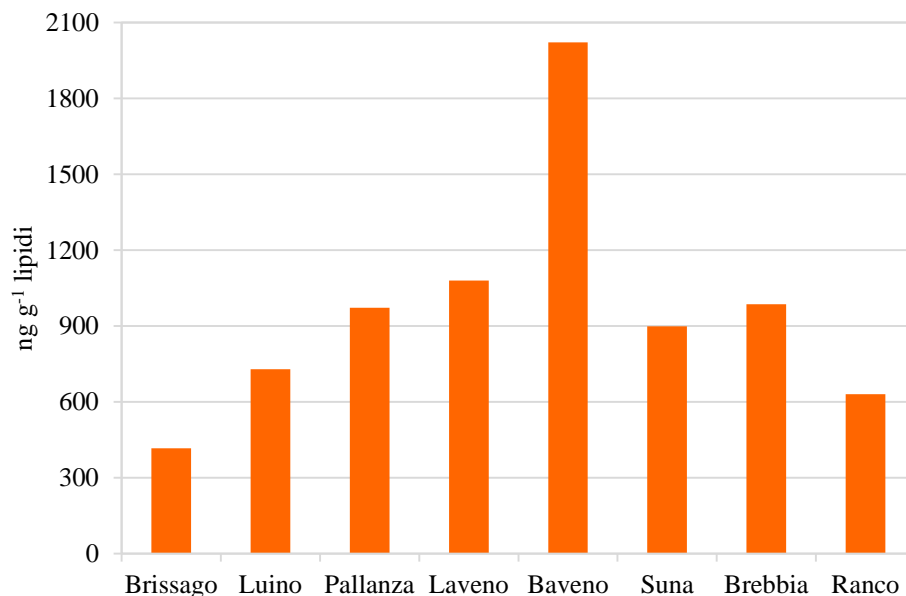


Figura 3.9 Concentrazione dei PBDE totali misurata nelle otto stazioni di campionamento nel mese di maggio 2016.

Il pattern di contaminazione risulta abbastanza omogeneo in tutte le stazioni anche se alcuni congeneri non sono stati rilevati in tutti i siti (Fig. 3.10). Il più rappresentativo è sicuramente il BDE 209, con una percentuale che supera il 90% in tutti i siti di campionamento, seguito dal congenere 47, presente con una percentuale media pari a circa il 3%, cui segue il BDE 99, con percentuali che oscillano intorno all'1%. Valori infinitesimali sono stati rilevati, invece, per i congeneri BDE 17, 28, 154, 153, 138, 183 e 190. Infine, i congeneri BDE 71, 66, 100 e 85 sono risultati sotto la soglia di rilevabilità (<l.r.) in tutto il bacino lacustre.

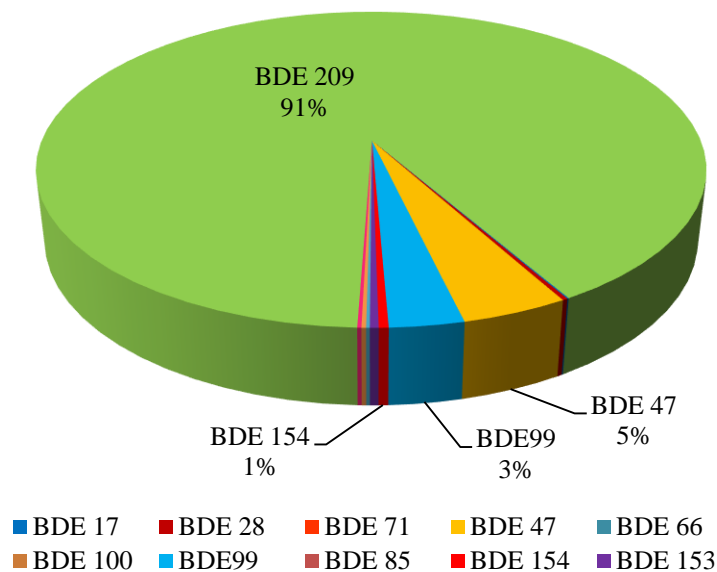


Figura 3.10 Percentuale media dei diversi congeneri di PBDE misurati nelle otto stazioni di campionamento.

Andamento pluriennale e confronto con gli anni precedenti

Saranno mostrati gli andamenti pluriennali, soprattutto focalizzati nel quadriennio 2013-2016, di tutte le classi di composti analizzati per avere un confronto dell'andamento della contaminazione.

p,p'-DDT e relativi composti omologhi

La figura 3.11 mostra chiaramente come la contaminazione osservata nel 2016 sia tornata sui livelli del biennio 2013-2014, dopo l'aumento rilevato nel 2015, soprattutto nei siti di Baveno e Luino. Questo nuovo abbassamento delle concentrazioni dei DDX è legato sia all'assenza di eventi meteorologici particolari, come quelli verificatisi nell'autunno del 2014, sia alla mancanza di nuovi input di contaminazione dal bacino imbrifero, come testimoniato dal rapporto p,p'-DDT/p,p'-DDE sempre inferiore a 0,33 per tutte le stazioni campionate, a conferma di una contaminazione non recente. Nonostante ciò, le due stazioni con il rapporto isomerico più elevato sono risultate essere proprio quelle di Suna e Baveno (Tab. 3.2), esattamente come nel 2015, a testimonianza del fatto che una minima quantità di composto parentale probabilmente continua a giungere dal Fiume Toce.

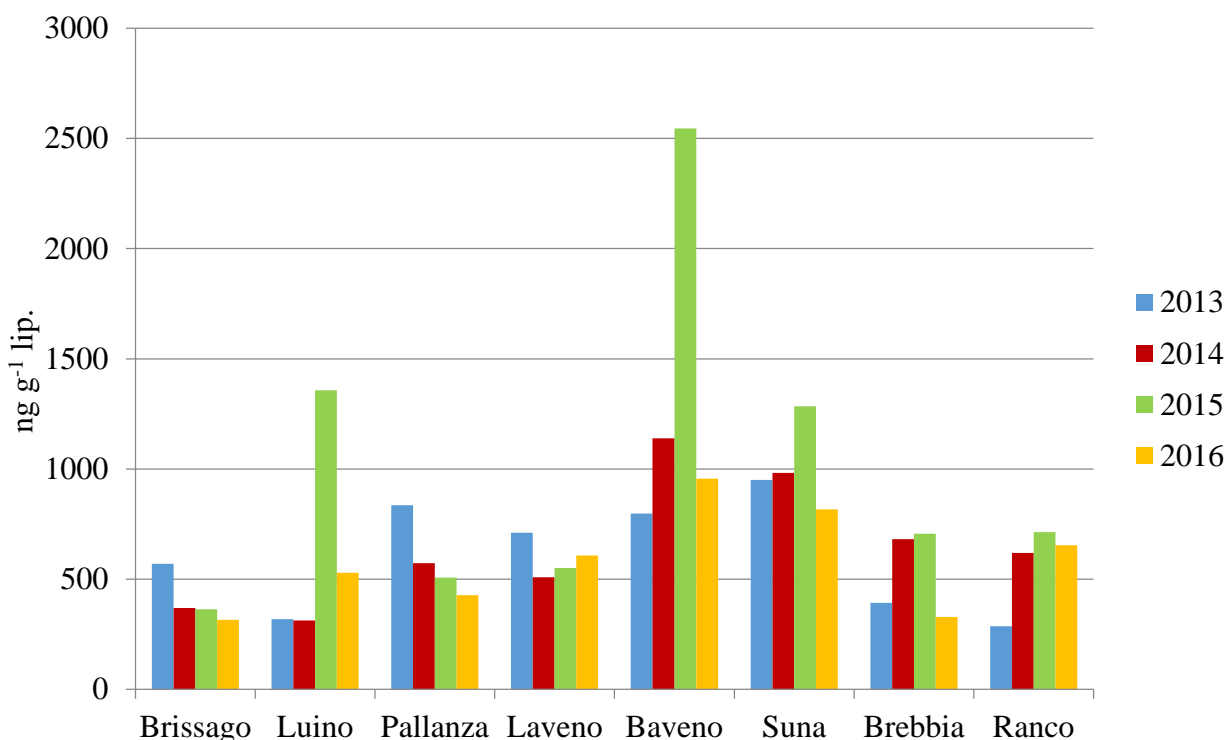


Figura 3.11 Andamento medio quadriennale dei DDT totali misurati nelle otto stazioni di prelievo.

Essendo in possesso di una serie storica ventennale per i due siti di prelievo di Baveno e Pallanza, possiamo mettere in evidenza l'andamento temporale della contaminazione da DDT totali nella zona più critica del Verbano. In Figura 3.12 viene riportato l'andamento della contaminazione da p,p'-DDT e omologhi a partire dal 1996 nelle due stazioni. Come si può osservare, dal punto di vista generale, la contaminazione in questi vent'anni tende a calare in modo lineare a Baveno e, in minore misura, anche a Pallanza, come indicato dalle due linee di tendenza (con coefficiente di correlazione, però, non significativo). Una serie storica così lunga ci consente di entrare maggiormente nel dettaglio, mettendo in evidenza i diversi periodi in cui si sono verificati eventi contingenti, che hanno determinato un brusco incremento della contaminazione da DDT nel Verbano, come nel 2001, 2002, 2009 e 2015. Focalizzando l'attenzione solo sugli ultimi anni possiamo osservare che, mentre per la stazione di Pallanza si è registrato un andamento piuttosto omogeneo negli ultimi sette anni, ad eccezione di un lieve aumento nel 2013, a Baveno, invece, si è verificato un aumento progressivo fino al 2015, che ha riportato i DDT totali a valori simili a quelli rilevati nel 2008, e addirittura più alti di quelli del 1997, a un anno dal blocco della produzione di DDT nello stabilimento chimico di Pieve Vergonte. Le condizioni meteorologiche costanti e l'assenza di nuovi ingressi a lago del 2016 hanno riportato i valori dei DDT totali entro i 1000 ng g⁻¹ lipidi anche a Baveno (Fig. 3.12).

Questo confronto indica come, dopo vent'anni dalla scoperta della contaminazione, l'ecosistema Lago Maggiore non sia affatto in equilibrio e sia, quindi, necessario predisporre continue e approfondite operazioni di monitoraggio, soprattutto in relazione alle operazioni di bonifica che dovrebbero interessare il sito industriale di Pieve Vergonte nei prossimi anni.

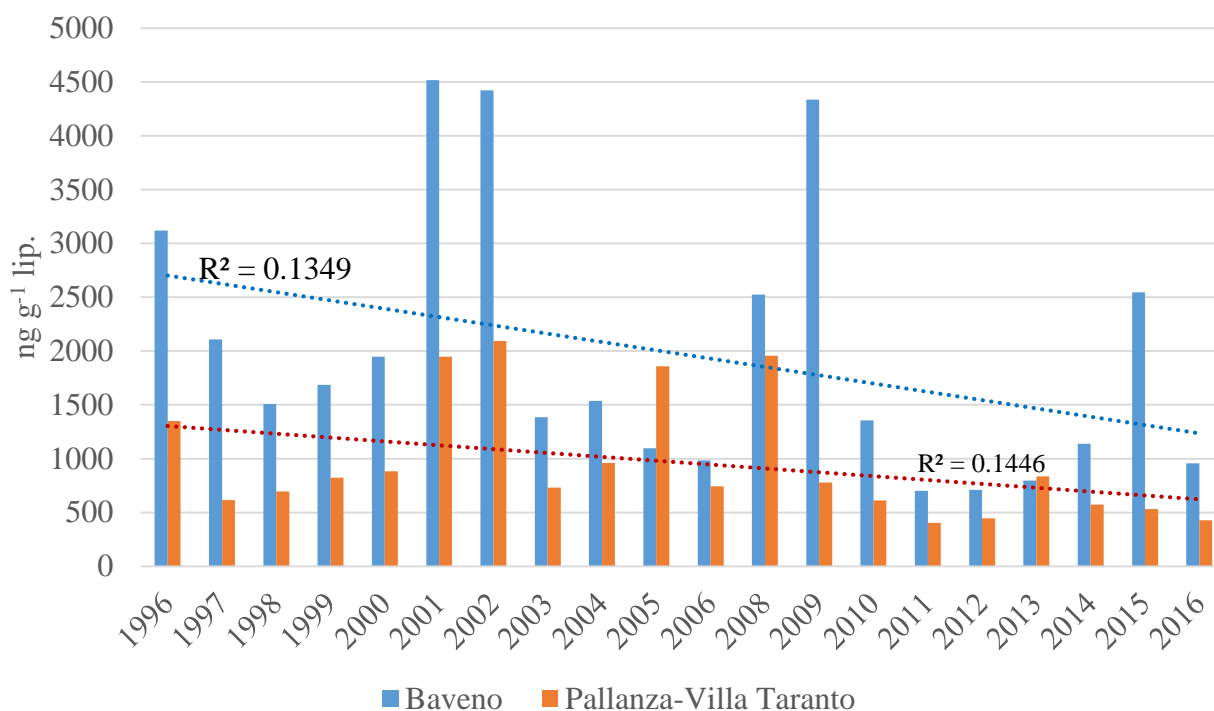


Fig. 3.12 Andamento pluriennale (1996-2016) della concentrazione di DDT totali misurata nel mese di maggio nelle stazioni di prelievo di Baveno e Pallanza–Villa Taranto.

PCB

Per quanto riguarda la contaminazione da PCB nel periodo 2013-2016, dal grafico in figura 3.13 è possibile notare un deciso aumento dei PCB totali nel 2014, anno in cui i loro livelli sono risultati decisamente più elevati rispetto all'anno precedente e pressoché simili in tutte le stazioni di campionamento. Nel 2015, il quadro dell'inquinamento da PCB non solo conferma i dati 2014, ma mostra anche un lieve aumento dei loro livelli, raggiungendo il valore medio più elevato degli ultimi anni (575 ng g⁻¹ lipidi). Nel 2016, i valori dei PCB indicatori sono tornati a scendere, senza peraltro arrivare ai bassi livelli rilevati all'inizio del quadriennio.

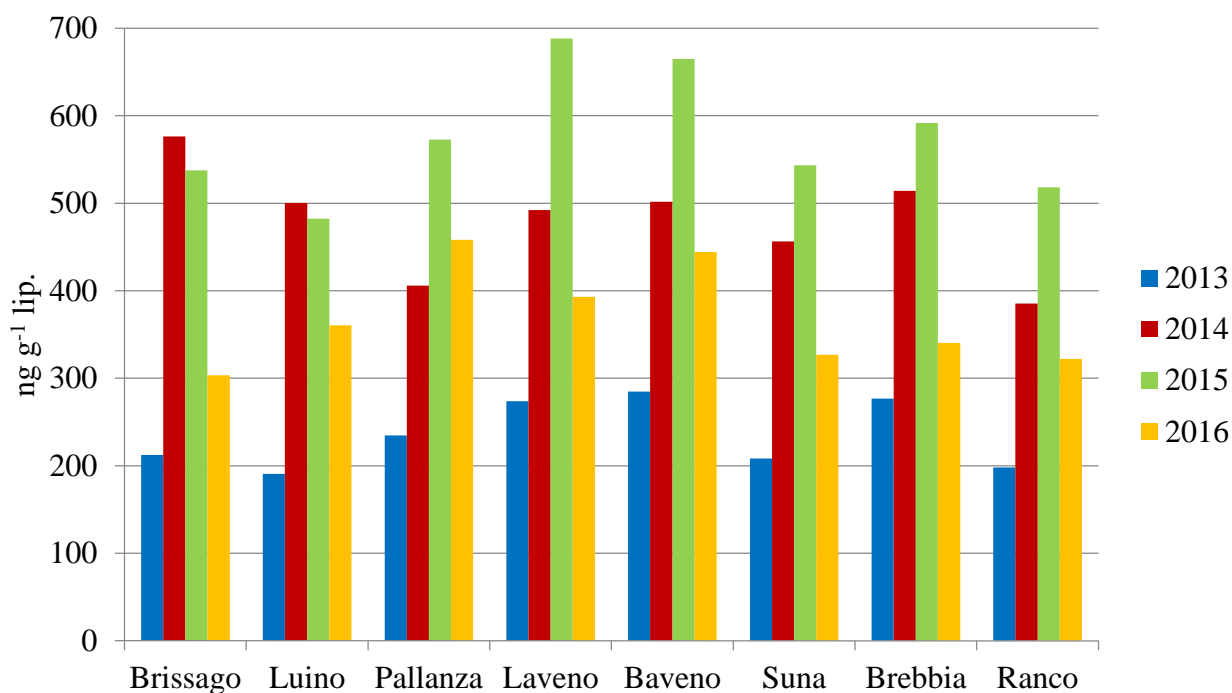


Figura 3.13 Andamento medio quadriennale della contaminazione da PCB nel Verbano.

Un recente e preoccupante problema riguarda invece i *dioxin-like* PCB, in quanto si è verificato un aumento costante dei livelli totali di contaminazione dal 2013 ad oggi, con valori medi che dai 46 ng g⁻¹ lipidi hanno raggiunto i 390 ng g⁻¹ lipidi (Fig. 3.14). L'aumento è stato piuttosto omogeneo in tutti i siti di campionamento, ma per Pallanza il livello 2016 (505 ng g⁻¹ lipidi) è risultato addirittura più che doppio rispetto a quello registrato nel 2015. Tale situazione potrebbe suggerire la presenza di una possibile sorgente puntiforme, al momento però ignota. Anche nel caso dei *dioxin-like* PCB si osserva, tuttavia, un *pattern* di contaminazione molto simile a quello del 2015, dove il CB-114 prevale nettamente su tutti gli altri congeneri. A variare è, invece, il rapporto tra le due categorie di PCB. Infatti, se si considerano complessivamente i *dioxin-like* PCB e i PCB indicatori, si osserva che, mentre i livelli della somma delle due concentrazioni totali sono rimasti pressoché costanti negli ultimi tre anni (Fig. 3.15), nel 2016 è invece aumentata notevolmente la percentuale dei *dioxin-like* PCB, che ha raggiunto un valore pari al 51% dei PCB totali, superando di fatto quella dei PCB indicatori. Anche in questo caso, si ritiene necessario tenere sotto osservazione questa classe di composti, estremamente pericolosi per la biocenosi, per cercare di capire come mai i *dioxin-like* PCB siano in aumento negli ultimi anni nel Verbano.

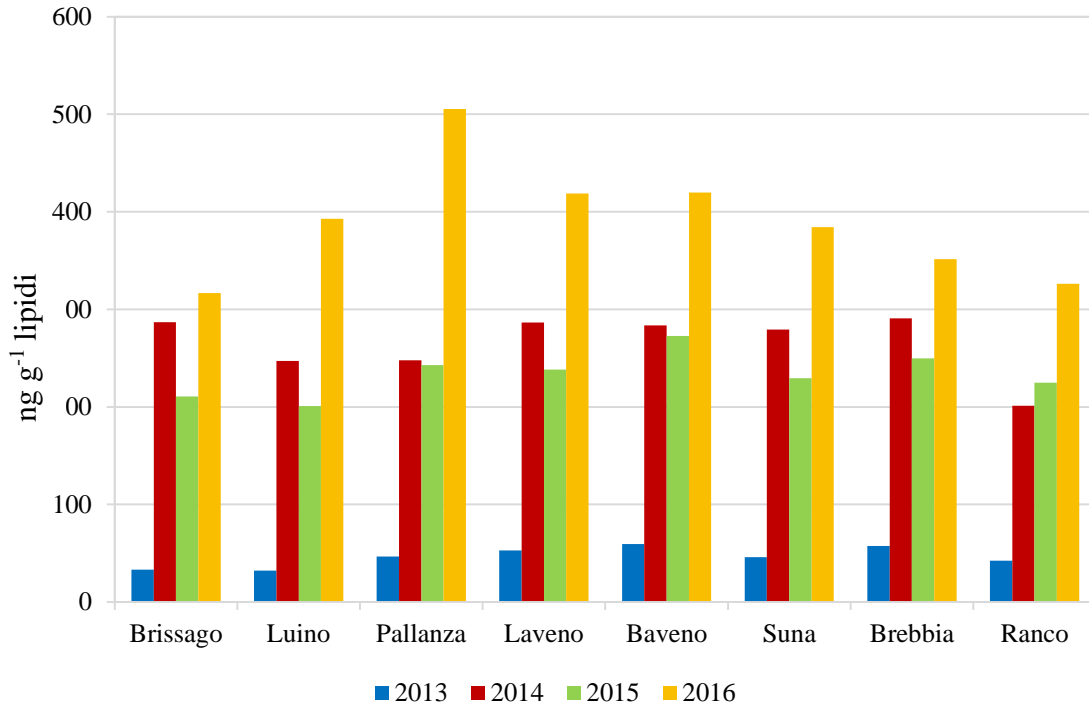
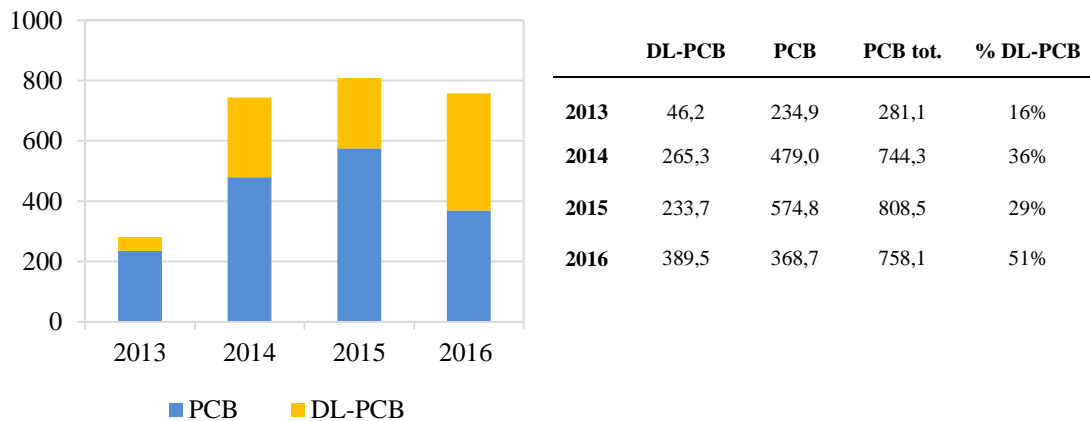


Fig. 3.14 Andamento quadriennale (2013-2016) della concentrazione dei *dioxin like*-PCB totali misurata nel mese di maggio nelle otto stazioni di prelievo.



	DL-PCB	PCB	PCB tot.	% DL-PCB
2013	46,2	234,9	281,1	16%
2014	265,3	479,0	744,3	36%
2015	233,7	574,8	808,5	29%
2016	389,5	368,7	758,1	51%

Fig. 3.15 Andamento medio quadriennale (2013-2016) della concentrazione dei PCB totali (PCB e *dioxin-like* PCB) misurata nel mese di maggio nelle otto stazioni di prelievo.

IPA

Il confronto quadriennale dell'andamento medio degli IPA misurati nelle otto stazioni del Verbano mette in evidenza il preoccupante aumento osservato nel 2015, ma anche il calo di questa categoria d'inquinanti nel 2016, con il ritorno a valori prossimi a quelli misurati nel 2013 (Fig. 3.16). Nel dettaglio, dal 2013 al 2015 si è assistito a un progressivo peggioramento della contaminazione da IPA nel Lago Maggiore passando da livelli medi della Σ IPA pari a 447 ng g⁻¹ lipidi nel 2013, a livelli più che doppi nel 2014 e addirittura triplicati nel 2015, rispetto a quelli dell'anno precedente. Tale brusco aumento della contaminazione da IPA potrebbe essere dovuto al forte maltempo dell'autunno del 2014, con una conseguente risospensione degli IPA legati al sedimento. Il fatto, però, che i livelli più alti siano stati rilevati in due siti vicini (Luino e Laveno), posti entrambi sulla sponda lombarda del lago, potrebbe far ipotizzare una sorgente

puntiforme. Nel 2016, invece, i valori della Σ IPA sono tornati a livelli decisamente più bassi, dato in accordo con l'assenza di particolari eventi di perturbazione sia di tipo antropico che di tipo meteorologico, nell'area del Verbano. Inoltre, tale diminuzione sembra indicare come l'evento di contaminazione osservato nel biennio 2014-2015 sia stato, per fortuna, di tipo episodico, anche se non trascurabile.

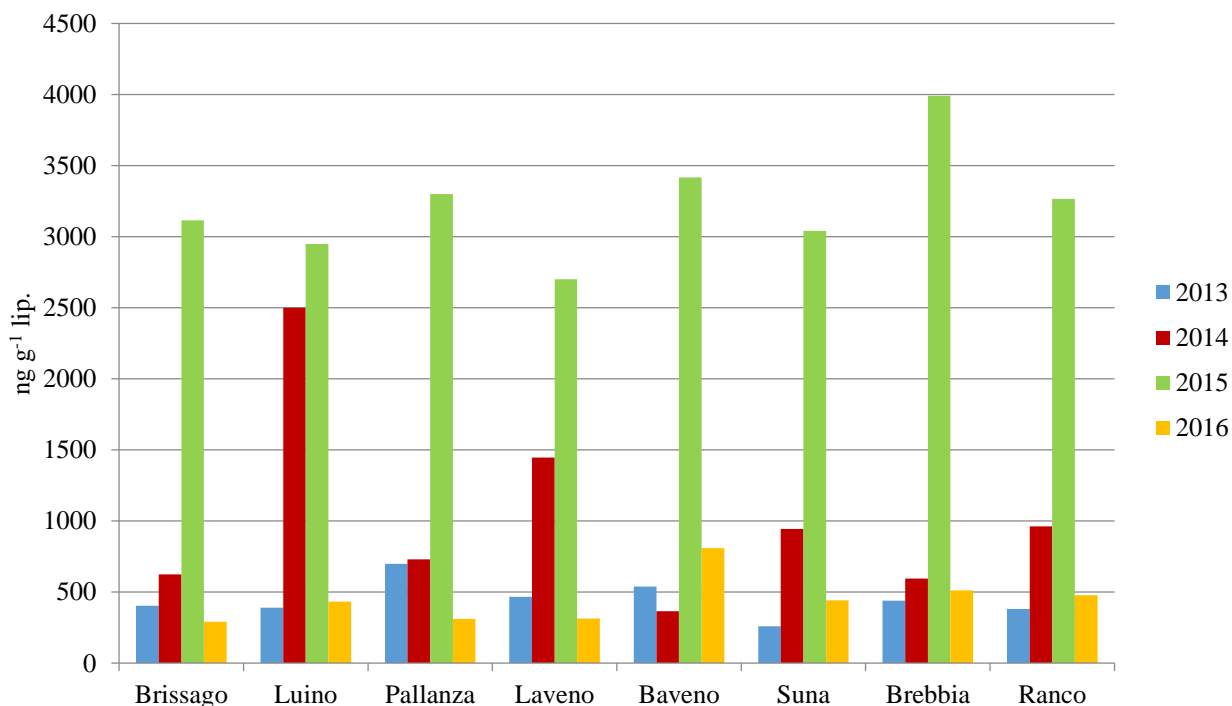


Fig. 3.16 Andamento medio quadriennale della contaminazione da IPA nel Verbano.

PBDE

In Figura 3.17 è riportato l'andamento della contaminazione degli ultimi tre anni, con l'esclusione del 2013, in quanto per tale anno non è stato possibile misurare la concentrazione del congenere 209, che rappresenta oggi quello maggiormente presente in ambiente. Anche per questa classe di composti si è assistito a un peggioramento della contaminazione negli ultimi due anni, in quanto nel 2014 i livelli dei PBDE risultavano decisamente bassi, ad eccezione del sito di Ranco, nel quale sono stati superati i 1000 ng g⁻¹ lip., a causa forse di una sorgente di contaminazione puntiforme estemporanea. I livelli di PBDE sono decisamente peggiorati nel 2015 in tutte le stazioni di campionamento e in particolare a Ranco, dove sono stati superati i 1500 ng g⁻¹ lip. Tale aumento della contaminazione, comune a tutte le classi di contaminanti considerate, potrebbe essere legato alle particolari condizioni meteorologiche dell'autunno 2014, come già spiegato precedentemente. Tale ipotesi è suffragata dal calo, più o meno evidente a seconda della stazione di prelievo, dei PBDE totali avvenuto nel 2016, anno in cui non si sono registrati eventi meteorologici particolari. L'unica evidente eccezione a questa diminuzione è la stazione di Baveno, in cui abbiamo addirittura osservato un ulteriore aumento dei PBDE fino a superare i 2000 ng g⁻¹ lip., valore mai registrato fino ad oggi e dipendente con molta probabilità dalla presenza di una nuova sorgente di contaminazione da PBDE. Infine, il pattern di contaminazione 2016 appare molto simile a quello osservato negli anni precedenti,

in quanto i congeneri più abbondanti rilevati nelle campagne del triennio 2014-2016 sono risultati il BDE 209, seguito dal BDE 47 e dal BDE 99.

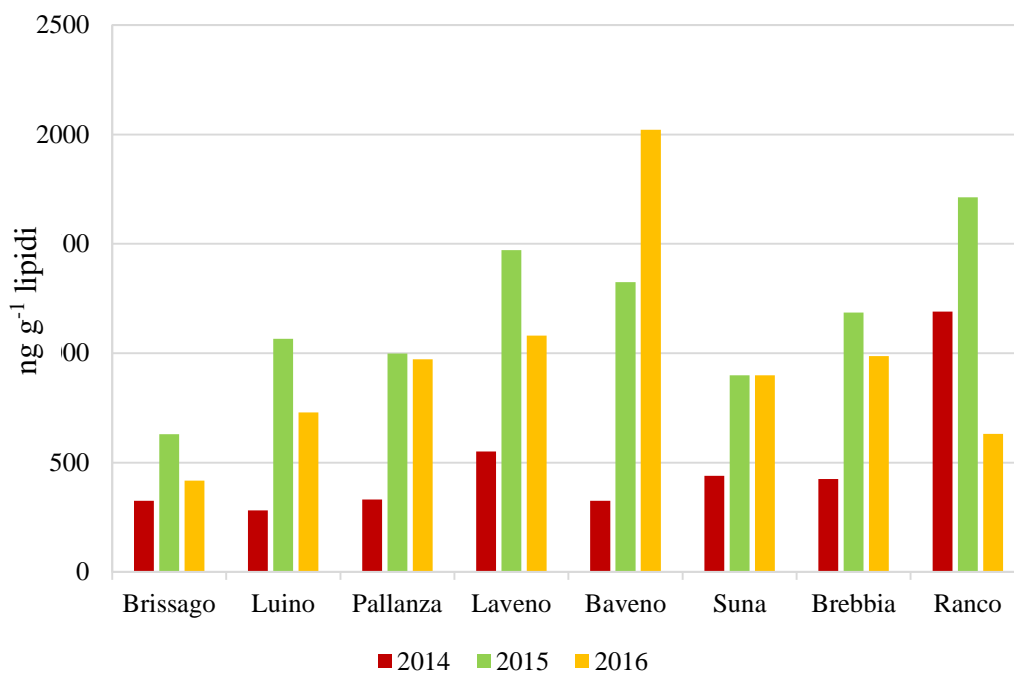


Fig. 3.17 Andamento medio triennale della contaminazione da PBDE nel Verbano.

3.2. Analisi del mercurio

Laura Marziali, Lucia Valsecchi, Clara Zanini CNR-IRSA, Brugherio (MB)

Sono stati analizzati organismi campionati a Suna, Pallanza e Baveno a maggio 2016, ossia nella fase pre-riproduttiva in cui nelle precedenti campagne sono stati riscontrati i valori più elevati.

Le analisi di mercurio sono state condotte in triplo su aliquote di campioni liofilizzati (30-50 mg), utilizzando un analizzatore per il mercurio con amalgama d'oro (AMA254, Automated Mercury Analyzer, FKV, Bergamo). Sono stati considerati accettabili i valori con coefficiente di variazione $\leq 5\%$, e l'accuratezza è stata verificata con il materiale di riferimento BCR278 *Mussel tissue, del Bureau Communautaire de Référence*, per il quale il recupero è stato del 116%.

La concentrazione media è risultata di $0,07 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.s.}$, con valori molto simili nelle tre stazioni di campionamento. Confrontando i dati raccolti dal 2008 ad oggi (limitando il confronto al solo periodo primaverile) si conferma il gradiente Baveno>Suna>Pallanza, con concentrazioni in linea con quelle degli anni precedenti. In particolare, nel 2012 e 2013 era stato riscontrato un aumento dei valori nelle stazioni di Baveno e Suna, mentre nell'ultima analisi si osserva un dimezzamento di tali concentrazioni, che risultano simili a quelle riscontrate nel 2011.

Le indagini precedenti avevano permesso di ipotizzare con buona probabilità l'apporto di mercurio dal bacino del fiume Toce, che lo trasporta nel lago durante il periodo di scioglimento della neve e delle piogge primaverili. I valori di Hg nei campioni di Baveno e Suna risultavano infatti i più elevati di tutto il bacino del Lago Maggiore (CIP AIS, 2014). Dato che le Dreissene sono organismi filtratori, è possibile che siano influenzate in particolare dalla contaminazione del particolato veicolato nella colonna d'acqua.

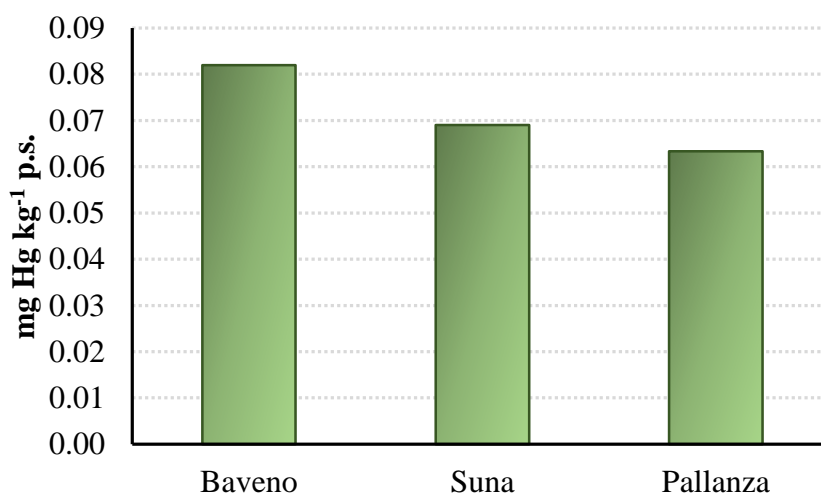


Fig. 3.18. Concentrazioni di mercurio riscontrate negli individui di *Dreissena polymorpha* campionati nel maggio 2016 in tre stazioni del Bacino di Pallanza

4. INDAGINI SULLA FAUNA ITTICA

4.1. Campionamento e preparazione dei campioni

Pietro Volta, Igorio Cerutti, CNR-ISE, Verbania Pallanza

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 l'agone sono stati costituiti due pool, uno formato da individui più giovani ed uno da individui più vecchi.

I campionamenti sono stati effettuati da personale dell'ISE con la collaborazione di alcuni pescatori professionisti utilizzando sia reti commerciali sia reti branchiali multimaglia mesopelagiche e reti multimaglia poste sul fondo lacustre formate 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 identificazione 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 portaoggetto e successivamente analizzate utilizzando un visore a basso ingrandimento. Poiché nel Lago Maggiore sono presenti due forme di coregone (lavarello e bondella *Coregonus macrophthalmus*), non distinguibili con certezza su base fenotipica, è stato necessario asportare da ogni coregone catturato anche il primo arco branchiale per il conteggio delle branchiospine, unico carattere meristico che permette, unito ai dati di accrescimento ed età, di discriminare, le due forme. Le due forme di coregone infatti hanno un tasso di accrescimento differente. A parità di età, il coregone lavarello ha infatti una lunghezza significativamente maggiore rispetto alla bondella e un numero medio di branchiospine minore.

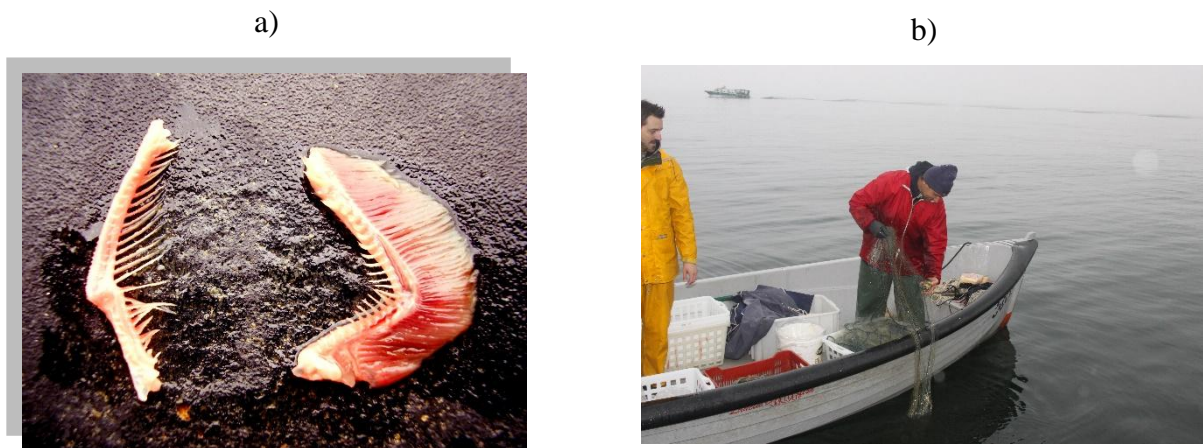


Fig. 4.1. a) Archi branchiali di coregone lavarello per i quali vengono contate le branchiospine. A sinistra arco branchiale “pulito”, a destra arco branchiale appena escisso dove si possono notare i filamenti branchiali. b) fasi del campionamento.

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 4.1.

SPECIE	N.	lunghezza (cm)	deviazione standard	età (anni)
PRIMAVERA 2016				
AGONE Piccolo	6	24,4	0,4	1,9
AGONE Grande	4	30,1	0,2	3,3
LAVARELLO	7	35,8	1,4	2,9
GARDON	10	21,8	0,5	2,3
ESTATE 2016				
AGONE Piccolo	7	23,9	0,3	1,9
AGONE Grande	3	31,1	0,5	3,6
LAVARELLO	6	33,5	1,5	2,3
GARDON	8	22,2	0,3	2,5
AUTUNNO 2016				
AGONE Piccolo	7	24,1	0,2	1,9
AGONE Grande	6	30	0,3	3,1
LAVARELLO	8	34,2	1,7	2,5
GARDON	10	23,6	0,6	2,7
INVERNO 2016-2017				
AGONE Piccolo	8	24,5	0,3	2
AGONE Grande	3	30,7	0,3	3,4
LAVARELLO	7	34,1	1,1	2,6
GARDON	9	23,3	0,6	2,6

Tab. 4.1. Caratteristiche principali dei campioni di fauna ittica

4.2. Misura delle concentrazioni di inquinanti organici

Licia Guzzella, Claudio Roscioli, Stefano Novati, Valentina Lazzaroni, CNR-IRSA, Brugherio (MB)

Come già riportato nel Rapporto CIP AIS del 2015 (CIP AIS, 2016) il tessuto muscolare delle specie ittiche considerate, preparato da CNR-ISE di Pallanza, è stato liofilizzato e un'aliquota di campione è stata estratta per la determinazione di DDX, PCB indicatori, PBDE, HBCD e DBDPE 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 e Florisil® attivato; il campione è stato eluito *n*-esano:diclorometano (50:50 v/v). Infine i campioni sono stati ridotti di volume con evaporatore a flusso d'azoto Turbovap II.

Un'ulteriore aliquota di campione 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 per la successiva fase di purificazione mediante la tecnica di esclusione molecolare GPC (Gel Permeation Chromatography). Il prodotto di eluizione è stato ulteriormente ridotto di volume e sottoposto ad una seconda purificazione con passaggio su una colonnina contenente Florisil® montata in serie su una seconda colonnina impaccata di carbone attivo, entrambe lavate con *n*-esano. Nel protocollo di purificazione per i PCB-dl è stata introdotta, rispetto alle analisi di due anni fa, 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 *n*-esano per entrambe le colonnine; dopo di che sono stati eluiti i PCB coplanari, eluendo con toluene solo la colonnina di carbone attivo. Infine entrambi gli eluati raccolti sono stati ridotti di volume mediante Turbovap.

Le analisi di DDX, PCB-i e PCB-dl sono state effettuate mediante gascromatografia e spettrometria di massa a triplo quadrupolo (TSQ 8000 evo, Thermo Fisher Scientific) in modalità MS/MS, mentre i PBDE, HBCD e DBDPE sono stati analizzati mediante spettrometria di massa a trappola ionica (PolarisQ, Thermo Fisher Scientific), sempre in modalità MS/MS. La quantificazione è stata condotta con il metodo dello standard interno. La validazione del metodo analitico e il controllo qualità per PCB indicatori e PCB-dl sono stati effettuati, analizzando bianchi e aliquote di materiale certificato intervallati ogni 6-8 campioni (SRM NIST-1946, "Lake Superior Fish Tissue"). Le concentrazioni medie ottenute dalle repliche confrontate con il valore di riferimento sono mostrate nelle figure 4.2 e 4.3. Tutti i valori ottenuti rientravano in un range di $\pm 30\%$ rispetto al valore del materiale certificato.

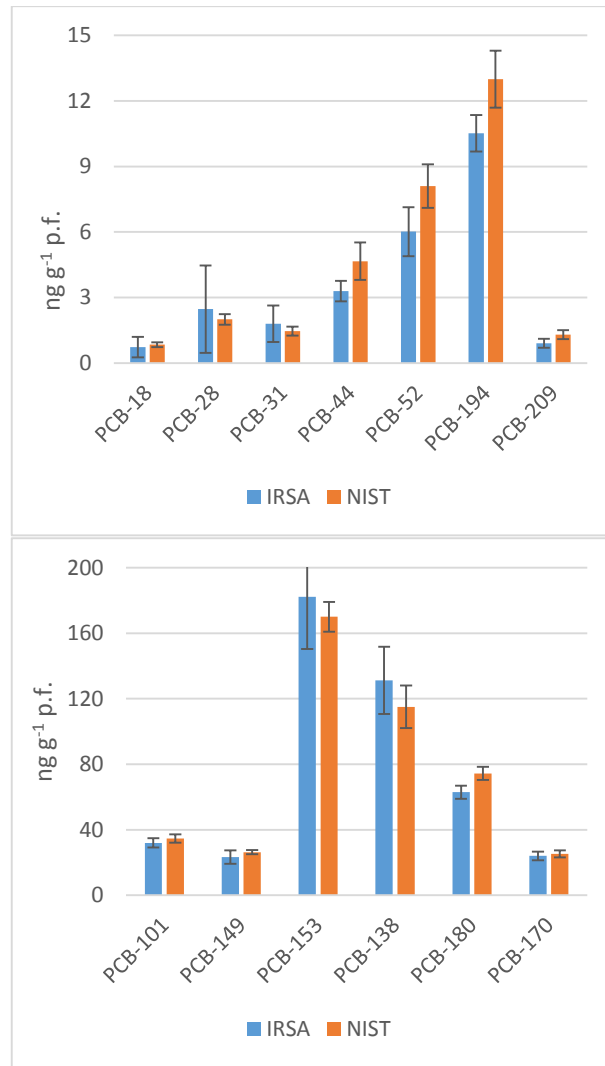


Fig. 4.2. Concentrazioni medie di PCB-i ottenute dalle repliche confrontate con il valore di riferimento SRM NIST-1946, “*Lake Superior Fish Tissue*” in due scale verticali differenti per permetterne una miglior visualizzazione.

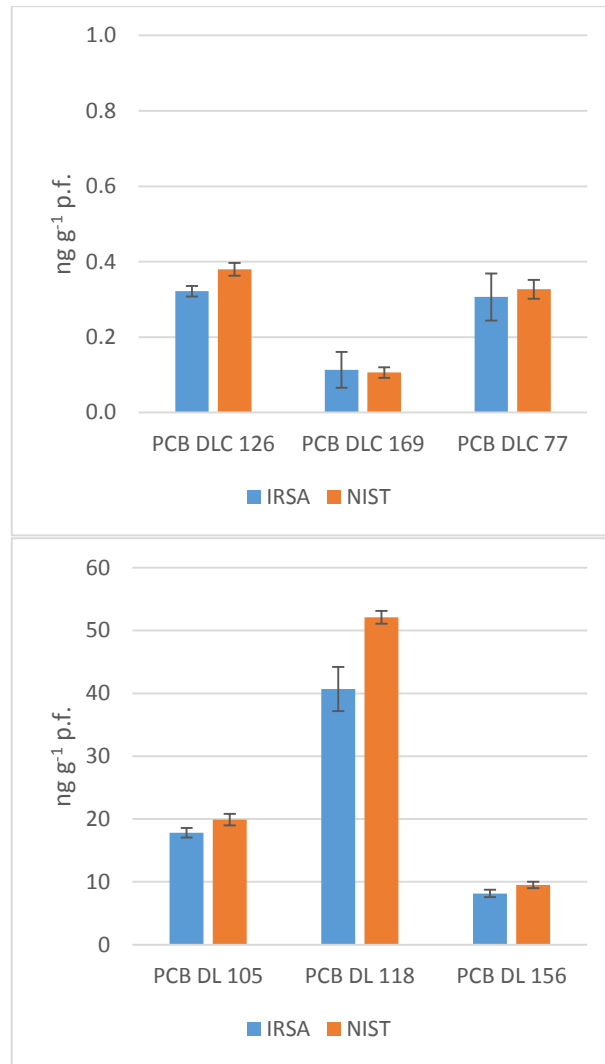


Fig. 4.3. Concentrazioni medie di PCB-dl ottenute dalle repliche confrontate con il valore di riferimento SRM NIST-1946, “*Lake Superior Fish Tissue*” in due scale verticali differenti per permetterne una miglior visualizzazione.

Per la validazione del metodo analitico e il controllo qualità dei risultati dei DDX e dei PBDE è stato utilizzato come materiale certificato il NIST-1947 “*Lake Michigan Fish Tissue*”, analizzandone un’aliquota (0,5 g) ogni 6 campioni insieme ad un bianco. I risultati sono mostrati nelle figure 4.4 e 4.5 ed evidenziano come i risultati rientrino nel range del $\pm 30\%$ rispetto al valore del materiale certificato.

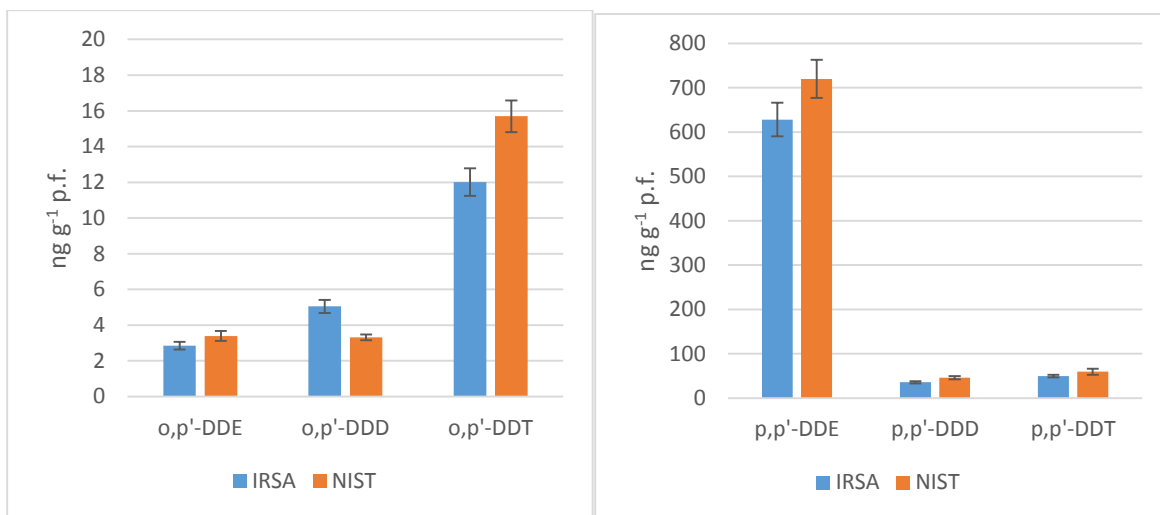


Fig. 4.4. Concentrazioni medie di DDX ottenute dalle repliche confrontate con il valore di riferimento SRM NIST-1947, "Lake Michigan Fish Tissue" in due scale verticali differenti per permetterne una miglior visualizzazione.

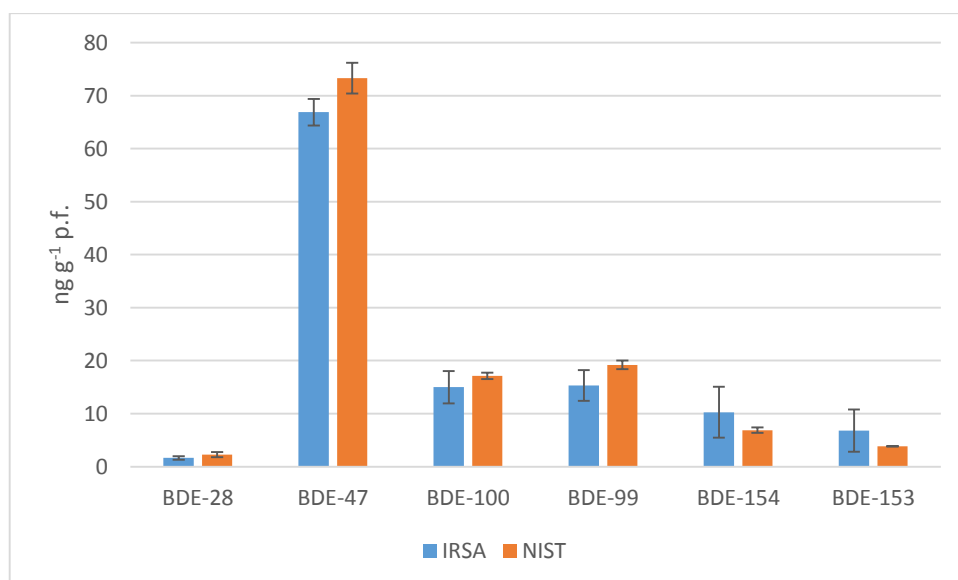


Fig. 4.5. Concentrazioni medie di PBDE ottenute dalle repliche confrontate con il valore di riferimento NIST-1947, "Lake Michigan Fish Tissue".

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 4.2.

Tab. 4.2. Percentuale lipidica su peso fresco nelle differenti specie ittiche del Lago Maggiore campionate nel corso del 2016.

	<i>Primavera</i>	<i>Estate</i>	<i>Autunno</i>	<i>Inverno</i>
<i>Agone Piccolo</i>	8,3	5,3	7,6	4,4
<i>Agone Grande</i>	7,0	5,0	6,5	5,5
<i>Coregone</i>	2,3	3,7	3,7	1,7
<i>Gardon</i>	0,9	1,0	2,0	0,7

Tra le tre specie considerate l'agone si conferma essere il pesce più ricco di lipidi con una media tra tutti i campioni considerati di $6,2 \pm 1,4\%$ di lipidi su peso fresco, seguito dal coregone ($2,9 \pm 1,0\%$ di lipidi su p.f.) e poi dal gardon ($1,2 \pm 0,6\%$ di lipidi su p.f.). Negli agoni le percentuali lipidiche sono simili a quelle dei precedenti campionamenti (CIPAIS, 2016) con valori inferiori durante i campionamenti invernale ed estivo, mentre nei coregoni le percentuali inferiori sono state misurate in inverno e primavera. I gardon, infine, hanno mostrato valori lipidici piuttosto ridotti con un valore minimo misurato in inverno.

Le concentrazioni totali di DDX nelle specie ittiche considerate sono mostrate nelle figure 4.6, 4.7 4.8 e 4.9. Nei grafici sono indicati prima le concentrazioni di DDX su agone grande e poi piccolo determinate sia su peso fresco che su base lipidica (linea rossa), successivamente seguono i grafici per coregone taglia piccola e gardon, sempre taglia piccola. In ogni colonna inoltre è mostrata il contributo dei vari isomeri e metaboliti.

La distribuzione media percentuale dei singoli isomeri e metaboliti nelle due specie di agoni e coregoni è risultata simile con una prevalenza di p,p'-DDD e p,p'-DDE; la presenza del composto parentale, p,p'-DDT, è invece molto ridotta, in quanto questo composto parentale viene biotrasformato dalle specie ittiche a p,p'-DDE. La presenza del p,p'-DDD fa invece supporre un adsorbimento dal particolato sospeso per lisciviazione dei suoli contaminati di Pieve Vergonte o la sua assunzione con la dieta.

La distribuzione media percentuale per il gardon sembra, invece, differente: oltre ai già citati composti p,p'-DDD e DDE compare in concentrazione significative anche l'o,p'-DDD. La spiegazione potrebbe essere ricercata nel diverso habitat che contraddistingue il coregone e agone, più pelagici, e il gardon, più litorale. La pesca del gardon condotta nella baia di Pallanza potrebbe aver favorito la bioconcentrazione dall'acqua del composto più idrosolubile, proprio il o,p'-DDD.

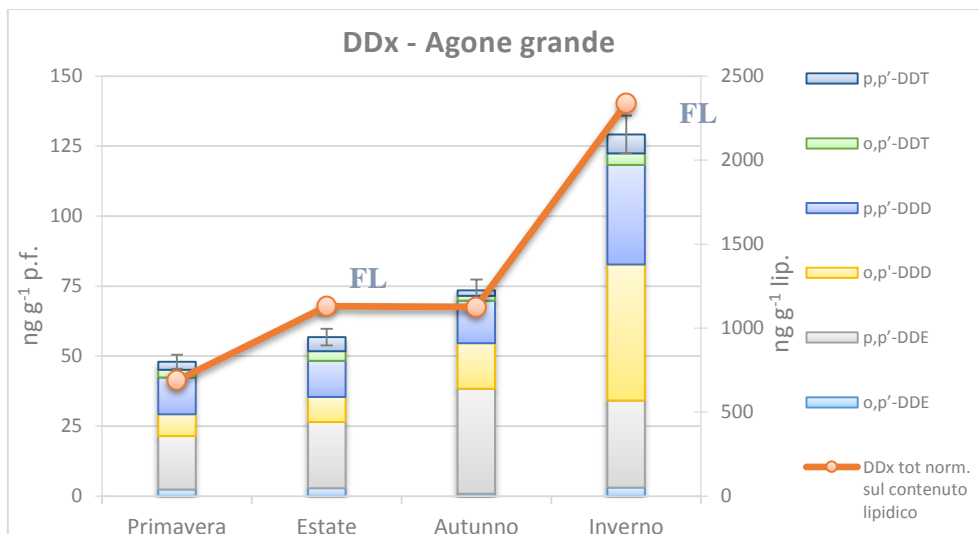


Fig. 4.6. Concentrazioni di DDx totali e singoli isomeri e metaboliti (ng g^{-1} p.f. e ng g^{-1} lip.) negli agoni grandi; FL = superamento della soglia di buona qualità per il biota (D.L. n.172/2015).

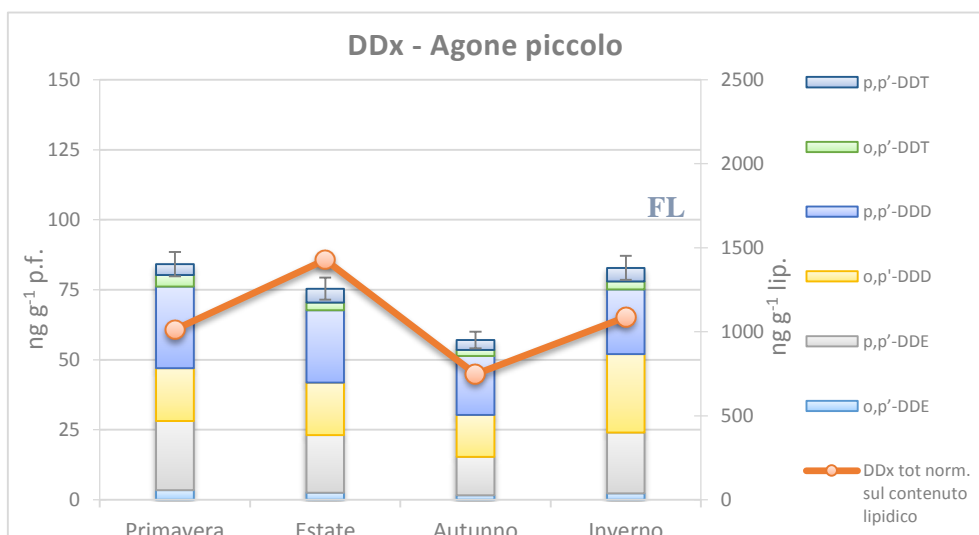


Fig. 4.7. Concentrazioni di DDx totali e singoli isomeri e metaboliti (ng g^{-1} p.f. e ng g^{-1} lip.) negli agoni piccoli; FL = superamento della soglia di buona qualità per il biota (D.L. n.172/2015).

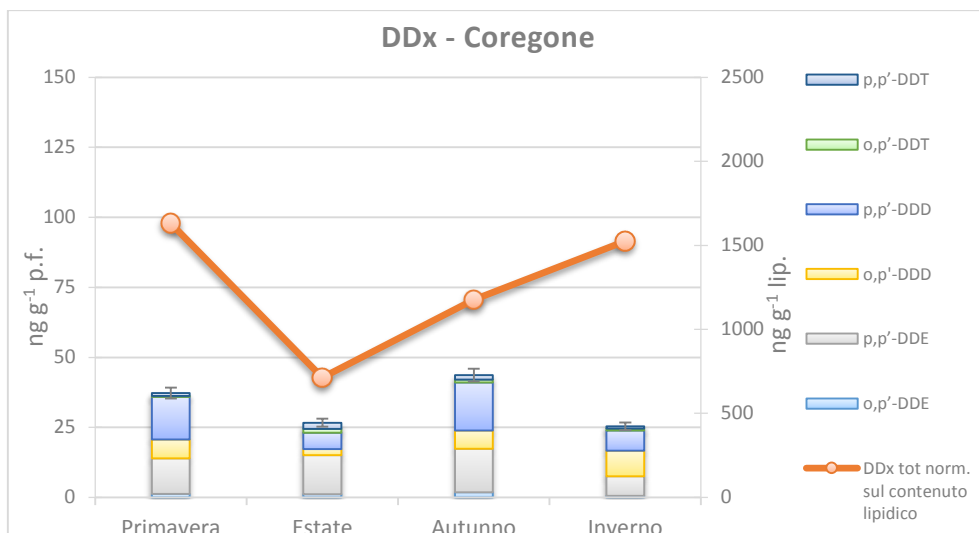


Fig. 4.8. Concentrazioni di DDx totali e singoli isomeri e metaboliti (ng g⁻¹ p.f. e ng g⁻¹ lip.) nei coregoni. FL = superamento della soglia di buona qualità per il biota (D.L. n.172/2015).

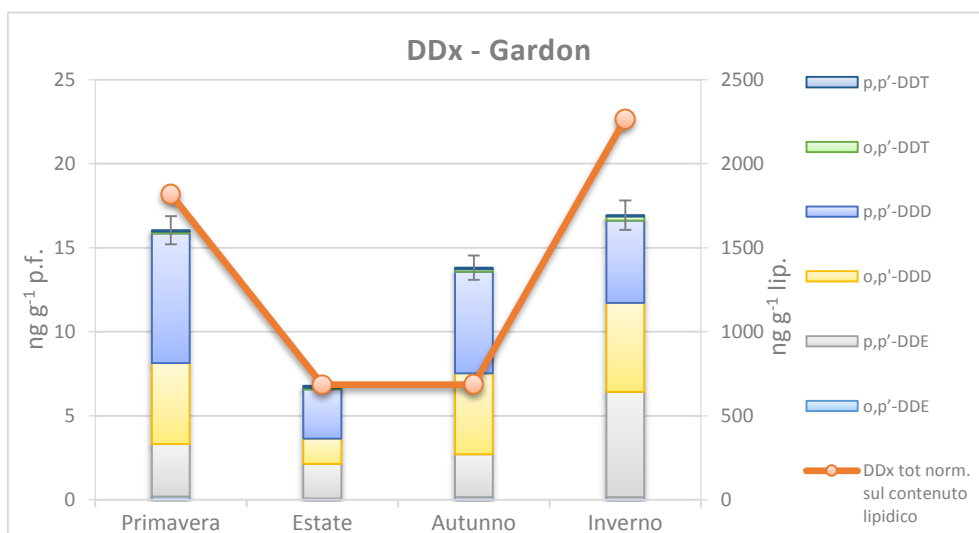


Fig. 4.9. Concentrazioni di DDx totali e singoli isomeri e metaboliti (ng g⁻¹ p.f. e ng g⁻¹ lip.) nel gardon. FL = superamento della soglia di buona qualità per il biota (D.L. n.172/2015).

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. Tale valore soglia è stato mutuato anche per valutare lo stato di buona qualità nei corpi idrici con particolare riferimento alla matrice biota (in particolare per i pesci, vedi D.L. n.172/2015). Nel caso della valutazione chimica sullo stato di buona qualità i valori misurati sono confrontati con i limiti previsti, considerata la variabilità osservata a partire dal materiale certificato CRM utilizzato.

Nel corso del 2016, tali valori sono stati superati due volte negli agoni grandi: in estate con una concentrazione di DDx totali pari a 56,81 ng g⁻¹ p.f. con una percentuale lipidica di 5,0% e in inverno con una concentrazione di DDx pari a 129,22 ng g⁻¹ p.f. con una percentuale lipidica del campione pari a 5,5%. Anche negli agoni piccoli campionati in inverno è stato superato il limite previsto dalla normativa italiana, è stata misurata infatti una concentrazione di DDx pari a 82,81 ng g⁻¹ p.f. in un campione di pesce con il 4,4% di lipidi. Per la significatività

dei superamenti osservati le concentrazioni vanno tuttavia valutate opportunamente: a livello ecologico rispetto alla variabilità ottenuta per il materiale certificato che per i vari composti del DDX è compresa da un minimo di 8% ad un massimo del 20% con una media del 11%.

Le anomale basse concentrazioni rilevate nell'autunno del 2015 negli agoni piccoli e grandi non si sono più ripresentate quest'anno e quindi possono essere considerate come anomalie, probabilmente analitiche (es. scambio campioni). Per quanto riguarda i coregoni e il gardon nessun campione supera gli standard di qualità ambientale.

Le concentrazioni di DDX nel corso del 2016 sono risultate in media maggiori nei tessuti degli agoni (77 e 75 ng g⁻¹ p.f. negli agoni grandi e piccoli rispettivamente), seguiti dai lavarelli (33 ng g⁻¹ p.f. nei coregoni) e infine dal gardon (13 ng g⁻¹ p.f.). Tali andamenti sono in linea con quelli rilevati negli ultimi tre anni.

Se si considerano i dati normalizzati sul contenuto lipidico, gli andamenti sono gli stessi di quelli osservati per le concentrazioni non normalizzate, evidenziando un sostanziale equilibrio tra lipidi e concentrazioni di DDX presenti nelle specie ittiche considerate. Inoltre le differenze tra specie ittiche si riducono drasticamente.

Confrontando i valori di contaminazione tra i due pool corrispondenti ad individui giovani e vecchi di agone, generalmente non si osservano differenze di contaminazione evidenti in base all'età degli individui.

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 4.10, 4.11 e 4.12 in cui sono state riportate le concentrazioni dei PCB determinate sia su peso fresco, che su base lipidica (linea rossa); inoltre vengono presentati che i singoli congeneri con il loro contributo al totale dei PCB.

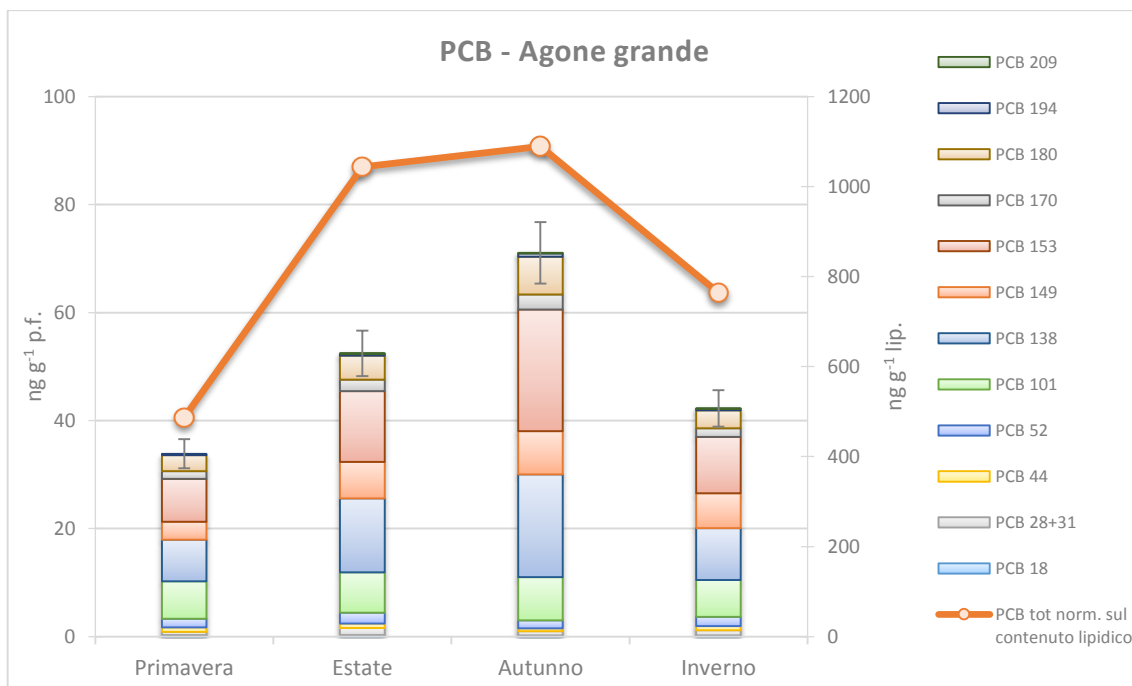


Fig. 4.10. Concentrazioni di PCB e dei relativi congeneri (ng g⁻¹ p.f. e ng g⁻¹ lip.) negli agoni grandi.

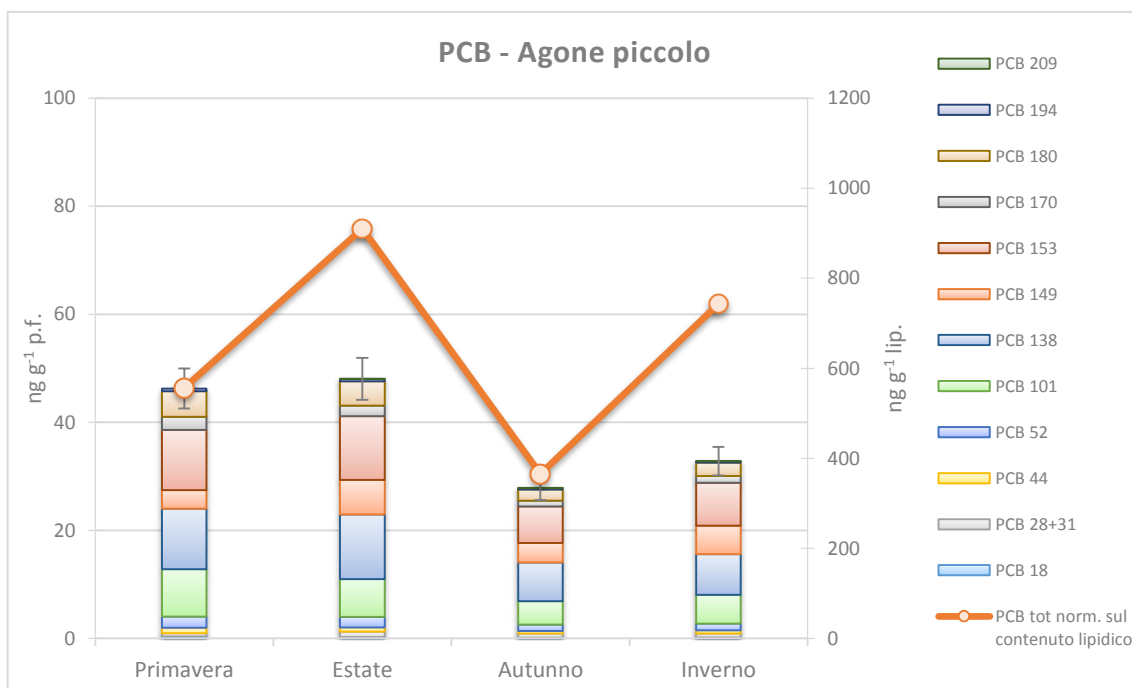


Fig. 4.11. Concentrazioni di PCB e dei relativi congeneri (ng g⁻¹ p.f. e ng g⁻¹ lip.) negli agoni piccoli.

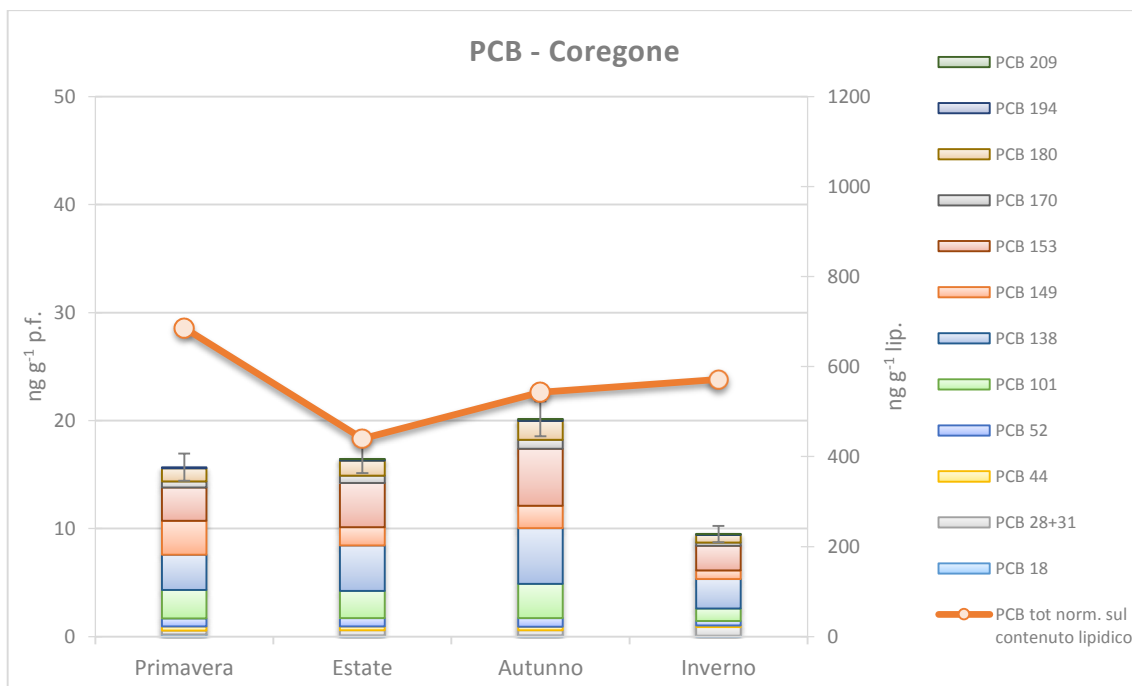


Fig. 4.12. Concentrazioni di PCB e dei relativi congeneri (ng g⁻¹ p.f. e ng g⁻¹ lip.) nei coregoni piccoli.

Anche per i PCB l'agone risulta il pesce più contaminato come già osservato negli anni precedenti (CIPAIS, 2014; 2015; 2016); in questa indagine si sono misurate concentrazioni medie di PCB totali pari a 50 ng g⁻¹ p.f. e 39 ng g⁻¹ p.f. rispettivamente per gli agoni grandi e gli agoni piccoli, mentre i campioni di coregone hanno concentrazioni medie pari a 16 ng g⁻¹ p.f.

Le differenze tra agoni giovani e agoni più anziani potrebbero essere imputabili al fatto che la dinamica di bioaccumulo dei PCB richiede tempi lunghi di esposizione e quindi gli individui più vecchi sono più contaminati come evidenziato anche da Volta per gli agoni del Lago Maggiore (Volta et al, 2009). Le concentrazioni misurate nel 2016 nelle specie ittiche risultano ridotte di un terzo rispetto a quelle del 2015, ma più in linea con i campionamenti dei ultimi tre anni (CIPAIS, 2014, 2015 e 2016).

Nessuna anomalia di concentrazione di PCB è stata osservata per gli agoni piccoli e grandi così come avvenuto nell'autunno 2015, e già osservato per i DDx. Nè si osservano andamenti stagionali evidenti.

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. I PCB-i rappresentano mediamente tra l'80% e l'83% del totale dei PCB da noi calcolato e quindi si confermano essere i principali congeneri presenti, con contributo percentuale medio molto simile tra i diversi organismi considerati; i congeneri più abbondanti sono risultati in tutte le specie e 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 e recepiti in Italia dal D.L. n.172/2015 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 rispettivamente. Le concentrazioni di BDE totali nelle specie ittiche considerate sono mostrate nelle figure 4.13, 4.14 e 4.15. Nei grafici sono state riportate le concentrazioni dei PBDE determinate sia su peso fresco per ciascun congenere, che su base lipidica (linea rossa).

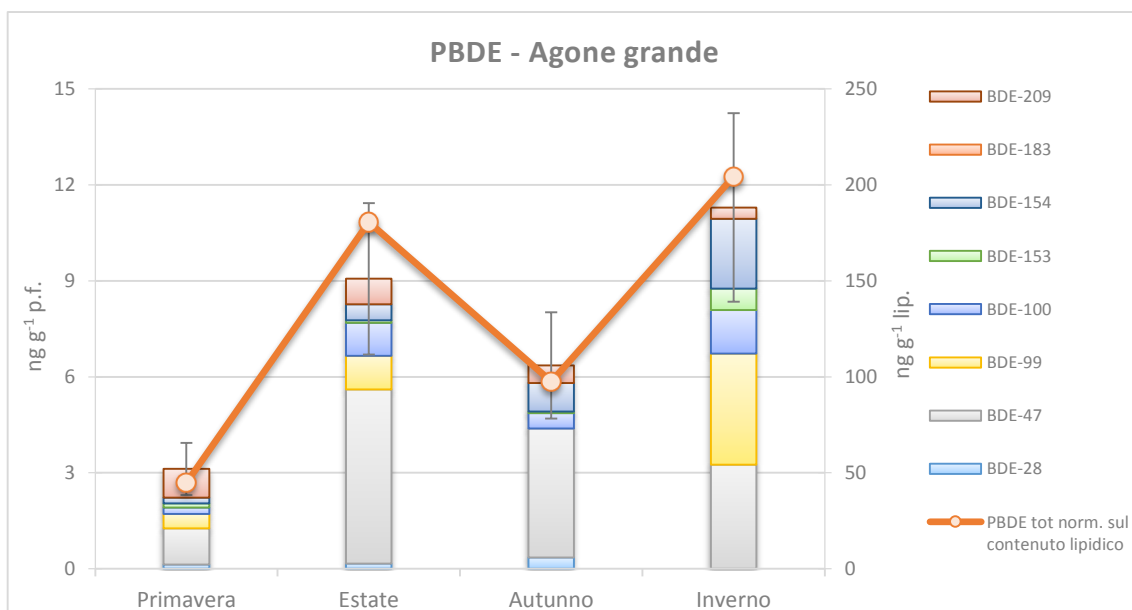


Fig. 4.13. Concentrazioni di PBDE e dei relativi congeneri (ng g⁻¹ p.f. e ng g⁻¹ lip.) negli agoni grandi.

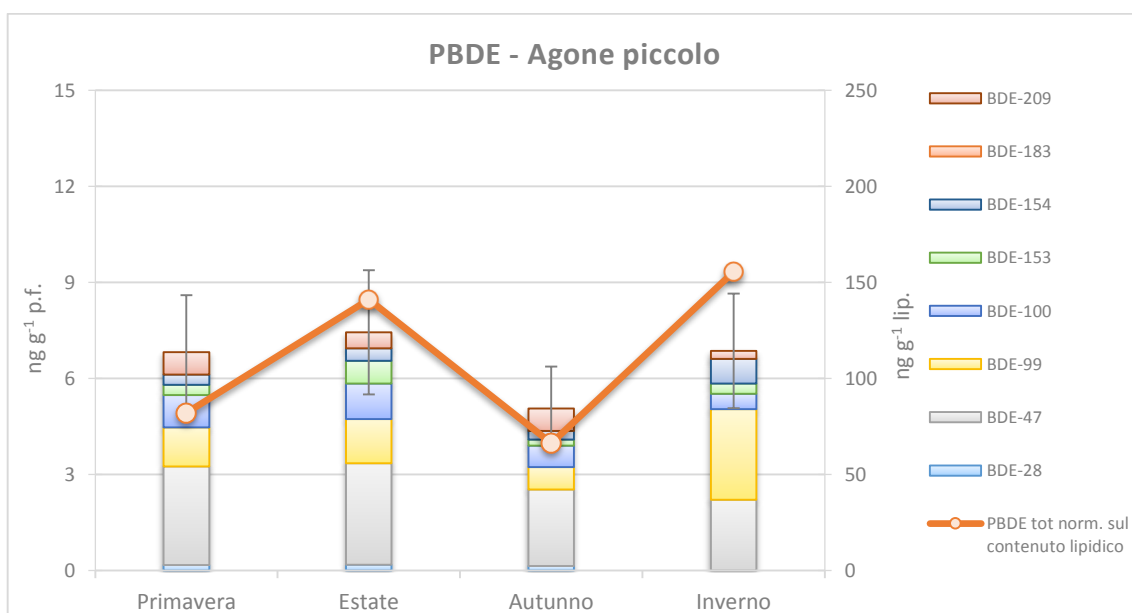


Fig. 4.14. Concentrazioni di PBDE e dei relativi congeneri (ng g⁻¹ p.f. e ng g⁻¹ lip.) negli agoni piccoli.

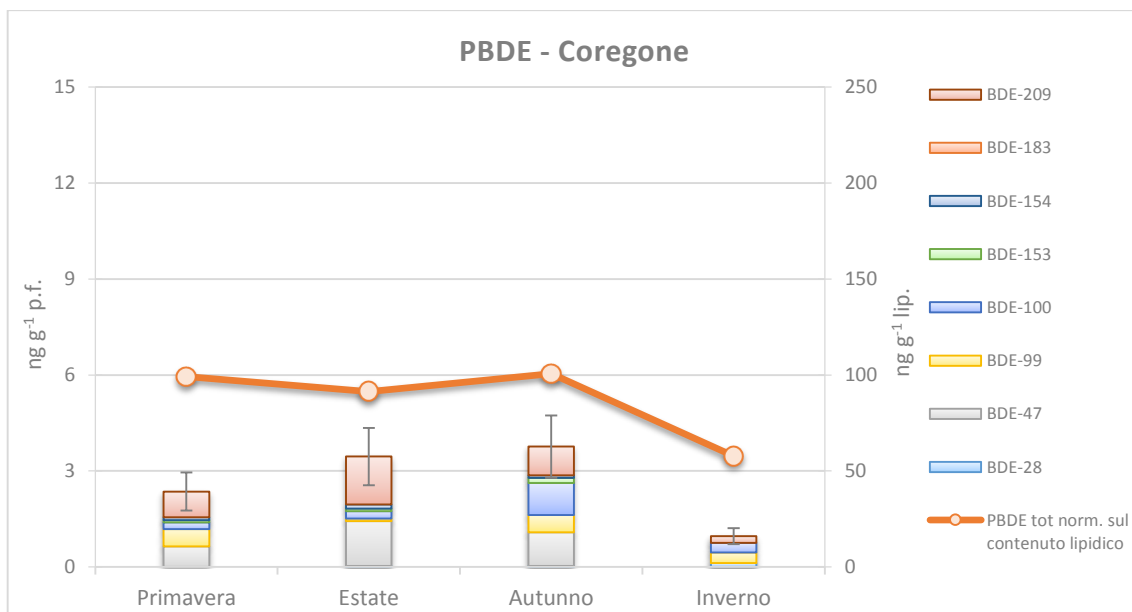


Fig. 4.15. Concentrazioni di PBDE e dei relativi congeneri (ng g⁻¹ p.f. e ng g⁻¹ lip.) nei coregoni.

Se si considerano le concentrazioni medie totali dei PBDE l'agone risulta sempre la specie più contaminata e l'individuo adulto risulta più contaminato di quello giovane, se si considera la contaminazione normalizzata sul contenuto lipidico. Gli andamenti di concentrazioni sono simili nelle due classi di età: i minimi in primavera ed autunno. I coregoni invece sono risultati i pesci meno contaminati e non si osservano per lo più differenze di concentrazione tra le varie stagioni.

In media si sono misurate concentrazioni di PBDE totali pari a 7,5 e 6,5 ng g⁻¹ p.f. rispettivamente per gli agoni grandi e gli agoni piccoli, mentre le concentrazioni medie per i coregoni sono risultate pari a 2,6 ng g⁻¹ p.f. per gli individui giovani, in linea con gli andamenti osservati negli anni precedenti 2013-2015 (CIP AIS 2014, 2015, 2016).

I principali congeneri si confermano essere i tetra- e i penta-BDE (mediamente BDE-47=40% e BDE-99=20%) in entrambe le specie e le classi di età considerate. Il BDE-183 è risultato praticamente assente, mentre il BDE-209 è presente in un range di concentrazioni variabile dal 3 al 33% del totale dei congeneri per agone grande e piccolo che salgono al 13-43% sul totale per il coregone. Queste concentrazioni di BDE-209 evidenziando la sua capacità di essere bioconcentrato nelle specie ittiche e di essere biomagnificato lungo la catena trofica. Nel 2013 è stata approvata la Direttiva 2013/39/UE, recepita in Italia dal D.L. n.172/2015, 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. Questo valore è da considerarsi molto restrittivo, in quanto calcolato sulla base del BDE più tossico (BDE-44). L'applicazione di questo standard di qualità 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.

Per quanto concerne l'HBCD, utilizzato per la produzione del polistirene espanso in edilizia (Regolamento UE 2016/293), le concentrazioni sono risultate molto ridotte (< 7 ng g⁻¹ p.f.) e rispettano la Direttiva 2013/39/UE sulla buona qualità idrica dei corpi idrici per il biota (167 ng g⁻¹ p.f., recepita in Italia con il D.Lgs. n. 172/2015). Le concentrazioni sono stabili a livello stagionale, un solo picco è stato osservato nell'autunno 2016 per l'agone grande; non sono possibili confronti con il passato, essendo questo il primo anno che viene analizzato (Fig. 4.16).

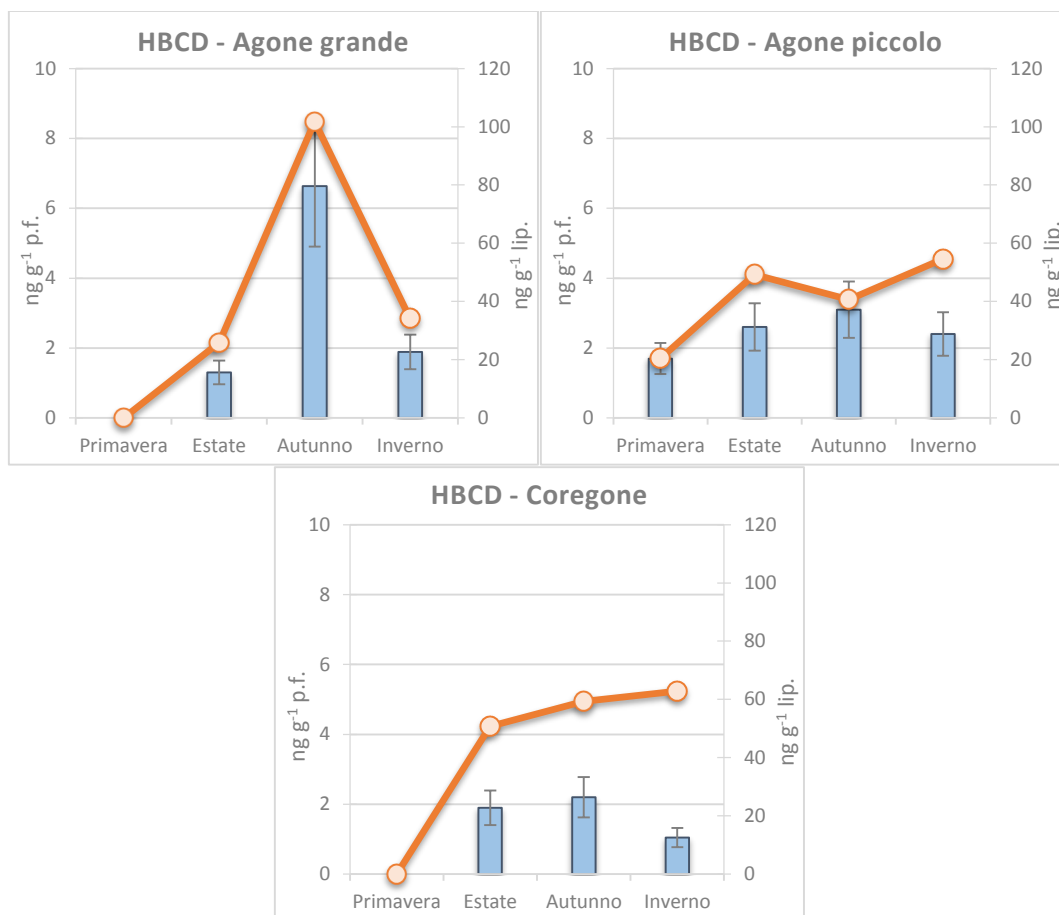


Fig. 4.16. Concentrazioni di HBCD (ng g⁻¹ p.f. e ng g⁻¹ lip.) nelle specie ittiche considerate.

Il DBDPE, utilizzato come possibile sostituto del BDE-2009, non è mai stato riscontrato nei campioni ittici (LOQ = 10 ng g⁻¹ p.f.), probabilmente a causa del suo scarso uso nel bacino imbrifero considerato.

Come già svolto per l'anno 2013-2015 anche nel 2016 è proseguita l'indagine volta alla determinazione della contaminazione da PCB *dioxin like* (PCB-dl) su agoni e coregoni del Lago Maggiore. L'attuale normativa (Direttiva 2013/39/UE, recepita in Italia dal D.L. n.172/2015) definisce a 6,5 pg TEQ g⁻¹ p.f. il valore limite per lo standard di qualità ambientale del biota. Si è già riportato un commento sulla struttura chimica, sulla tossicità dei PCB-dl e sul concetto di TEQ nel capitolo 3.2 (*Misura delle concentrazioni di inquinanti organici*) del rapporto 2013 (CIPAIS, 2014).

Nelle figure 4.17 e 4.18 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 2016. Il valore soglia di 6,5 pg TEQ g⁻¹ p.f. non è mai stato superato né negli agoni né nei coregoni, anche se il campione dell'autunno del 2016 di agone grande (5,2 pg TEQ g⁻¹ p.f.) si avvicina molto a tale limite. Va sottolineato, tuttavia, che il limite di 6,5 pg TEQ g⁻¹ p.f. è fissato, secondo la Direttiva, come somma dei PCB-dl più le diossine e i furani, quindi alla concentrazione dei PCB-dl andrebbe aggiunto il valore di diossine e furani che potrebbe portare ad un superamento della soglia prevista.

Le figure 4.17 e 4.18 rappresentano la somma di PCB-dl misurata in agoni e coregoni lavarelli durante l'anno 2016 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.

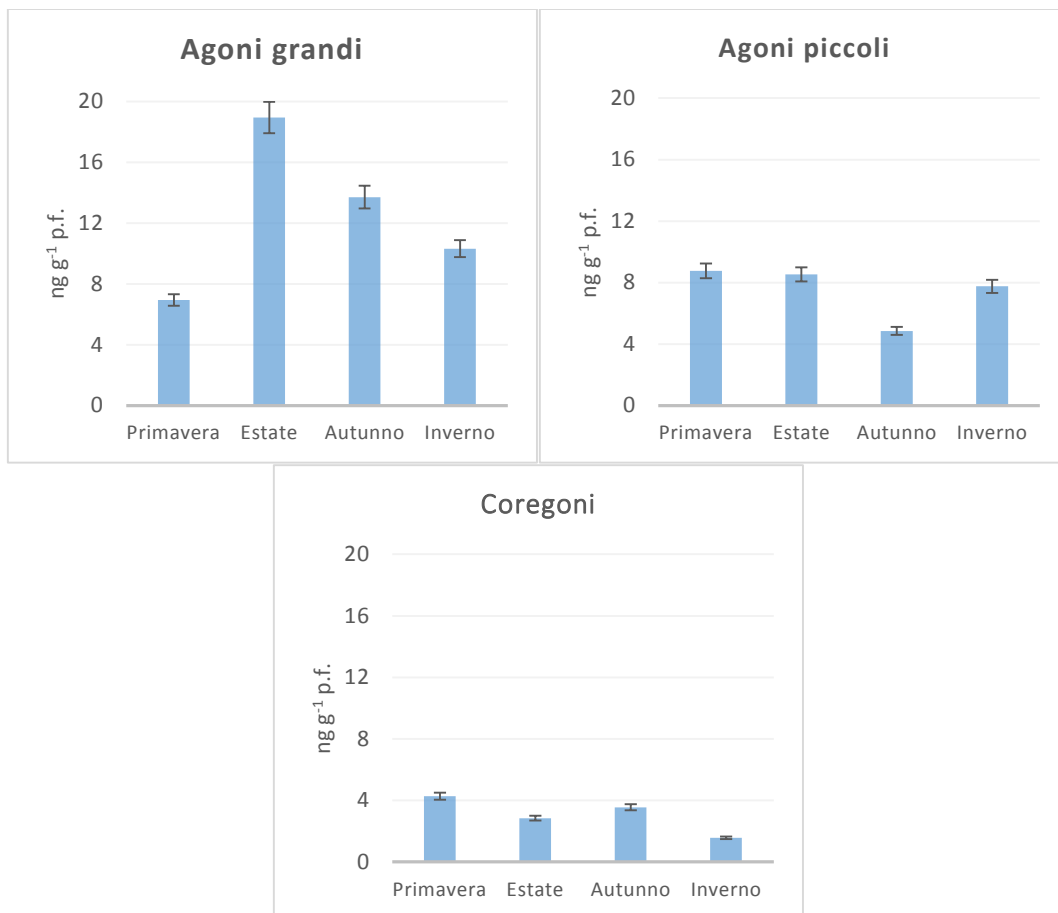


Fig. 4.17. Concentrazioni di PCB-dl totali (ng g⁻¹ p.f.) nelle specie ittiche considerate.

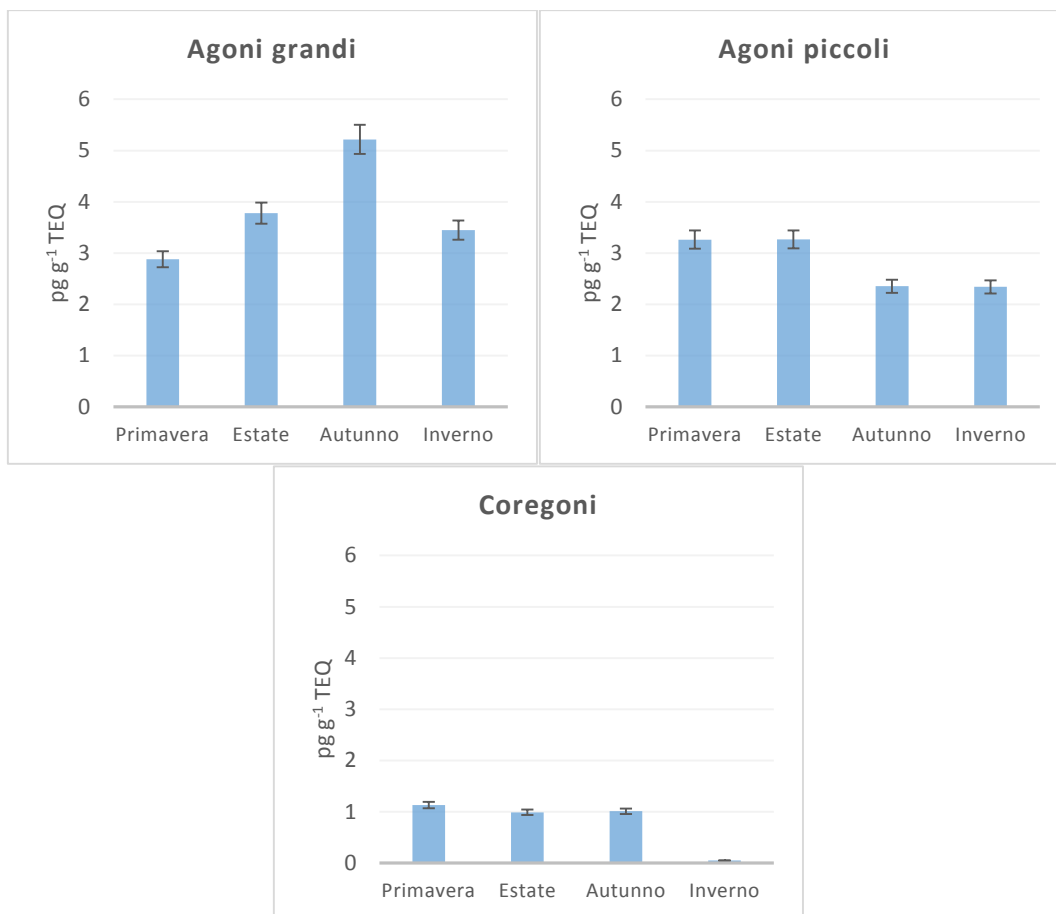


Fig. 4.18. Concentrazioni di PCB-dl TEQ Equiv. (pg g^{-1} p.f.) nei coregoni lavarelli piccoli e grandi.

Come si può osservare dai valori riportati dalle figure 16 e 17, 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, considerando la variabilità associata ai dati. Non è emerso, inoltre, un particolare andamento stagionale delle concentrazioni, i quattro campionamenti stagionali infatti hanno concentrazioni piuttosto simili, considerando la loro variabilità chimica.

Per evidenziare l'eventuale presenza di una correlazione statisticamente significativa tra le concentrazioni di PCB-dl e di PCB indicatori (esprese entrambe in ng g^{-1} p.f.), sono state confrontate le concentrazioni delle due serie di dati ottenute dalle analisi svolte nel 2015 nelle due specie considerate. I risultati sono mostrati in figura 4.19.

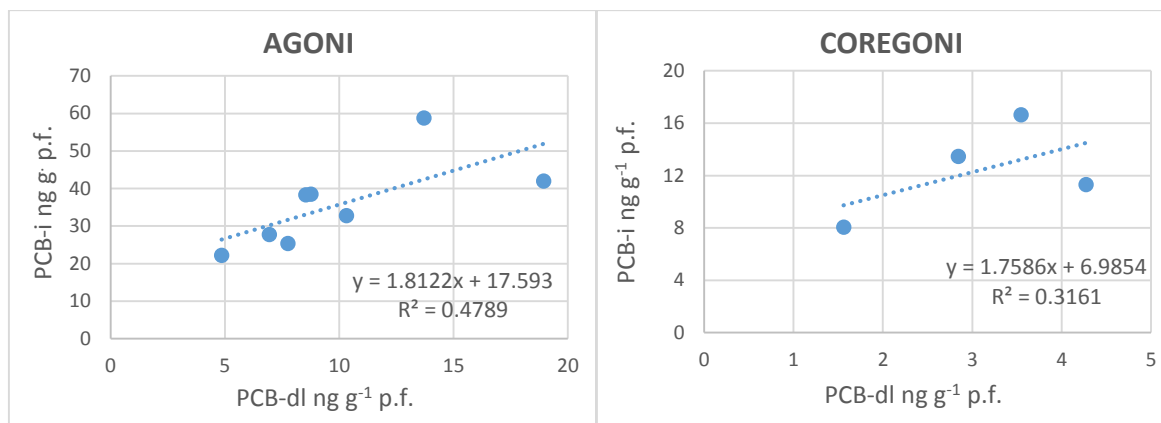


Fig. 4.19. Correlazione tra valori di concentrazioni di PCB-dl e PCB-i (ng g⁻¹ p.f.) in agoni e coregoni nel 2016.

Dalla correlazione condotta (Figura 18) non è emersa per agoni e coregoni una correlazione statisticamente significativa tra i due parametri, probabilmente per la scarsità dei dati considerati. Infatti, considerando l'insieme molto più numeroso dei dati raccolti tra il 2010 e il 2015, era stata trovata una correlazione statisticamente significativa tra le concentrazioni di PCB-dl e di PCB-i (esprese entrambe in ng g⁻¹ p.f.) in entrambe le specie (CIP AIS, 2016), indicando che la contaminazione da PCB-dl potrebbe relazionarsi alla presenza dei PCB-i.

4.3. Misura delle concentrazioni di mercurio totale

Laura Marziali, Lucia Valsecchi, Clara Zanini, CNR-IRSA, Brugherio (MB)

L'analisi del mercurio totale nei campioni ittici è stata condotta su tessuto muscolare liofilizzato e omogenizzato utilizzando lo strumento AMA254 (*Automated Mercury Analyzer*, FKV, Bergamo). L'accuratezza delle analisi è stata valutata analizzando il materiale certificato BCR278 (*Mussel tissue*, del *Bureau Communautaire de Référence*) per il quale si è ottenuto il valore medio ($n = 5$) di $0,220 \pm 0,001 \text{ mg kg}^{-1}$, con un recupero del 110% rispetto al valore certificato. Ogni campione è stato analizzato in triplo e il dato è stato considerato accettabile se il coefficiente di variazione percentuale (deviazione standard/valore medio; C.V.%) è risultato $\leq 5\%$.

Le concentrazioni di mercurio risultano comprese tra 0,037 e 0,275 mg Hg kg^{-1} p.f. riscontrate rispettivamente nei coregoni autunnali e negli agoni grandi autunnali (Fig. 4.20).

I valori più elevati sono stati riscontrati per gli agoni. In generale, gli individui di taglia grande presentano concentrazioni lievemente più elevate rispetto agli individui piccoli, ad eccezione del valore autunnale che risulta significativamente più elevato.

I coregoni mostrano concentrazioni inferiori rispetto agli agoni, più elevate nel periodo primaverile rispetto alle altre stagioni. Valori paragonabili sono stati ottenuti per i gardon, per i quali si evidenzia un valore più elevato in inverno.

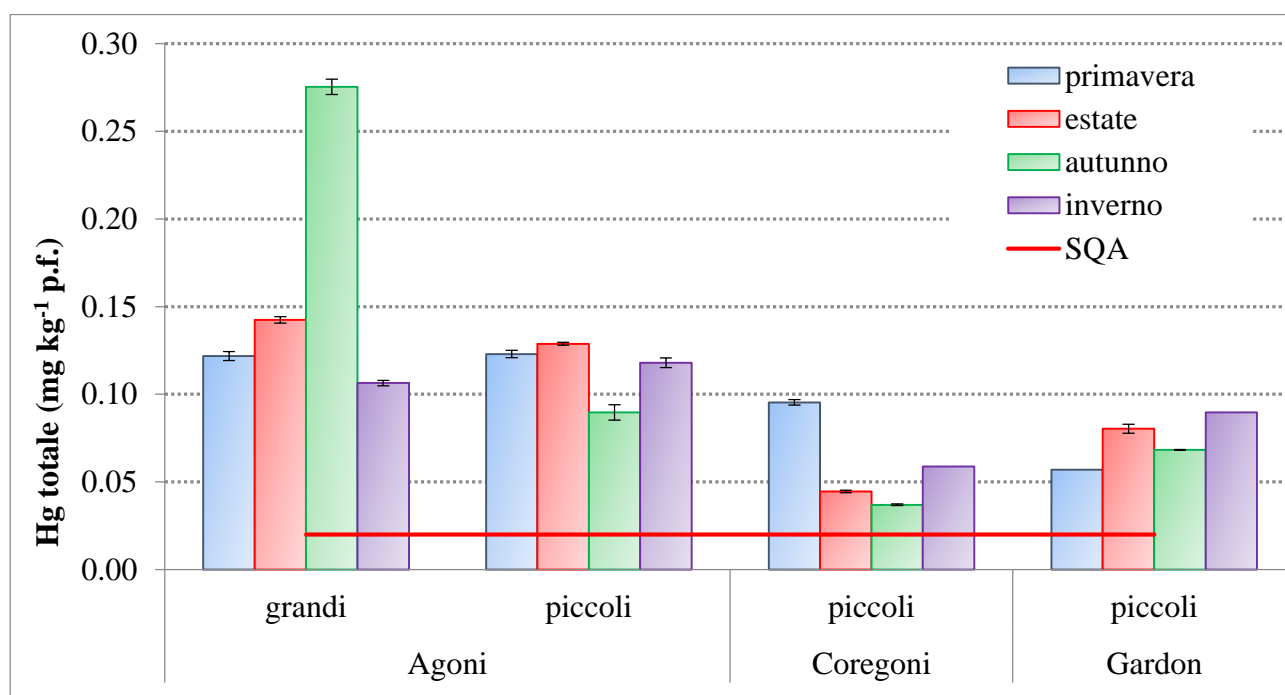


Fig. 4.20. Concentrazioni medie di mercurio nelle tre specie ittiche del Lago Maggiore nelle quattro campagne. I risultati sono espressi in mg Hg kg^{-1} di peso fresco. Le barre di errore rappresentano ± 1 deviazione standard. La linea rossa rappresenta lo Standard di Qualità Ambientale (SQA) per il biota secondo la normativa europea e italiana, pari a $0,02 \text{ mg Hg kg}^{-1}$ p.f.

Confermando le precedenti analisi (CIP AIS, 2016), tutte le concentrazioni risultano superiori allo Standard di Qualità Ambientale (SQA) per il biota previsto in Europa dalla Direttiva 2013/39/UE e in Italia dal D.Lgs. 172/2015 e pari a $0,02 \text{ mg Hg kg}^{-1} \text{ p.f.}$ Questo limite prende in considerazione la protezione dei predatori terminali delle catene alimentari dai rischi di avvelenamento secondario, a fronte della capacità del mercurio di biomagnificare.

5. INDAGINI SUL FIUME TOCE: SEDIMENTI E BIOACCUMULO

Laura Marziali, Lucia Valsecchi, Clara Zanini, Claudio Roscioli, Stefano Novati, Valentina Lazzaroni, Licia Guzzella, CNR-IRSA, Brugherio (MB)

Campionamento dei sedimenti

Data la rilevanza del Fiume Toce nel veicolare al Lago Maggiore contaminanti tra cui, in particolare, il DDT e i suoi metaboliti e il 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 utilizzati alcuni siti, già individuati nel 2013, lungo il tratto terminale del Fiume Toce, compreso tra Domodossola e la foce del Fiume, a distanza crescente dal sito industriale. Le aree selezionate corrispondono a tratti del fiume in cui è massima la sedimentazione e dove si accumula il materiale più fine e ricco di inquinanti.

Sono state scelte cinque stazioni di campionamento circa equidistanti tra loro, le stesse in cui è stato campionato il benthos nativo nell'ambito del precedente programma CIP AIS (CIP AIS, 2015; 2016). In particolare, Domo e Prata si trovano a monte del sito industriale di Pieve Vergonte, sorgente della contaminazione, mentre le altre tre (Bosco Tenso, Premosello, Ornavasso) a valle (Fig. 5.1). La stazione di Domo è stata considerata come controllo negativo, in quanto le precedenti indagini CIP AIS (CIP AIS, 2015) avevano evidenziato che è esente dalla contaminazione da mercurio e DDx. Nella tabella seguente (Tab. 5.1) sono riportate le coordinate geografiche e la distanza delle stazioni di campionamento dal sito industriale di Pieve Vergonte.



Fig. 5.1. Stazioni di campionamento lungo il Fiume Toce (in rosso). In blu è indicato l'insediamento produttivo di Pieve Vergonte.

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

Descrizione stazione	Coordinate geografiche sistema cartografico UTM32 Nord, Datum WGS84		Distanza dalla fonte di inquinamento (km)
Domo	5100276,03	444075,93	-8,9
Prata	5098012,01	444370,99	-3,4
Bosco Tenso	5093412,06	447825,34	3,7
Premosello	5092796,91	452230,66	8,7
Ornavasso	5091494,92	454982,83	13,1

Misura delle concentrazioni di DDx nei sedimenti

Il trattamento del sedimento è stato identico a quello riportato nel capitolo 6.

I risultati delle analisi del sedimento fine del Fiume Toce per i DDx sono riportate in figura 5.2; sono rappresentate le concentrazioni totali e i contributi dei singoli composti del DDx ottenuti per i campioni di aprile ed ottobre nelle stazioni considerate. A sinistra sono rappresentate le concentrazioni in ng g^{-1} p.s. e nel grafico a destra le concentrazioni normalizzate sul contenuto di carbonio organico del sedimento.

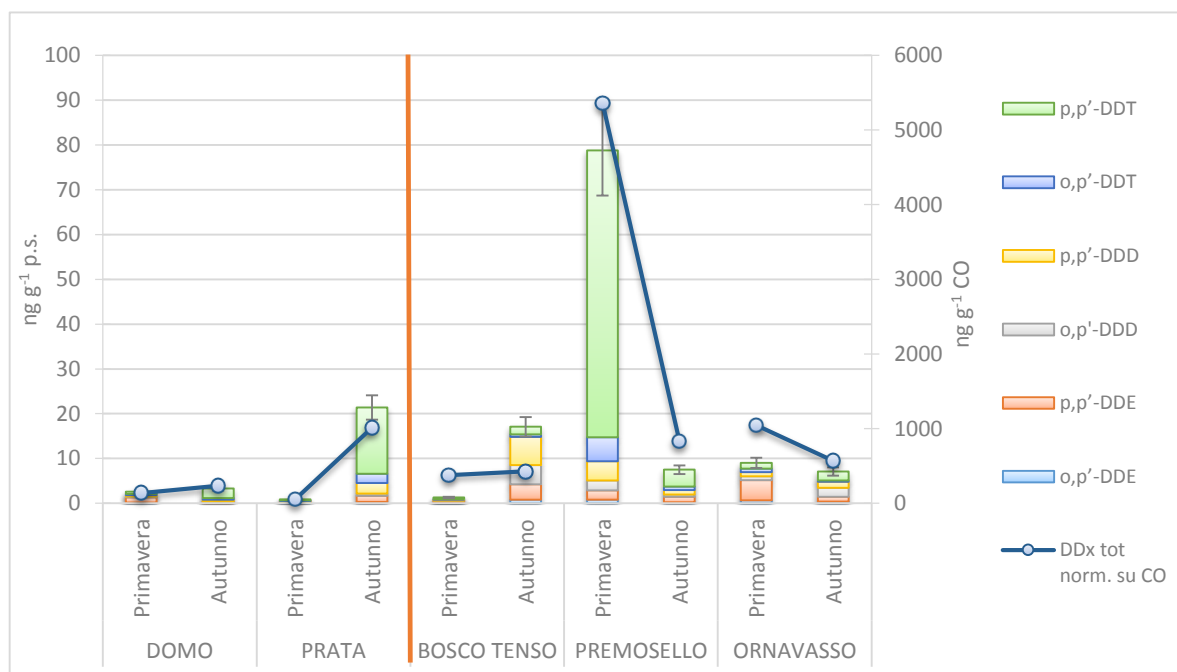


Fig. 5.2 - Concentrazioni di DDx nei sedimenti delle stazioni del Fiume Toce considerate ad aprile ed ottobre 2016 (esprese in ng g^{-1} p.s. e in ng g^{-1} CO). La linea rossa separa le stazioni a monte da quelle a valle del sito produttivo.

La stazione di Domo posta a circa 9 km a monte del sito industriale di Pieve Vergonte, è quella caratterizzata dalle concentrazioni più basse di DDx ($2,60\text{-}3,28 \text{ ng g}^{-1}$ p.s.) e

rappresenta un sito di riferimento non contaminato per il Fiume Toce. La stazione a monte di Prata a soli 3,4 km dal sito è risultata parzialmente contaminata soprattutto in ottobre. La sua contaminazione è associata principalmente alla presenza di p,p'-DDT (70% del totale) ed è probabilmente associata alla dispersione in aria e successiva ricaduta di particolato contaminato presente in tutta l'area.

La prima stazione di valle, Bosco Tenso, è risultata molto simile per livelli di contaminazione a quella di Prata con maggiori concentrazioni ad ottobre; il profilo dei DDX tuttavia cambia e prevalgono i metaboliti o,p' e p,p'-DDD, presenti nei suoli del sito industriale di Pieve Vergonte.

La concentrazione massima si osserva a Premosello ad aprile con 78,95 ng g⁻¹ p.s. e l'82 % di p,p'-DDT; questa stazione rappresenta quindi un area di accumulo di sedimenti contaminati derivati dal dilavamenti dei suoli contaminati dell'area industriale. Situazione simile a Bosco Tenso si osserva per la stazione di Ornavasso.

I valori di DDX elevati in aprile sono in netto accordo con il campionamento dello stesso mese alla foce del Toce (51,80 ng g⁻¹ p.s. di cui 37% p,p'-DDT).

I dati normalizzati sul contenuto organico dei sedimenti (Fig. 2) non modificano l'andamento, ma evidenziano ancora più chiaramente le differenze tra stazioni a monte e quelle a valle dello stabilimento e in particolare il picco a Premosello nell'aprile 2016.

Misura delle concentrazioni di mercurio nei sedimenti

L'indagine ha riguardato gli stessi campioni utilizzati per l'analisi dei contaminanti organici.

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 BCR-320R *Channel sediment* dell'*Institute for Reference Materials and Measurements, Joint Research Centre, European Commission* il cui recupero medio è stato del 105%. I campioni sono stati analizzati in triplo, ottenendo coefficienti di variazione $\leq 5\%$. I risultati sono riportati nel grafico 5.3.

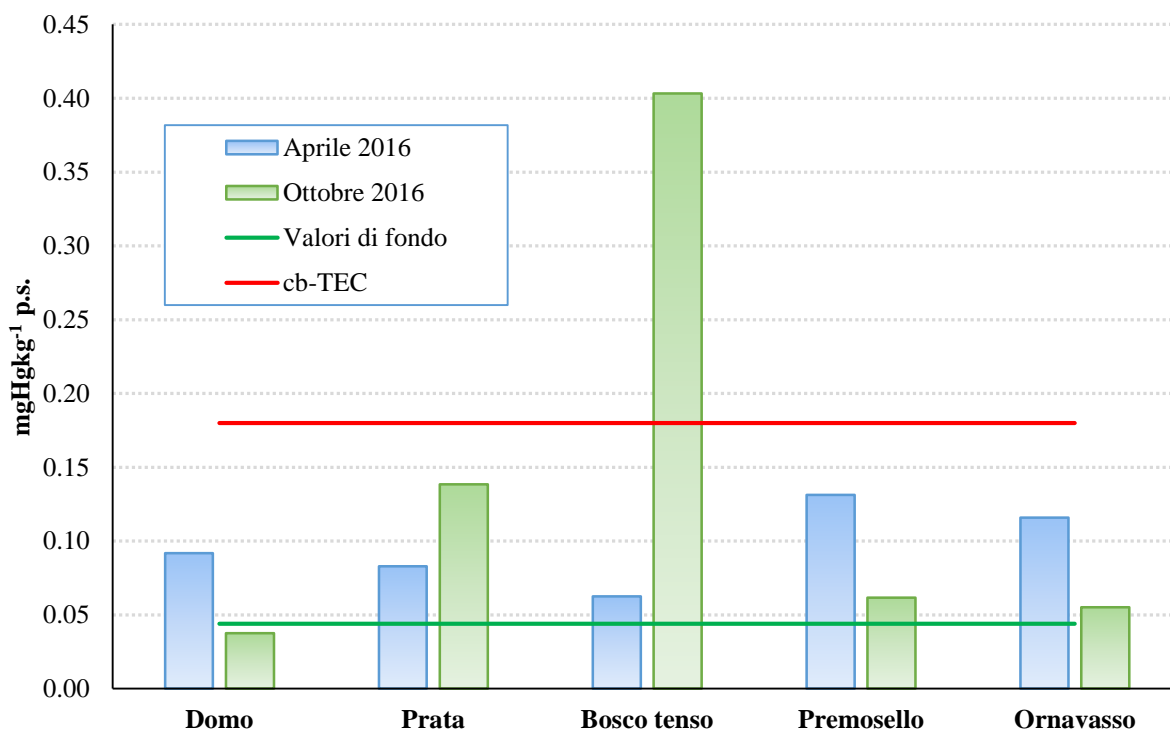


Fig. 5.3 - Concentrazioni di Hg nei sedimenti delle varie stazioni del Fiume Toce ad aprile ed ottobre 2016. Le stazioni sono ordinate da monte verso valle. La linea rossa rappresenta il valore di cb-TEC (*consensus based-Threshold Effect Concentration*, MacDonald et al., 2000), pari a 0,18 mg Hg kg⁻¹ 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.

Campionamento del macrobenthos indigeno del Fiume Toce

Il campionamento degli organismi bentonici è stato effettuato in aprile e ottobre 2016 in 5 stazioni del Toce (Domo, Prata, Bosco Tenso, Premosello e Ornavasso) mediante un metodo di tipo qualitativo finalizzato a raccogliere biomassa sufficiente all'analisi chimica degli organismi. I prelievi sono stati effettuati in aree deposizionali mediante retini immanicati deposizionali (le stesse in cui è stato prelevato il sedimento). Gli organismi raccolti sono stati smistati nei principali taxa (mediante indagine visiva) direttamente in campo e lasciati poi spurgare per 6 ore in acqua di fiume. I taxa considerati sono: Efemerotteri Baetidae e Heptageniidae, Ditteri (Tipulidae, Tabanidae e Limoniidae) e Crostacei Gammaridae, già descritti in CIP AIS (2015). I campioni sono stati successivamente liofilizzati e omogeneizzati mediante micromulino a biglie.

Analisi del bioaccumulo di DDx negli organismi bentonici nativi

Dopo la liofilizzazione e l'omogeneizzazione, 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 4 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-1947 tessuto liofilizzato

La figura 5.4 mostra le concentrazioni totali di DDx e i contributi dei singoli composti per le stazioni del Toce, in entrambi i campionamenti e ordinate secondo un gradiente monte-valle. Le concentrazioni degli inquinanti analizzati aumentano significativamente da monte a

valle di un fattore da due a diciotto volte e le differenze sono significative. I taxa che accumulano maggiormente sono i Gammaridi e i Ditteri che raggiungono concentrazioni pari a 250-300 ng g⁻¹ p.s.. Una minor capacità di bioaccumulo, a parità di massa considerata, è stata osservata in Heptagenidi e soprattutto Baetidi.

La distribuzione percentuale media dei vari composti e metaboliti del DDT è piuttosto simile nelle stazioni a valle e a monte del sito industriale; si è osservata, in entrambi i casi, una netta prevalenza del p,p'-DDE (54-72% del totale) rispetto agli altri composti del DDx per tutti i taxa considerati, come avviene principalmente in tutte le 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 la maggiore stabilità temporale e tempi di accumulo più veloci nel tessuto lipidico.

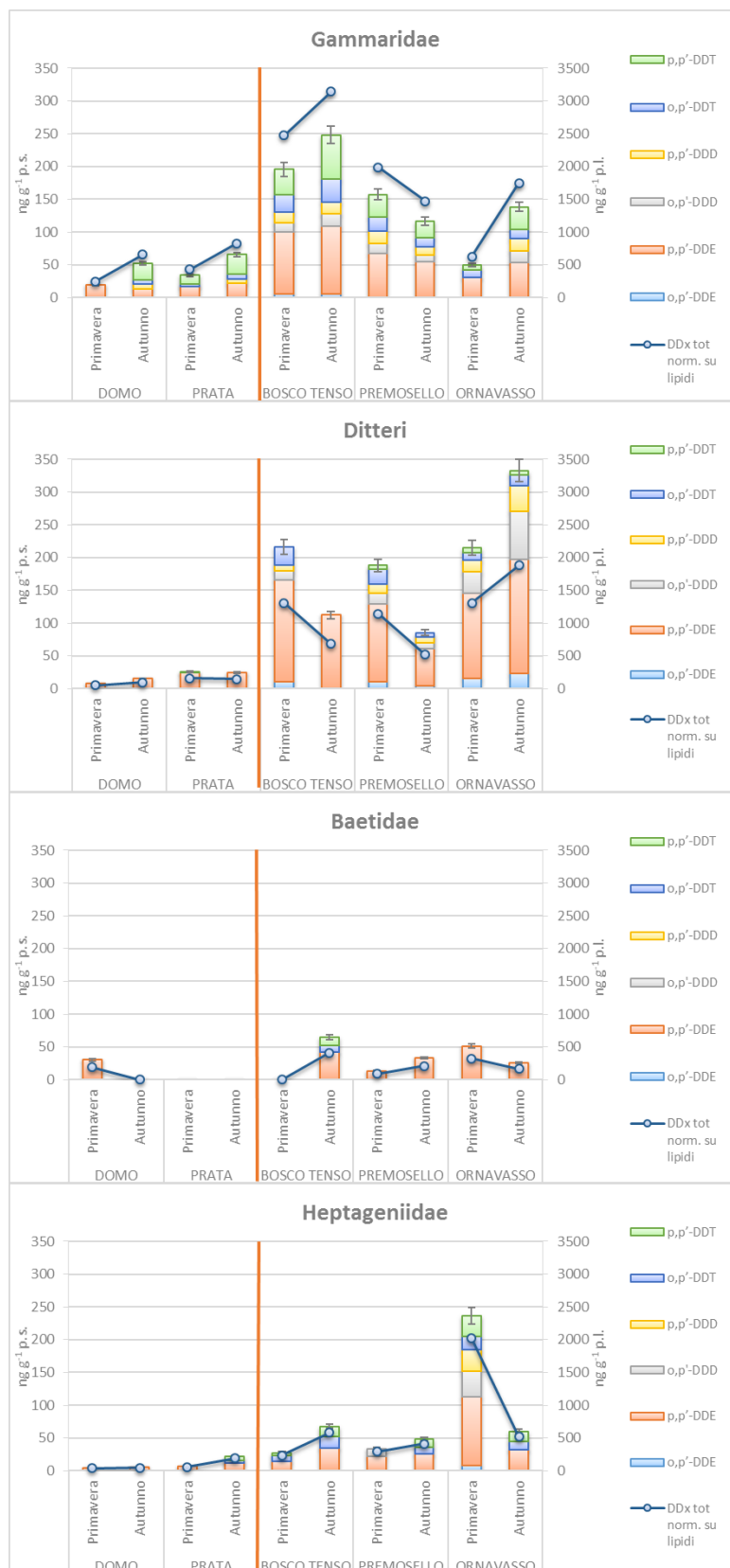


Fig. 5.4 – Concentrazioni di DDTx (ng g^{-1} p.s.) nei diversi taxa di macrobenthos, raccolti nelle cinque stazioni del Fiume Toce considerate, ad aprile ed ottobre 2016 (i Baetidi sono stati rilevati solo in alcuni campionamenti e stazioni). La linea rossa separa le stazioni di monte con le altre situate a valle del sito produttivo. L'asterisco indica la mancanza di dati a causa della poca biomassa disponibile.

La normalizzazione su fase lipidica mostra lo stesso andamento dei dati non normalizzati in quanto è stato utilizzato un campione medio dei 5 siti per taxa per l'analisi dei lipidi, essendo molto ridotto il materiale a disposizione. Le differenze tra taxa confermano che Gammaridi e Ditteri sono gli organismi più contaminati da DDx, ma i Gammaridi in ogni caso più contaminati quando le concentrazioni sono normalizzate sui lipidi, probabilmente perchè la cuticola esterna in chitina facilita l'adsorbimento del DDx e quindi dispongono di un ulteriore contributo espositivo rispetto agli altri organismi considerati.

È 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 del fenomeno del bioaccumulo. Gli organismi che bioaccumulano possono essere, quindi, utilizzati come indicatori della contaminazione ambientale (Gobas et al., 2000). I contaminanti organici organoclorurati come DDT, 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.

A partire dai risultati delle analisi dei campioni di macrobenthos e di sedimenti, prelevati nelle stesse stazioni, 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 (omologhi e metaboliti) calcolati nelle stazioni del Fiume Toce considerate sono riportati in Tabella 2 suddivisi per taxa. Va sottolineato, tuttavia, che il campionamento dei sedimenti è stato condotto raccogliendo diversi subcampioni nelle zone di sedimentazione, 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 è potuto osservare valori di bioaccumulo molto elevati (>10) nei taxa Gammaridi e Ditteri, soprattutto nella stazione di Prata e Bosco Tenso per p,p'-DDE e p,p'-DDT, mentre sono risultati inferiori a 10 in Heptagenidi e Baetidi ($BSAF < 5$), in buon accordo con quanto riportato per le concentrazioni misurate in questi organismi. Per quanto riguarda i diversi metaboliti, o,p'- e p,p'- DDD e DDE, il loro elevato valore di BSAF potrebbe anche essere legato alla trasformazione biologica del DDT in DDE o DDD che modifica quindi l'originale *fingerprint* dei sedimenti. Significativi alcuni valori di bioaccumulo ($BSAF > 10$) del composto parentale (p,p'- e o,p'-DDT) che dimostrano comunque l'elevata biodisponibilità di questi composti per il bioaccumulo dai sedimenti.

Tab. 5.2 – Valori di BSAF calcolati per i taxa campionati per i DDx (- = non quantificabile; ND = campione non disponibile per le analisi).

		GAMMARIDAE					
		o,p'-DDE	p,p'-DDE	o,p'-DDD	p,p'-DDD	o,p'-DDT	p,p'-DDT
DOMO	Primavera	-	5,7	-	-	-	-
	Autunno	-	8,4	-	2,9	3,1	2,1
PRATA	Primavera	-	12,9	-	-	10,8	10,8
	Autunno	-	4,4	-	0,6	1,0	0,5
BOSCO TENSO	Primavera	1,49	9,6	10,5	3,5	11,0	4,8
	Autunno	3,65	15,1	2,2	1,5	30,0	19,8
PREMOSELLO	Primavera	-	5,9	1,2	0,8	0,7	0,1
	Autunno	-	5,2	2,4	1,4	2,0	0,8
ORNAVASSO	Primavera	-	0,7	-	-	1,7	0,6
	Autunno	-	7,9	1,4	2,2	8,1	2,7
		DITTERI					
		o,p'-DDE	p,p'-DDE	o,p'-DDD	p,p'-DDD	o,p'-DDT	p,p'-DDT
DOMO	Primavera	-	1,2	-	-	-	-
	Autunno	-	4,6	-	-	-	-
PRATA	Primavera	-	8,8	-	-	-	0,8
	Autunno	-	2,3	-	-	-	-
BOSCO TENSO	Primavera	1,4	7,6	4,8	1,0	5,4	-
	Autunno	-	7,9	-	-	-	-
PREMOSELLO	Primavera	1,1	5,0	0,7	0,3	0,4	0,0
	Autunno	0,9	2,6	1,0	0,4	0,5	-
ORNAVASSO	Primavera	1,2	1,5	2,1	1,0	0,8	0,3
	Autunno	4,2	12,3	2,8	2,2	4,5	0,3
		BAETIDAE					
		o,p'-DDE	p,p'-DDE	o,p'-DDD	p,p'-DDD	o,p'-DDT	p,p'-DDT
DOMO	Primavera	-	4,4	-	-	-	-
	Autunno	-	-	-	-	-	-
PRATA	Primavera	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Autunno	-	-	-	-	-	-
BOSCO TENSO	Primavera	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	Autunno	-	3,1	-	-	4,1	1,9
PREMOSELLO	Primavera	-	0,6	-	-	-	-
	Autunno	-	1,6	-	-	-	-
ORNAVASSO	Primavera	-	0,6	-	-	-	-
	Autunno	-	1,9	-	-	-	-
		HEPTAGENIIDAE					
		o,p'-DDE	p,p'-DDE	o,p'-DDD	p,p'-DDD	o,p'-DDT	p,p'-DDT
DOMO	Primavera	-	0,8	-	-	-	-
	Autunno	-	2,3	-	-	-	-
PRATA	Primavera	-	3,6	-	-	-	-
	Autunno	-	1,5	-	-	0,4	0,1
BOSCO TENSO	Primavera	-	1,0	-	-	2,4	0,4
	Autunno	-	3,4	-	-	10,1	3,2
PREMOSELLO	Primavera	-	1,3	0,7	-	-	-
	Autunno	-	1,6	-	-	1,1	0,3
ORNAVASSO	Primavera	0,9	1,7	3,4	2,7	2,0	1,8
	Autunno	-	3,2	-	-	5,0	0,8

Misura delle concentrazioni di elementi in traccia (Hg) negli organismi

L'analisi del mercurio totale è stata condotta mediante analizzatore AMA254 (*Automated Mercury Analyzer*, FKV, Bergamo). Non è stato possibile eseguire l'analisi dei Baetidae campionati ad aprile nella stazione di Bosco Tenso per l'esigua quantità di campione. L'accuratezza delle analisi è stata verificata utilizzando come materiale certificato il BCR278 *Mussel tissue*, del *Bureau Communautaire de Référence*, per il quale si è ottenuto un recupero del 114% rispetto al valore certificato.

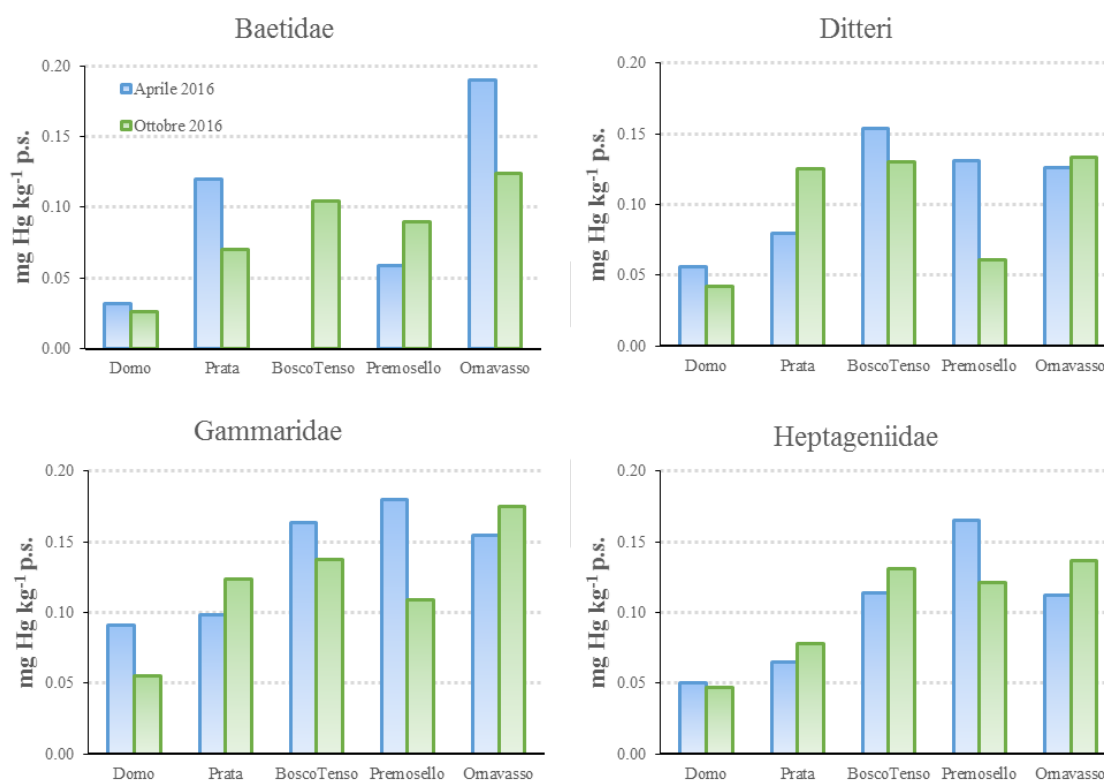


Fig.

Fig. 5.5. Concentrazioni di Hg (mg Hg kg^{-1} p.s.) nei campioni di benthos indigeno prelevati in 5 stazioni del Toce ad aprile e ottobre 2016. I siti sono ordinati da monte a valle.

Il grafico 5.5 mostra i risultati. Le concentrazioni nei quattro taxa risultano essere paragonabili, con valori leggermente più bassi nei Baetidae. Appare evidente come il sito di Domo risulti avere concentrazioni significativamente più basse rispetto agli altri siti, confermandosi come “bianco”: le concentrazioni riscontrate nel biota in questo sito possono essere considerate come valori di *background*.

Le stazioni a valle presentano generalmente un gradiente crescente verso valle, come già evidenziato nella campagna del 2014 (CIPAIS, 2015). Inoltre si osserva tendenzialmente una maggiore contaminazione nel periodo primaverile rispetto a quello autunnale.

È stato inoltre calcolato il *Biota-Sediment Accumulation Factor* (BSAF) (Tab. 3), ossia il rapporto tra la concentrazione del contaminante nell'organismo e quella nei sedimenti. I valori variano da 0,3 a 3,7 in linea con quelli riscontrati nella campagna precedente (CIPAIS, 2015): essi evidenziano una capacità di bioaccumulo maggiore da parte dei Ditteri e Gammaridae, seguiti da Heptageniidae e, infine, Baetidae. Queste differenze potrebbero essere legate alle loro caratteristiche trofico-funzionali, che determinano una diversa esposizione al contaminante.

Tab. 5.3 - Valori di BSAF calcolati per il mercurio per i diversi taxa di macroinvertebrati del Toce campionati ad aprile e ottobre 2016 nelle 5 stazioni del Toce.

Aprile 2016	Baetidae	Ditteri	Gammaridae	Heptageniidae
Domo	0,3	0,6	1,0	0,5
Prata	1,4	1,0	1,2	0,8
Bosco Tenso	*	2,5	2,6	1,8
Premosello	0,4	1,0	1,4	1,3
Ornavasso	1,6	1,1	1,3	1,0
Ottobre 2016				
	Baetidae	Ditteri	Gammaridae	Heptageniidae
Domo	0,7	3,7	1,5	1,2
Prata	0,5	0,9	0,9	0,6
Bosco Tenso	0,3	0,3	0,3	0,3
Premosello	1,4	1,0	1,8	2,0
Ornavasso	2,2	2,4	3,2	2,5

6. INDAGINE SUI SEDIMENTI DEI TRIBUTARI

6.1. Campionamento e misura delle concentrazioni di microinquinanti organici

Licia Guzzella, Claudio Roscioli, Stefano Novati, Valentina Lazzaroni, CNR-IRSA, Brugherio (MB)

I contaminanti considerati in questa indagine, sono stati DDT e metaboliti, policlorobifenili (PCB), polibromodifenileteri (PBDE); inoltre sono state aggiunte le analisi di due nuovi composti di alta rilevanza ecotossicologica, l'esabromociclododecano (HBCD) e il decabromodifeniletano (DBDPE), le cui caratteristiche sono già state riassunte nel capitolo 1. Per l'analisi dei sedimenti di Bardello, Boesio, Margorabbia, Tresa, Ticino emissario e Toce, si è seguito lo schema già proposto lo scorso anno, analizzando per ciascun bacino idrografico i composti più critici (CIP AIS, 2015; 2016).

Il campionamento dei sedimenti dei cinque tributari è stato svolto con una frequenza quadrimestrale, ad aprile, luglio ed ottobre; i metodi di campionamento e di trattamento dei campioni sono gli stessi riportati sul rapporto CIP AIS dell'anno 2015 (CIP AIS, 2016). Al momento del campionamento, inoltre, è stato annotato il regime idrologico del fiume. Sul campione liofilizzato e setacciato, è stata condotta la determinazione del carbonio organico, avvenuta per ossidazione del sedimento secco mediante bicromato di potassio ed acido solforico concentrato secondo il metodo Walkley Black (Jackson, 1958). I risultati relativi al regime idrologico e al contenuto percentuale di carbonio organico dei tributari sono riportati nella Tabella 6.1.

Il regime osservato è stato, per tutti i tributari, di morbida in Aprile e di magra a Luglio e Ottobre 2016, quindi in condizioni ideali per quanto concerne la deposizione del particolato sospeso in acqua.

Tab. 6.1. Regime idrologico e contenuto di carbonio organico (%) nei campioni di sedimento dei tributari campionati nel corso del 2016.

Regime idrologico	Aprile	Luglio	Ottobre
Ticino Emissario	Morbida	Magra	Magra
Margorabbia	Morbida	Magra	Magra
Tresa	Morbida	Magra	Magra
Bardello	Morbida	Magra	Magra
Boesio	Morbida	Magra	Magra
Toce	Morbida	Magra	Magra
Carbonio Organico (%)			
	Aprile	Luglio	Ottobre
Ticino Emissario	4,43	4,24	3,49
Margorabbia	6,14	4,90	4,86
Tresa	6,86	1,79	5,65
Bardello	2,64	2,36	2,54
Boesio	4,43	3,11	5,56
Toce	4,52	0,87	1,02

Le percentuali maggiori di carbonio organico sono risultate maggiori del 4% per i fiumi Ticino Emissario, Margorabbia, Tresa e Boesio. I risultati sono paragonabili a quelli già evidenziati dal 2008 al 2015 (CIP AIS 2009; 2010; 2011; 2012; 2013; 2014; 2015; 2016).

Il metodo di preparazione del campione per quanto riguarda le analisi di DDX, PCB e PBDE è riportato nel rapporto CIP AIS dell'anno 2015 (CIP AIS, 2016), mentre per quanto riguarda i due nuovi composti (HBCD e DBDPE) ci si può riferire alla metodica riportata nel capitolo 4.

La validazione del metodo analitico e il controllo qualità sono stati effettuati, analizzando bianchi e aliquote di materiale certificato (CRM, "PAHs, PCBs, and Pesticides in Fresh Water Sediment") per i DDX ogni 6-8 campioni durante l'analisi dei campioni. Le concentrazioni medie dei DDX ottenute dalle repliche confrontate con il valore di riferimento sono mostrate in Figura 6.1. Tutti i valori ottenuti rientravano in concentrazioni pari a $\pm 30\%$ rispetto ai valori certificati.

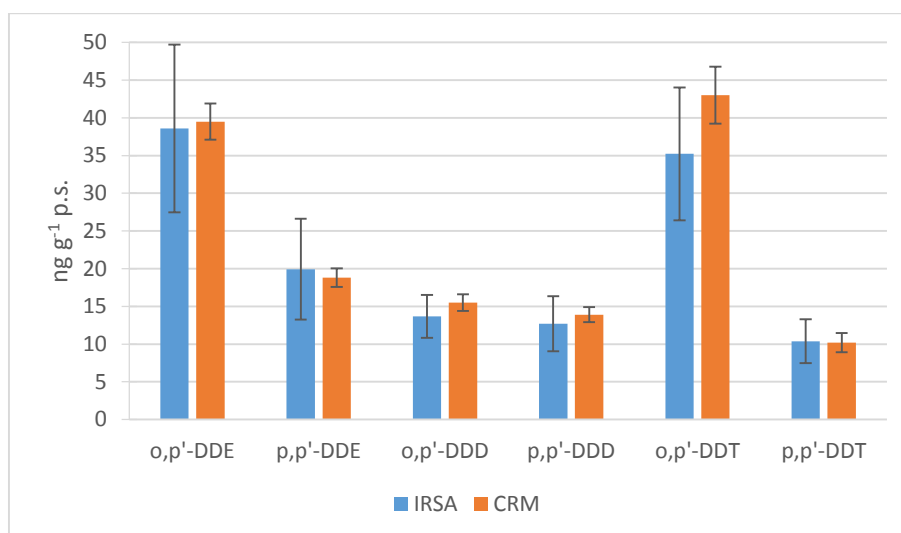


Fig. 6.1. Concentrazioni medie ottenute dalle repliche confrontate con il valore di riferimento CRM "PAHs, PCBs, and Pesticides in Fresh Water Sediment" per i DDX.

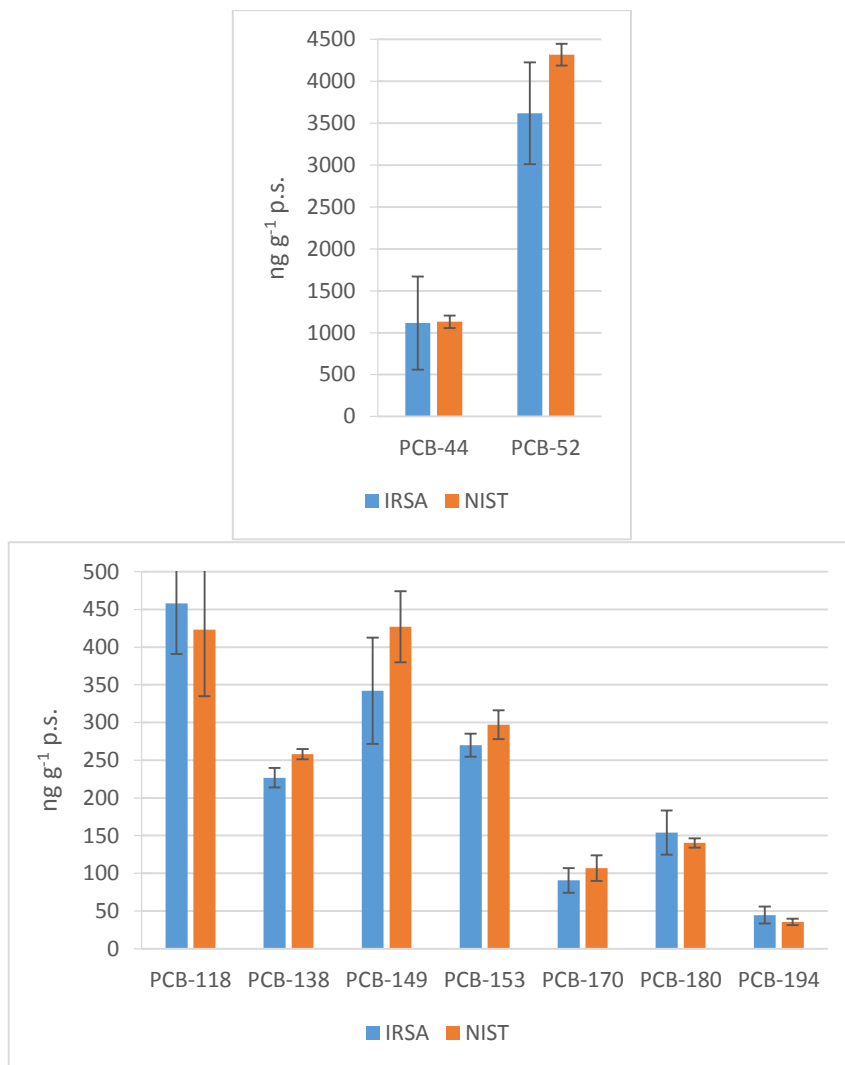


Fig. 6.2. Concentrazioni medie ottenute dalle repliche confrontate con il valore di riferimento SRM NIST-1939a, “Polychlorinated Biphenyls (Congeners) in River Sediment A” per i PCB, riportate in due scale verticali differenti per permetterne una miglior visualizzazione.

Per quanto riguarda PCB, nelle analisi condotte utilizzando il materiale certificato NIST-1939a, “Polychlorinated Biphenyls (Congeners) in River Sediment A” non si riscontrano scostamenti maggiori del 30% rispetto ai valori certificati per tutti gli isomeri e metaboliti. Le concentrazioni medie dei PCB ottenute dalle repliche confrontate con il valore di riferimento sono mostrate in Figura 6.2.

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 6.3. Il confronto fra le misure IRSA e i valori certificati rivela un buon accordo con le sole eccezioni dei BDE-100, -153 e -154 in cui il valore medio IRSA è inferiore rispetto alle concentrazioni certificate di poco più del 30%, probabilmente dovuto alle basse concentrazioni di questi composti nel materiale certificato analizzato. Inoltre, è da evidenziare che le concentrazioni di questi composti nei campioni sono risultate essere trascurabili rispetto al totale dei congeneri dei PBDE. Nei grafici che rappresentano la contaminazione misurata nei fiumi considerati è stata riportata la deviazione standard relativa riferita al materiale certificato.

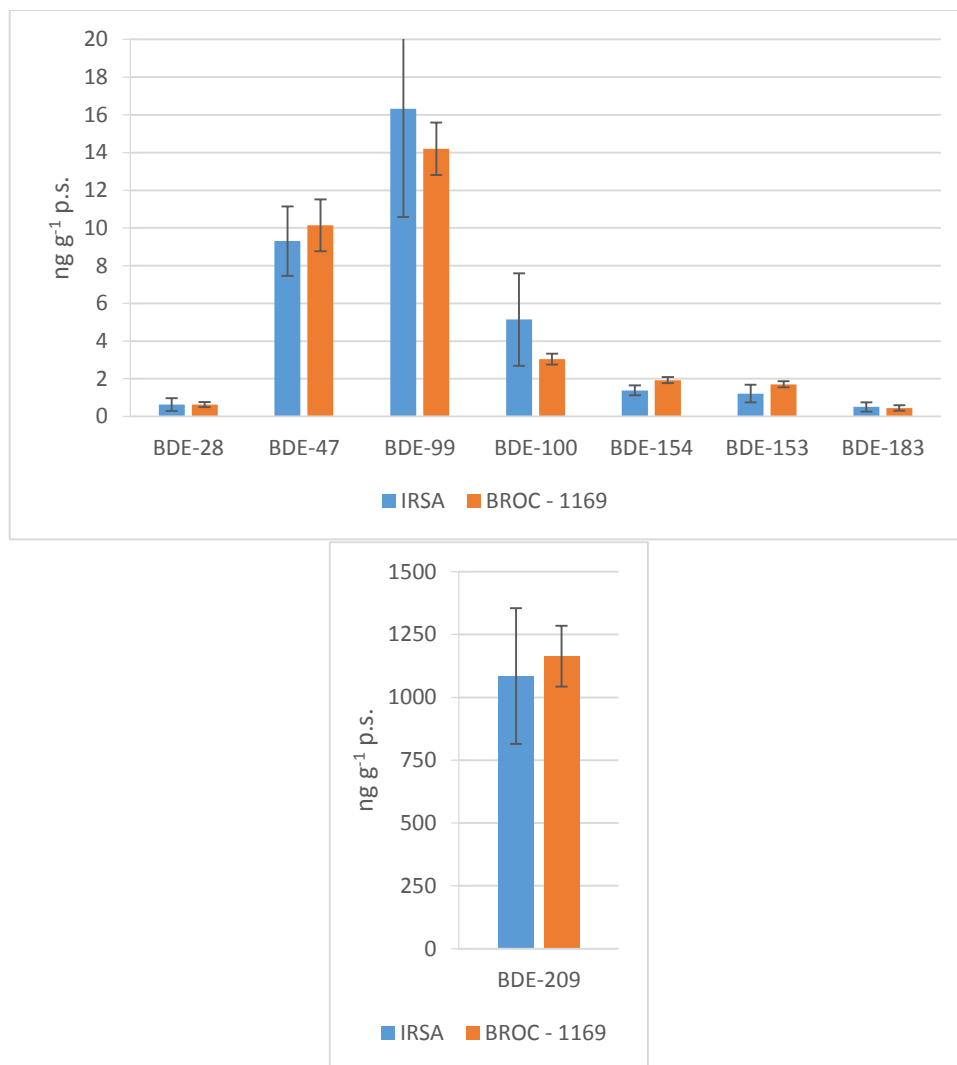


Fig. 6.3. Concentrazioni medie ottenute dalle repliche confrontate con il valore di riferimento BROC - 1169 per i PBDE, riportate in due scale verticali differenti per permetterne una miglior visualizzazione.

In Figura 6.4 sono riportati i risultati delle analisi sui DDx relativi al Ticino emissario e al Toce, con 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.

Le concentrazioni di DDx totali misurate nel Ticino emissario seguono un andamento decrescente durante l'anno 2016, con un massimo in primavera di $17,7 \text{ ng g}^{-1}$ p.s. e un minimo in autunno di $5,0 \text{ ng g}^{-1}$ p.s., mentre risultano molto variabili le concentrazioni nei tre campioni prelevati alla foce del fiume Toce, con concentrazioni piuttosto elevate in primavera ($51,8 \text{ ng g}^{-1}$ p.s.) e più contenute in estate e autunno ($7,9 \text{ ng g}^{-1}$ p.s. e $12,6 \text{ ng g}^{-1}$ p.s., rispettivamente); le concentrazioni normalizzate sul contenuto di carbonio organico per entrambi i fiumi mostrano lo stesso andamento. Il p,p'-DDT è risultato essere l'isomero maggiormente presente in primavera per entrambi i fiumi (70% per il Ticino emissario e 37% per il Toce) e in autunno solo per il Toce (52%), evidenziando la presenza in queste stagioni di una quota importante di DDT non degradato e quindi più legato al dilavamento dei suoli contaminati del sito di Pieve Vergonte.



Fig. 6.4. Concentrazioni di DDx (ng g⁻¹ p.s. e ng g⁻¹ OC) nei sedimenti del Ticino emissario e del Toce.

La Figura 6.5 illustra le concentrazioni totali di PCB nei sedimenti dei sei tributari considerati, con i valori rappresentati sia su peso secco che normalizzati sul contenuto di carbonio organico. Le analisi effettuate per valutare la contaminazione da PCB hanno dimostrato che il Ticino emissario e il Bardello sono i fiumi maggiormente contaminati come già evidenziato in passato (CIPAIS, 2016); in questi fiumi le concentrazioni massime sono state misurate nei campioni prelevati in primavera, con valori che raggiungono i 51,5 ng g⁻¹ p.s. nel Ticino emissario, i 34,0 ng g⁻¹ p.s. nel Bardello, seguite da un andamento discendente nel corso dell'anno, fino ad arrivare a concentrazioni molto basse nei campioni autunnali. Eccezionalmente il Fiume Toce ha evidenziato concentrazioni di PCB di 41,9 ng g⁻¹ p.s. solo nel mese di aprile; in passato non era mai stata evidenziata tale contaminazione. Al contrario, i fiumi con le concentrazioni minori sono risultati essere il Margorabbia, il Tresa e il Boesio, i quali hanno avuto un andamento piuttosto costante durante il 2016.

Anche normalizzando i dati sul contenuto di carbonio organico presente nei campioni l'andamento delle concentrazioni è simile per la maggior parte dei fiumi con la sola eccezione del Tresa che risulta più variabile, probabilmente a causa del basso contenuto di carbonio organico nei campioni in estate.

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

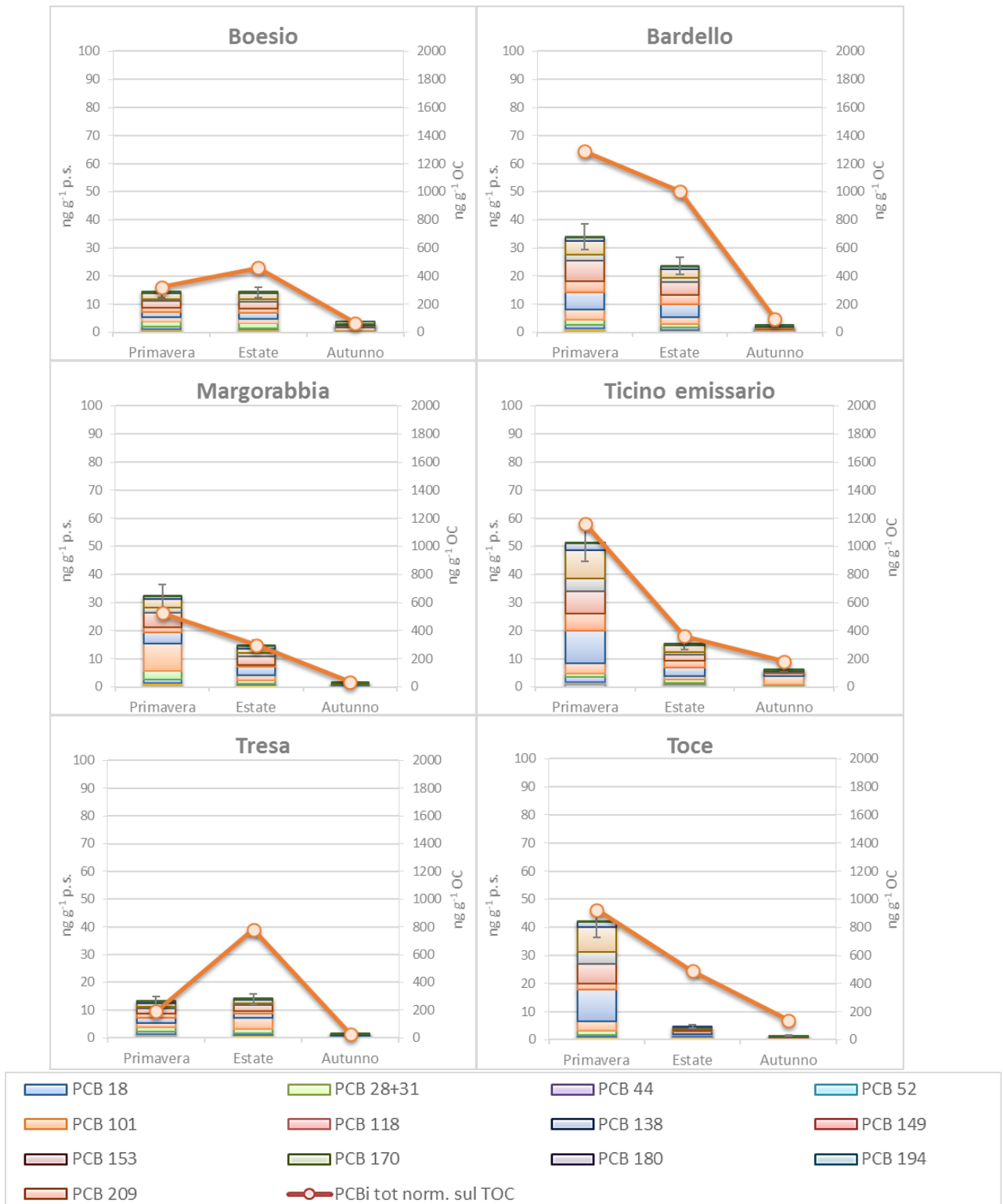


Fig. 6.5. Concentrazioni di PCB tot. (ng g^{-1} p.s. e ng g^{-1} OC) nei sedimenti dei fiumi considerati.

Per quanto riguarda la contaminazione di PBDE, nella Figura 6.6 sono riportate la somma delle concentrazioni dei diversi congeneri nei tre campionamenti stagionali effettuati. Come già evidenziato negli anni precedenti (CIP AIS, 2016), il fiume più contaminato risulta essere il Boesio, nel quale la concentrazione di BDE totale nel campione primaverile arriva a toccare i 445,1 ng g⁻¹ p.s.; anche il Bardello e il Margorabbia raggiungono concentrazioni elevate, in particolare in autunno (117,6 ng g⁻¹ p.s.) e in estate (108,9 ng g⁻¹ p.s.), rispettivamente. Al contrario, Ticino emissario, Tresa e Toce sono i fiumi in cui sono state riscontrate le concentrazioni minori. Anche se si considera la contaminazione normalizzata sul contenuto di carbonio organico, la variabilità fra i fiumi rimane simile e quindi sembra essere più collegata a fonti locali di inquinamento.

Come già evidenziato negli anni precedenti (CIP AIS, 2009; 2010; 2011; 2012; 2013; 2014; 2015; 2016) il congenere BDE-209 è quello che più contribuisce alla contaminazione da BDE nei tributari del Lago; in media nei campioni la sua presenza è compresa tra un minimo di 81% del totale per quanto riguarda i campioni del Toce ed un massimo di 99% del totale nei campioni prelevati nel Bardello e nel Boesio.

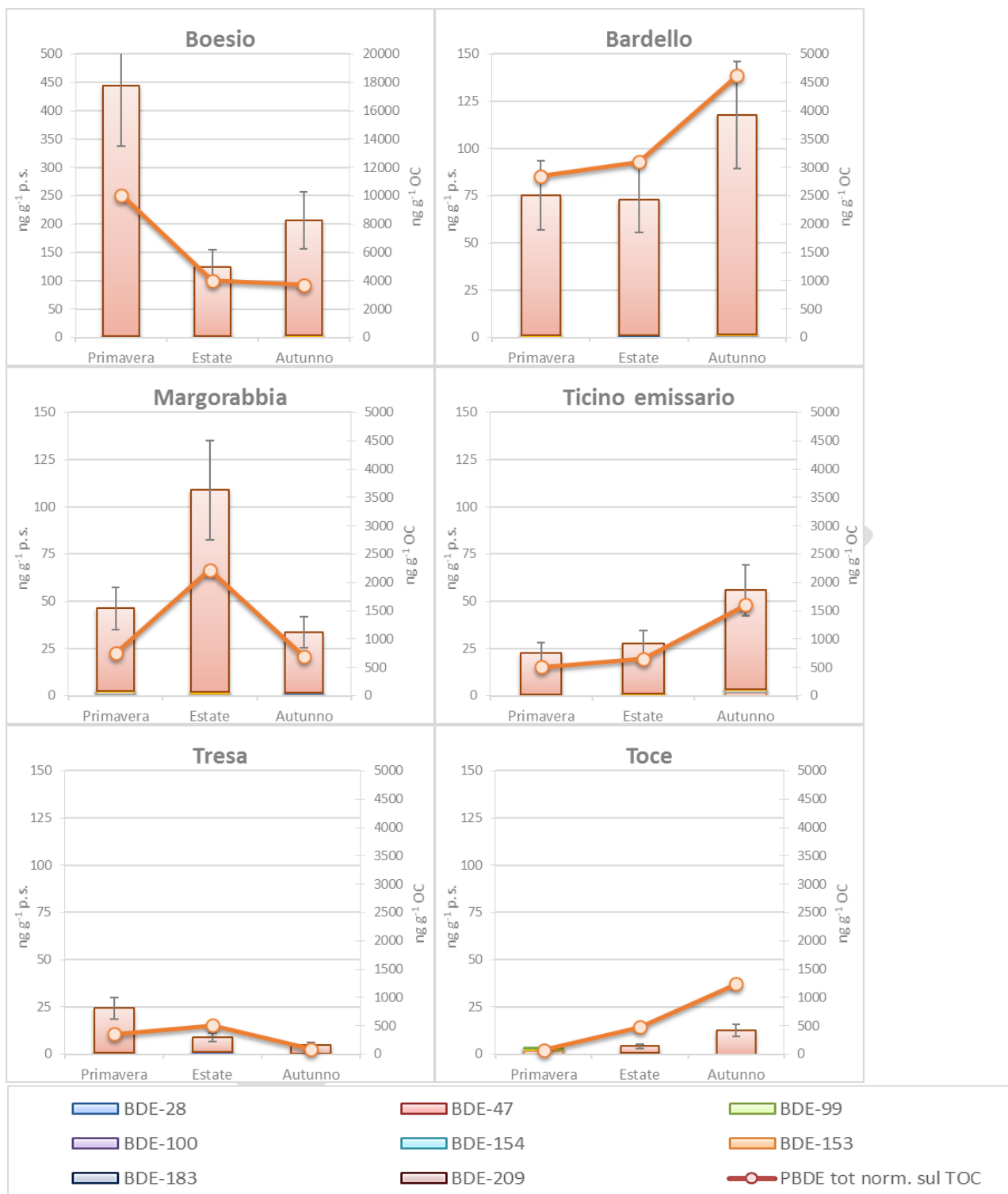


Fig. 6.6. Concentrazioni di BDE tot. (ng g^{-1} p.s. e ng g^{-1} OC) nei sedimenti dei fiumi considerati.

Passando alle analisi dei nuovi contaminanti inseriti quest'anno nel progetto CIP AIS, la contaminazione da HBCD, riportata nei grafici in Figura 6.7, risulta essere elevata nel Boesio, in cui le concentrazioni arrivano ad un massimo di 33,6 ng g⁻¹ p.s. nel periodo autunnale. Questa contaminazione potrebbe essere associata all'utilizzo del HBCD come ritardante di fiamma nel polistirene espanso (EPS) e nel polistirene estruso (XEPS) in edilizia dalle aziende presenti nel bacino imbrifero del fiume. Al contrario, nei campioni prelevati nel Bardello, nel Margorabbia e nel Ticino emissario la contaminazione risulta minima, con concentrazioni al di sotto del limite di rilevabilità in primavera e estate nel Margorabbia e in autunno nel Ticino emissario. Le concentrazioni normalizzate sul contenuto di carbonio organico mostrano lo stesso andamento delle concentrazioni su peso secco, escludendo fonti di inquinamento diffuse.

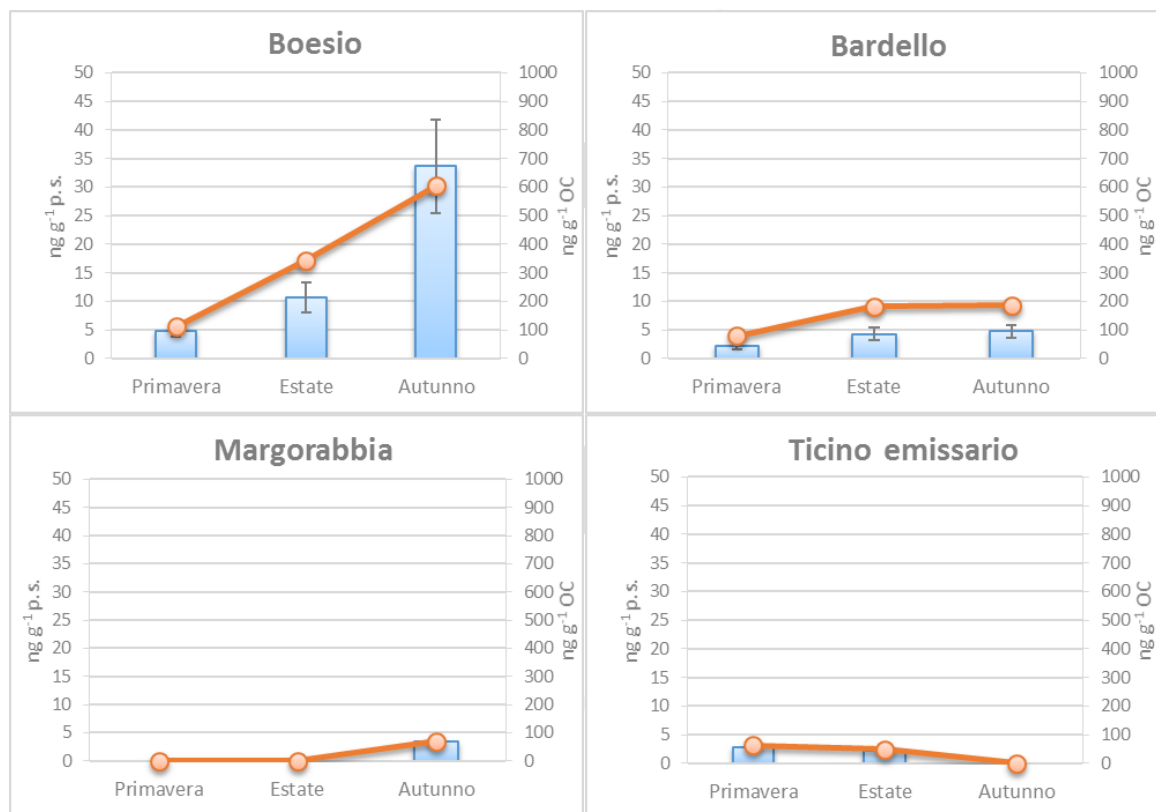


Fig. 6.7. Concentrazioni di HBCD (ng g⁻¹ p.s. e ng g⁻¹ OC) nei sedimenti dei fiumi considerati.

Le concentrazioni di DBDPE misurate per tutti i tributari sono riportate in figura 6.8. Come per l'HBCD, la massima contaminazione è stata osservata nel Boesio nel campione prelevato in autunno, in cui la concentrazione raggiunge i 22,5 ng g⁻¹ p.s., nonostante l'assenza di DBDPE nei campioni primaverili e estivi nello stesso fiume. Al contrario di quanto osservato dalle analisi sull'HBCD, anche il Bardello e il Ticino emissario mostrano un'elevata contaminazione da DBDPE, con concentrazioni che vanno da 11,2 ng g⁻¹ p.s. a 22,9 ng g⁻¹ p.s.; in questo caso la variabilità tra le stagioni è molto ridotta. Nei campioni di Margorabbia, Tresa e Toce la concentrazione sono al di sotto del limite di rilevabilità in tutte le stagioni considerate. Anche in questo caso la normalizzazione dei risultati sul contenuto di carbonio organico non presenta variazioni significative. L'elevata contaminazione del Boesio è già stata osservata anche per quanto riguarda i PBDE, ed è legata agli scarichi di aziende manifatturiere presenti sul territorio della provincia di Varese che utilizzano ritardanti di fiamma (Guzzella et al., 2008); la presenza del DBDPE si può collegare al suo crescente utilizzo come sostituto della miscela Deca-BDE (Giulivo et al., 2017) la cui composizione risulta costituita da un 97% di BDE-209.

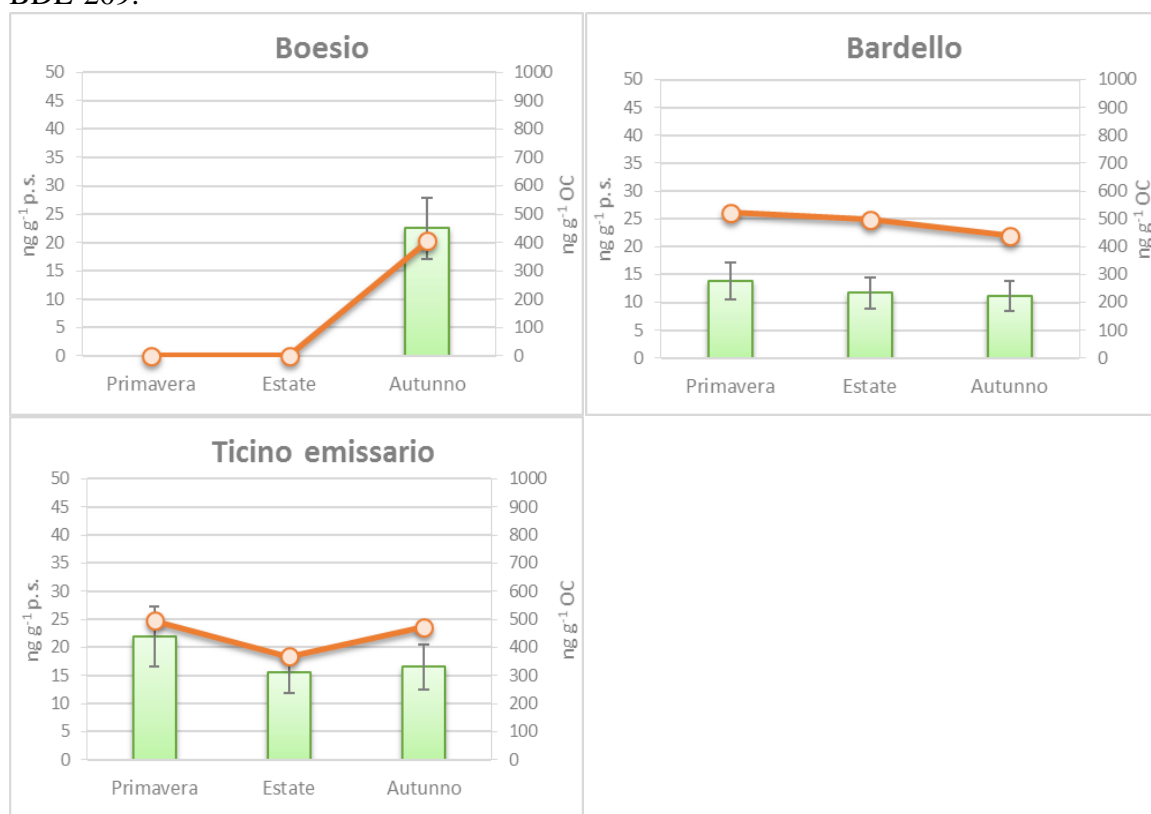


Fig. 6.8. Concentrazioni di DBDPE (ng g⁻¹ p.s. e ng g⁻¹ OC) nei sedimenti dei fiumi considerati.

Nonostante le analisi degli IPA non fossero previste nel progetto CIP AIS di quest'anno, sono state comunque condotte sui campioni di Ticino emissario e Tresa, due fiumi che nel 2015 avevano mostrato dei picchi molto importanti di questi contaminanti (CIP AIS, 2016). I dati del 2016 (Fig. 6.9) evidenziano alte concentrazioni di IPA totale nei campioni prelevati in primavera nel Ticino emissario (4415,8 ng g⁻¹ p.s.), ma che mostrano un trend decrescente durante l'anno, arrivando a concentrazioni molto basse in autunno (615,6 ng g⁻¹ p.s.); in ogni caso, i valori non sono comparabili con il picco di contaminazione misurato nel luglio 2015 (122.133,0 ng g⁻¹ p.s.). Il Tresa invece risulta stabile nel corso dell'anno e le concentrazioni sono paragonabili a quelle misurate dal 2008 al 2014 (CIP AIS, 2009; 2010; 2011; 2012; 2013; 2014; 2015). Le concentrazioni normalizzate sul contenuto di carbonio organico per entrambi i fiumi mostrano lo stesso andamento. I risultati ottenuti durante il 2016 dunque non confermano l'elevata contaminazione da IPA dell'anno precedente; questo avvalorava l'ipotesi proposta che l'anomalia del 2015 fosse dovuta ad eventi straordinari.

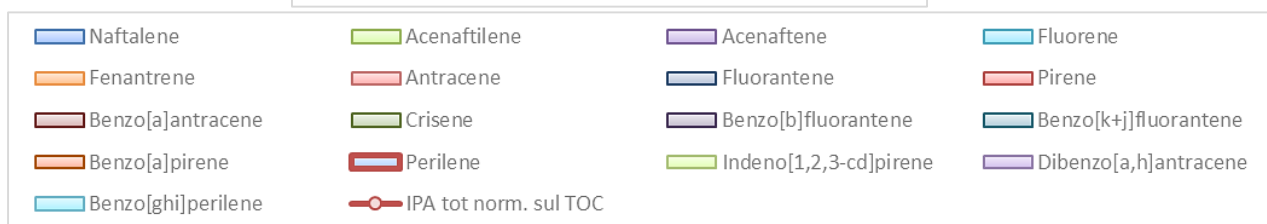
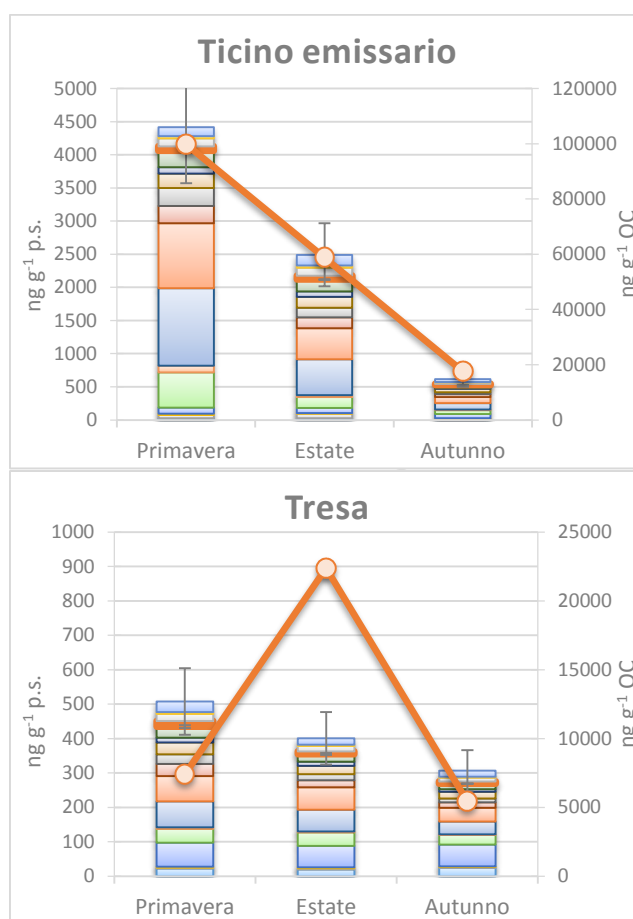


Fig. 6.9. Concentrazioni di IPA tot. (ng g⁻¹ p.s. e ng g⁻¹ OC) nei sedimenti del Ticino emissario e del Tresa.

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 $Q\text{-PEC} \geq 0,5$ il rischio di tossicità diventa elevato. Il calcolo del valore di Q-PEC (Quoziente di PEC) è stato condotto per il Ticino emissario e il Toce, in quanto in questi casi 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.

Al contrario degli anni precedenti, entrambi i fiumi non superano la soglia di 0,1 (0,03 per il Ticino emissario e 0,03 per il Toce), evidenziando l'assenza di tossicità per i sedimenti considerati. Nel Toce la classe di composti che presenta il più alto rischio ecotossicologico è quella dei DDx, confermato dal fatto che il valore di Q-PEC calcolato solo per questi contaminanti è risultato essere pari a 0,17. Analogamente, se si considera solo il Q-PEC calcolato sugli IPA, il risultato per il Ticino emissario è pari a 0,15; ciò indica comunque la presenza di una criticità per quanto riguarda questa classe di composti nel fiume.

6.2 Misura delle concentrazioni di mercurio nei sedimenti dei tributari

Laura Marziali, Valsecchi Lucia, Zanini Clara, Tartari Gianni CNR-IRSA, Brugherio (MB)

Le analisi del mercurio sono state eseguite su aliquote degli stessi campioni utilizzati per l'analisi dei microinquinanti organici. Le analisi, condotte sulla sola parte fine (granulometria $<0,63\mu\text{m}$) opportunamente omogenizzata tramite micromulino a biglie, sono state condotte in triplo utilizzando lo strumento AMA254 (*Automated Mercury Analyzer*, FKV, Bergamo). I risultati sono stati considerati accettabili solo se il coefficiente di variazione è risultato $\leq 5\%$. L'accuratezza è stata verificata utilizzando il materiale certificato BCR-320R (*Channel sediment dell'Institute for Reference Materials and Measurements, Joint Research Centre, European Commission*) il cui recupero medio è stato del 105%.

Per quanto riguarda il Tresa, il valore di aprile 2016 ($0,242 \text{ mg Hg kg}^{-1} \text{ p.s.}$) è risultato in linea con il picco registrato a ottobre 2015 di $0,244 \text{ mg Hg kg}^{-1} \text{ p.s.}$, il più alto della serie storica di dati ad oggi disponibili (2008-2016). La concentrazione è tuttavia diminuita sensibilmente a ottobre 2016 ($0,082 \text{ mg Hg kg}^{-1} \text{ p.s.}$), riassetandosi su valori paragonabili a quelli della serie storica (Fig. 6.10).

Un andamento analogo si è registrato nel Margorabbia, con un picco di $0,152 \text{ mg Hg kg}^{-1} \text{ p.s.}$ ad aprile 2016 (il più alto della serie storica 2008-2016), ed un valore nel campione di ottobre 2016 in linea con i precedenti.

Le concentrazioni nel Boesio e nel Bardello sono risultate in linea con quelle della serie storica, con valori paragonabili nelle due stagioni (aprile e ottobre).

Per quanto riguarda il Toce, l'analisi è stata effettuata sui campioni di aprile, luglio e ottobre 2016. Ad aprile è stato individuato un picco di $0,391 \text{ mg Hg kg}^{-1} \text{ p.s.}$, in linea con quello registrato a marzo 2015 ($0,326 \text{ mg Hg kg}^{-1} \text{ p.s.}$). I valori successivi si sono invece assestati attorno a $0,1 \text{ mg Hg kg}^{-1} \text{ p.s.}$. Confrontando le concentrazioni con il valore di fondo stimato da Vignati e Guilizzoni per il Bacino di Pallanza ($0,044 \pm 0,026 \text{ mg Hg kg}^{-1} \text{ p.s.}$), occorre sottolineare il superamento in tutte e tre le stagioni, evidenziando il ruolo del fiume nel veicolare il contaminante al lago.

Infine, il sedimento del Ticino emissario è stato analizzato in tutte e tre le stagioni. Si è osservato un picco di $0,540 \text{ mg Hg kg}^{-1} \text{ p.s.}$ in luglio: indagini precedenti hanno evidenziato che nel periodo primaverile-estivo il lago veicola nel Ticino i contaminanti provenienti da tutto il bacino, compresi anche la parte settentrionale e il Bacino di Pallanza (Ambrosetti et al., 2012).

Le concentrazioni rilevate nei tributari sono state confrontate con il cb-TEC (*consensus based-Threshold Effect Concentration*, pari a $0,18 \text{ mg Hg kg}^{-1} \text{ p.s.}$, MacDonald et al., 2000), la soglia al di sotto della quale non sono attesi effetti tossici sugli organismi bentonici: si osserva che solo il Margorabbia risulta essere inferiore a tale limite in entrambi i campionamenti, mentre per tutti gli altri fiumi si osservano concentrazioni primaverili in linea (Boesio, Bardello, Tresa) o superiori al cb-TEC (Toce, Ticino emissario). Il valore di luglio del Ticino emissario presenta un valore 3 volte superiore al limite nel periodo estivo, senza tuttavia raggiungere il valore di cb-PEC (*consensus based-Probable Effect Concentration*, pari a $1,06 \text{ mg Hg kg}^{-1} \text{ p.s.}$, MacDonald et al., 2000), ossia la soglia al di sopra della quale sono attesi effetti tossici sugli organismi bentonici. Lo stesso vale per il picco di aprile del Toce.

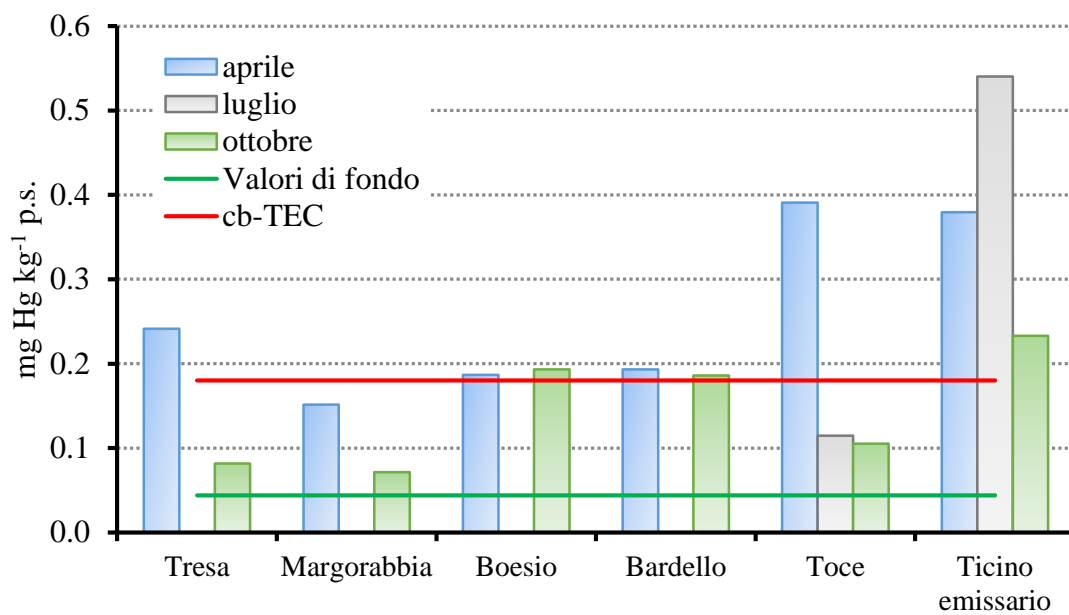


Fig. 6.10. Concentrazioni di mercurio riscontrate nei sedimenti dei fiumi Tresa, Margorabbia, Boesio, Bardello, Toce e Ticino emissario campionati nel 2016. Sono riportati anche il valore di fondo stimato per il Bacino di Pallanza proposto da Vignati & Guilizzoni (2011) e il limite di cb-TEC proposto da MacDonald et al. (2000).

7. 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. *Journal of Limnology*, 71: 23-33.
- 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. *Environmental Science and Technology*, 16: 666-676.
- CIP AIS. 2009. Indagini su 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. Quinquennio 2008-2012. Rapporto Annuale 2009.
- CIP AIS, 2011. Indagini su DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. Programma 2008-2012. Rapporto Annuale 2010.
- CIP AIS, 2012. Indagini su DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. Programma 2008-2012. Rapporto Annuale 2011.
- CIP AIS, 2013. Indagini su DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. Programma 2008-2012. Rapporto annuale 2012 e rapporto finale 2008-2012.
- CIP AIS, 2014. Indagini su DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. Programma 2013-2015. In: Rapporto annuale 2013.
- CIP AIS. 2015. Indagini su DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. Programma 2013-2015. Rapporto annuale 2014
- CIP AIS. 2016. Indagini su DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. Programma 2013-2015. Rapporto annuale 2015 e rapporto triennale 2013-2015.
- Colombo, J. C., E. Pelletier, C. Brochu, M. Khalil, J. A. Catoggio, 1989. Determination of hydrocarbons sources using n-alkanes and polycyclic aromatics distribution indexes. Case study: Rio de la Plata, Argentina, *Environmental Science & Technology*, 23, 888-894.
- Covaci A., Gerecke A.C., Law R.J., Voorspoels S., Kohler M., Heeb N.V., Leslie H., Allchin C.R. & De Boer J. 2006. Hexabromocyclododecanes (HBCDs) in the environment and humans: a review. *Environmental Science & Technology*, 40(12): 3679-3688.
- Covaci A., Harrad S., Abdallah M.A.E., Ali N., Law R.J., Herzke D. & de Wit C.A. 2011. Novel brominated flame retardants: a review of their analysis, environmental fate and behaviour. *Environment International*, 37: 532-556.
- Decreto Legislativo 172/2015. Attuazione della Direttiva 2013/39/UE, che modifica le direttive 2000/60/CE per quanto riguarda le sostanze prioritarie nel settore della politica delle acque. Decreto Legislativo 13 ottobre 2015, n. 172. Gazzetta Ufficiale anno 156, numero 250.
- 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.

- Giulivo M., Capri E., Kalogianni E., Milacic R., Majone B., Ferrari F., Eljarrat E. & Barcelò D. 2017. Occurrence of halogenated and organophosphate flame retardants in sediments and fish samples from three European river basins. *Science of the Total Environment*, 586: 782-791.
- 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.
- Guzzella L., Roscioli C. & Binelli A. 2008. Contamination by polybrominated diphenyl ethers of sediments from the Lake Maggiore basin (Italy and Switzerland). *Chemosphere*, 73: 1684-1691.
- Hardy M.L. 2004. A comparison of the fish bioconcentration factors for brominated flame retardants with their non-brominated analogues. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 23: 656-61.
- Jackson M.L. 1958. Soil Chemical Analysis. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ.
- Latimer, J. S., Zheng., J. 2003. The sources, transport, and fate of PAHs in the marine environment. In PAH: An ecotoxicological perspective. P.E.T. Douben (Ed.), London. Wiley, 9-33.
- Law K., Halldorson T., Danell R., Stern G., Gewurtz S., Alae M., Marvin C., Whittle M. & Tomy G. 2006b. Bioaccumulation and trophic transfer of some brominated flame retardants in a Lake Winnipeg (Canada) food web. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 25: 2177-2186.
- Law R.J., Allchin C.R., De Boer J., Covaci A., Herzke D., Lepom P., Morris S., Tronczynski J. & de Wit C.A. 2006a. Levels and trends of brominated flame retardants in the European environment. *Chemosphere*, 64: 187-208.
- Long E.R., Ingersoll C.G. & MacDonald D.D. 2006. Calculation and uses of mean sediment quality guideline quotients: a critical review. *Environmental Science & Technology*, 40: 1726-1736.
- MacDonald D.D., Ingersoll C.G. & Berger T.A. 2000. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Archives of Environmental Contamination & Toxicology*, 39: 20-31.
- Mo L., Wu J.P., Luo X.J., Zou F.S. & Mai B.X. 2012. Bioaccumulation of polybrominated diphenyl ethers, decabromodiphenyl ethane, and 1,2-bis(2,4,6-tribromophenoxy) ethane flame retardants in kingfishers (*Alcedo atthis*) from an electronic waste-recycling site in South China. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 31(9): 2153-2158.
- Morris S., Allchin, C.R., Zegers B.N., Haftka J.J.H., Boon J.P., Belpaire C., Leonards P.E.G., van Leeuwen S.P.J. & De Boer J. 2004. Distribution and fate of HBCD and TBBPA brominated flame retardants in North Sea estuaries and aquatic food webs. *Environmental Science & Technology*, 38: 54977-5504.
- OECD. 2008. OECD Guidelines for the Testing of Chemicals. Protocol n.315. Bioaccumulation in Sediment-dwelling Benthic Oligochaetes.
- Piscia R., Arpaia A., Manca M. 2018. Indagini sull'evoluzione del popolamento zooplanctonico del Lago Maggiore. In: CIP AIS 2017. Ricerche sull'evoluzione del Lago Maggiore. Aspetti limnologici. Programma triennale 2016-2018. Campagna 2016.

- Poma G., Volta P., Roscioli C., Bettinetti R. & Guzzella L. 2014. Concentrations and trophic interactions of novel brominated flame retardants, HCBd, and PBDEs in zooplankton and fish from Lake Maggiore (Northern Italy). *Science of the Total Environment*, 481: 401-408.
- Regolamento UE 1259/2011 sui tenori massimi dei PCB diossina-simili e dei PCB non diossina-simili nei prodotti alimentari.
- Regolamento UE 293/2016 recante modifica del regolamento CE n. 850/2004 del Parlamento europeo e del Consiglio relativo agli inquinanti organici persistenti per quanto concerne l'allegato I.
- Riva, C., Binelli, A., Provini, A., 2008. Evaluation of several priority pollutants in zebra mussels (*Dreissena polymorpha*) in the largest Italian subalpine lakes. *Environmental pollution*, 151, 652-662.
- Singh B.K., Kuhad R.C., Singh A., Lal R. & Tripathi K.K. 1999. Biochemical and molecular basis of pesticide degradation by microorganisms. *Critical Reviews in Biotechnology*, 19(3): 197-225.
- Tomy G.T., Budakowski W., Halldorson T., Whittle D.M., Keir M.J., Marvin C., Macinnis G. & Alae M. 2004. Biomagnification of α - and γ -Hexabromocyclododecane isomers in a Lake Ontario food web. *Environmental Science & Technology*, 38: 2298-2303.
- UNEP, United Nations Environment Programme, Risk management evaluation on Hexabromocyclododecane, Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its seventh meeting, Geneva, October 2011.
- UNEP, United Nations Environment Programme, SC-6/13: Listing of Hexabromocyclododecane, Amendment to Annex A of Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, May 2013.
- Vignati D.A.L. & Guilizzoni P. 2011. Metalli nel Lago Maggiore: livelli naturali e antropici. *Acqua & Aria*, 1: 22-27.
- Volta P., P. Tremolada, M.C. Neri, G. Giussani & S. Galassi, 2009. Age-dependent bioaccumulation of organochlorine compounds in fish and their selective biotransformation in top predators from Lake Maggiore (Italy). *Water, Air & Soil Pollution*, 197: 193-209.
- Wu J.P., Guan Y.T., Zhang Y., Luo X.J., Zhi H., Chen S.J. & Mai B.X. 2010. Trophodynamics of hexabromocyclododecanes and several other non-PBDE brominated flame retardants in a freshwater food web. *Environmental Science & Technology*, 44: 5490-5495.
- Zhang Y., Sun H., Liu F., Dai Y., Qin X., Ruan Y., Zhao L. & Gan Z. 2013. Hexabromocyclododecanes in limnic and marine organisms and terrestrial plants from Tianjin, China: diastereomer- and enantiomer-specific profiles, biomagnification, and human exposure. *Chemosphere*, 93: 1561-1568.
- Zhu C., Wang P., Li Y., Chen Z., Li H., Ssebugere P., Zhang Q. & Jiang G. 2017. Trophic transfer of hexabromocyclododecane in the terrestrial and aquatic food webs from an e-waste dismantling region in East China. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 19: 154-160.

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).

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

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

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

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

IPA (idrocarburi policiclici aromatici): sono idrocarburi costituiti da due o più anelli aromatici, quali quello del benzene uniti fra loro, in un'unica struttura generalmente piana. Si ritrovano naturalmente nel carbon fossile e nel petrolio. Gli IPA di origine petrogenica rappresentano una frazione importante dei combustibili fossili. Carbone, petrolio grezzo e scisti bituminosi contengono elevate concentrazioni di questi composti. Spesso il petrolio rappresenta la principale fonte di IPA nel comparto acquatico su scala globale. Gli IPA di origine pirogenica sono, invece, generati dalla combustione incompleta o dalla pirolisi (decomposizione termochimica) della sostanza organica. Le principali sorgenti fisse in cui possono avvenire simili reazioni sono: riscaldamento domestico a carbone, olio minerale o legna; impianti termoelettrici; fuochi all'aperto quali incendi boschivi o la bruciatura di stoppie; incenerimento di rifiuti solidi urbani; impianti di gassificazione e cokefazione del carbone; processi termici dell'industria metallurgica, quali la produzione di ferro e acciaio. Le sorgenti mobili sono, invece, rappresentate dal traffico veicolare. L'emissione di IPA da veicoli a motore è considerata una delle maggiori sorgenti di questi contaminanti nelle aree urbane.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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).