

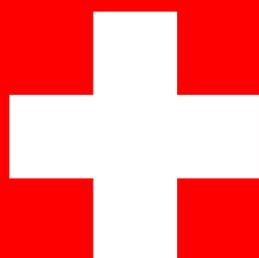
Commissione internazionale  
per la protezione delle acque italo-svizzere

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

**PROGRAMMA 2016-2018**

**RAPPORTO ANNUALE 2017**

*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 ANNUALE 2017**

*a cura di Aldo Marchetto*

*Verbania Pallanza 2018*



## INDICE

RIASSUNTO E CONCLUSIONI (Aldo Marchetto)	2
1 CONTAMINANTI NELLO ZOOPLANCTON (Roberta Bettinetti, Carlo Dossi, Michela Mazzoni, Rossella Perna, Roberta Piscia, Marina Manca, Laura Marziali, Lucia Valsecchi, Clara Zanini)	5
2 CONTAMINANTI NEI MOLLUSCHI BIVALVI (Andrea Binelli, Marco Parolini, Laura Marziali, Lucia Valsecchi, Clara Zanini)	13
3 CONTAMINANTI NEL COMPARTO ITTICO	
· 3.1. Campionamento e preparazione del campione (Pietro Volta, Igorio Cerutti, Paolo Sala)	28
3.2. Misura delle concentrazioni di inquinanti organici (Licia Guzzella, Claudio Roscioli, Stefano Novati)	30
3.3. Misura delle concentrazioni di mercurio totale e di metilmercurio (Laura Marziali, Lucia Valsecchi, Clara Zanini, Claudio Roscioli, Licia Guzzella)	42
4 INDAGINE SUI SEDIMENTI DEI TRIBUTARI	
· 4.1. Campionamento e misura delle concentrazioni di microinquinanti organici (Licia Guzzella, Claudio Roscioli, Stefano Novati)	45
4.2. Misura delle concentrazioni di mercurio e di altri elementi in traccia nei sedimenti dei tributari (Laura Marziali, Lucia Valsecchi, Clara Zanini, Claudio Roscioli, Gianni Tartari)	55
5 INDAGINE SUI SEDIMENTI DEI LAGO MAGGIORE	
· 5.1. Campionamento e datazione delle carote (Aldo Marchetto, Andrea Lami, Simona Musazzi)	62
5.2. Misura delle concentrazioni di microinquinanti organici (Licia Guzzella, Claudio Roscioli, Stefano Novati, Veronica Zenaro)	65
5.3. Misura delle concentrazioni di mercurio e di altri elementi in traccia nei sedimenti dei tributari (Laura Marziali, Lucia Valsecchi, Clara Zanini, Gianni Tartari)	74
6 INDAGINI LUNGO L'ASTA DEL FIUME TOCE: TOSSICITA' DEI SEDIMENTI E BIOACCUMULO IN MACROINVERTEBRATI BENTONICI (Laura Marziali, Lucia Valsecchi, Clara Zanini, Claudio Roscioli, Stefano Novati, Licia Guzzella, Alfredo Schiavon, Pietro Tirozzi)	80
7 BIOMONITORAGGIO DEI PRINCIPALI TRIBUTARI MEDIANTE FAUNA ITTICA (Andrea Binelli, Camilla Della Torre, Laura Marziali, Lucia Valsecchi, Pietro Volta, Igorio Cerutti, Paolo Sala, Laura Marziali, Lucia Valsecchi, Licia Guzzella, Claudio Roscioli, Stefano Novati)	92
8 BIBLIOGRAFIA	131
·	
9 GLOSSARIO	134
·	

## RIASSUNTO E CONCLUSIONI

*Aldo Marchetto, CNR-ISE, Verbania Pallanza*

Il programma di indagini sulle sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore rappresenta 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, lo studio del percorso di queste sostanze lungo la rete trofica, attraverso lo zooplancton, e della loro presenza nei molluschi filtratori, tipici organismi litorali, e la valutazione dell'origine dell'inquinamento attraverso le analisi dei sedimenti dei tributari, con una continua modulazione della lista delle sostanze per venire incontro all'evoluzione dell'ecosistema e delle attività antropiche che vi insistono, come l'analisi di nuovi inquinanti organici persistenti (HBCD e DBDPE) inclusa nel triennio 2016-2018.

Inoltre il programma di ricerca contiene elementi di novità legati alla necessità di approfondire il ruolo di specifiche sostanze nell'ecosistema, come le analisi del mercurio nello zooplancton e del metilmercurio in alcune matrici ambientali e l'analisi della contaminazione nella fauna ittica dei tributari, introdotta nel 2017.

Per quanto riguarda queste due attività svolte per la prima volta nel 2017, le analisi hanno permesso di:

- quantificare l'importanza del **metilmercurio**, che rappresenta il 70-80% del mercurio totale nei tessuti dei pesci del Lago Maggiore, il 48-66% nello zooplancton lacustre e il 5-53% negli invertebrati bentonici del Toce, a fronte di una frazione minima (< 2%) presente nel sedimento degli immissari e del lago;
- verificare la presenza di inquinanti persistenti nei tessuti dei pesci di alcuni immissari.

In particolare, per quanto riguarda la **fauna ittica dei tributari**, l'attività del 2017 va considerata come uno studio preliminare, volto ad individuare gli ambienti e le specie da analizzare con maggiore attenzione nel corso del 2018. Quindi i risultati ottenuti sono basati su un numero ridotto di individui e non possono ancora essere considerati significativi della situazione ambientale dei corpi idrici, che verrà valutata invece nel prossimo rapporto.

Fatta questa premessa, nel 2017 sono stati messi a confronto i livelli di contaminanti misurati negli esemplari di cavedano di età compresa tra 1 e 4 anni nei tributari: Bardello, Boesio, Toce e Vevera e i livelli misurati negli esemplari di trota fario di età compresa tra 1 e 3 anni prelevati nei tributari Boesio, Erno, San Giovanni, Toce e Vevera. Nel cavedano, i livelli di DDT e omologhi risultano due ordini di grandezza maggiori nei pesci del Toce rispetto agli altri tributari, mentre i PCB e i PBDE valori circa 3 volte superiori nel Bardello rispetto agli altri tributari. Anche nella trota fario, i livelli di DDT totali erano superiori di oltre un ordine di grandezza nel Toce rispetto agli altri tributari, ma i livelli maggiori di PCB e PBDE sono stati misurati nei pesci raccolti nel Boesio e nell'Erno. Infine, sono state analizzate, a scopo esplorativo le concentrazioni di mercurio totale in alcuni campioni selezionati di pesci prelevati nei tributari del Lago Maggiore, trovando, come per i pesci del lago, valori superiori allo standard di qualità per il biota indicato dal D. Lgs. 172/2015.

Questa valutazione preliminare della distribuzione della contaminazione nei corpi idrici, nelle diverse specie e nelle classi di taglia ha permesso di individuare l'obiettivo dei campionamenti del 2018, che sarà rappresentato per tutti gli immissari campionati dalla classe di età tra 2-4 anni e dalle due specie trota fario e barbo o cavedano.

Passando ora a riassumere le ricerche in corso dagli anni precedenti, occorre notare che il 2017 è stato un anno particolarmente siccitoso, e di conseguenza era atteso un minore

apporto al lago di inquinanti depositati nei terreni e nei sedimenti fluviali e mobilizzati rispettivamente dalle piogge intense e dagli eventi di piena.

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

I DDX sono stati misurati solo nel Toce e nel Ticino Emissario, e hanno mostrato valori piuttosto variabili, inferiori a quelli del 2016, e con una minore presenza di p,p'-DDT rispetto agli anni scorsi, indice di un minore apporto di DDT dai siti contaminati a causa delle condizioni di siccità già ricordate.

In modo simile, per gli altri composti (PCB, PBDE, HBCD, DBPDE) i valori medi erano simili a quelli del 2016, e nel 2017 non si sono ripetuti i valori alti di PCB e HBCD misurati episodicamente nel 2016. Boesio e Bardello rimangono comunque i tributari che contribuiscono principalmente alla contaminazione da PCB e PBDE nel lago.

Per quanto riguarda gli IPA, nel Fiume Tresa dove nel 2014 e nel 2015 si erano misurati valori molto elevati, le concentrazioni sono ritornate a valori simili a quelli che si misuravano prima dell'episodio di contaminazione. Al contrario, nel Ticino emissario si è avuta nell'autunno una presenza molto importante di IPA. Questo fatto suggerisce uno schema già riscontrato in precedenza che comporta un notevole ritardo nel ritrovamento dei contaminanti all'incile del lago rispetto ai fenomeni di contaminazione.

Il quadro appare diverso se si considera il tratto terminale del **fiume Toce** nel suo complesso, che è stato studiato, come l'anno scorso, nel 2016 attraverso la valutazione della contaminazione dei sedimenti a monte e a valle del sito industriale di Pieve Vergonte, e la quantificazione della biodisponibilità dei contaminanti mediante l'analisi del bioaccumulo negli organismi bentonici nativi.

Nel sedimento del tratto del Toce a valle del sito industriale, la concentrazione di DDX è risultata decisamente più elevata rispetto al 2016, con una proporzione più importante di p,p'-DDT nella forma parentale non metabolizzata, indicatrice di un apporto recente di inquinamento, in primavera in tutte le stazioni (mentre nella primavera del 2016 si era avuta solo a Premosello) e in autunno a Bosco Tenso.

Analogamente, anche nei **molluschi** filtratori i valori di DDX sono risultati particolarmente elevati, in particolare nelle stazioni di Baveno e Suna dove hanno raggiunto valori doppi rispetto al 2016, con una percentuale particolarmente elevata di p,p'-DDT. Anche nello **zooplankton**, erano state trovate concentrazioni di DDX superiori a 100 ng g<sup>-1</sup> e percentuali elevate di p,p'-DDT nell'inverno del 2017, che si sono ripetuti anche nell'inverno del 2018.

Al contrario, nei **pesci del lago**, che normalmente rispondono con un certo ritardo agli apporti di contaminanti, i valori di DDX, PCB e mercurio sono risultati più bassi del 2016. In particolare, si è rilevato un aumento di concentrazioni negli agoni grandi campionati in primavera.

Per gli altri composti e per il bioaccumulo negli organismi bentonici i valori misurati nel 2017 sono invece confrontabili con quelli del 2016.

In particolare, le concentrazioni di Hg e PBDE nei tessuti muscolari dei pesci superano largamente gli standard di qualità, e le concentrazioni di questi ultimi nei sedimenti dei fiumi Boesio e Bardello sono rilevanti.

Al contrario, il valore soglia di 6,5 pg TEQ g<sup>-1</sup> p.f. di PCB dioxin like (PCB-dl) su agoni e coregoni del Lago Maggiore, non è stato superato neppure nel 2017.

Infine nel 2017 è stata ripetuta l'analisi, che viene compiuta ogni tre anni, delle **carote di sedimento** del Lago Maggiore, che ha confermato come i valori attuali di DDX nel sedimento deposto nell'ultimo decennio sono inferiori a quelli rilevati all'inizio del 2000, anche in relazione alle forti piene del Toce nel 2000 e 2004. Al contrario il contenuto di PCB nel sedimento è risultato maggiormente costante, e gli IPA e i PBDE (rappresentati quasi completamente dal BDE-209) hanno presentato oscillazioni differenti da una stazione all'altra.

La tossicità del sedimento è stata valutata utilizzando il Q-PEC, descritto in dettaglio a pag. 74) escludendo dal calcolo il BDE, per il quale non si hanno valori di riferimento. Ciononostante, il valore di 0,1 di Q-PEC, indice di possibile tossicità del sedimento per il biota, è stato superato in tre carote della baia di Pallanza.

Tra i composti inorganici, risulta particolarmente evidente un'elevata concentrazione di arsenico nel sedimento superficiale della carota B3, prelevata in prossimità di Fondotoce, che potrebbe essere legata alla movimentazione di sedimento più antico che aveva già un contenuto elevato di arsenico. Questa ipotesi è supportata dal fatto che lo strato superficiale di altre carote prelevate nel Bacino di Pallanza (carote 1, 13 e 17) mostrano un significativo aumento della concentrazione di arsenico rispetto agli strati sottostanti.

Nel complesso, le indagini che questo Gruppo Operativo ha condotto nel 2017 sull'ecosistema del Lago Maggiore per conto della Commissione Internazionale per la Protezione delle Acque Italo-Svizzere, si sono svolte come previsto dal progetto esecutivo.

Come di consueto, per una migliore comprensione del testo, l'ultimo capitolo di questo rapporto è costituito da un "Glossario" dei principali termini tecnici usati, mentre qui di seguito è riportata una mappa con i principali punti di campionamento, ad esclusione di quelli lungo il fiume Toce (pag. 80) e dei punti di prelievo delle carote di sedimento (pag. 63).



## 1. CONTAMINANTI NELLO ZOOPLANCTON

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

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

*Laura Marziali, Lucia Valsecchi, Clara Zanini, CNR-IRSA, Brugherio*

Nel corso del 2017/18 la componente zooplanctonica della zona pelagica del Lago Maggiore è stata analizzata stagionalmente nella stazione di Ghiffa, rappresentativa, anche per la contaminazione da DDT e PCB oltre che per i parametri chimico-fisici e biologici, 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  $\mu\text{m}$  di luce e da 850  $\mu\text{m}$  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  $\mu\text{m}$  (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 2017/18 sono riportate nella tabella 1.1.

Tab. 1.1. Percentuale lipidica delle tre frazioni dimensionali dello zooplancton campionato a Ghiffa per i quattro campionamenti stagionali e media annuale, espressa sul peso secco.

	2017			2018	Media
	maggio	agosto	novembre	gennaio	
<b>fraz. <math>\geq 450 \mu\text{m}</math></b>	8,3	10,6	11,2	8,3	9,6
<b>fraz. <math>\geq 850 \mu\text{m}</math></b>	6,5	8,7	8,9	10,9	8,7

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 e a gennaio dell'anno successivo, mentre ad agosto e novembre si osserva un aumento. La frazione  $\geq 850 \mu\text{m}$  presenta la percentuale più bassa in maggio per poi aumentare con valori confrontabili ad agosto e novembre ed quindi a gennaio.

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 1.1 e 1.2.

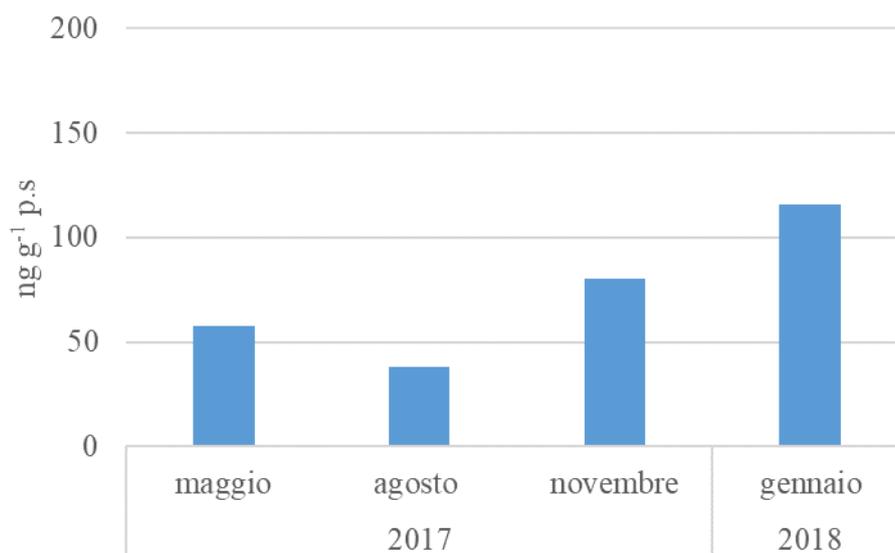


Fig. 1.1. DDT totali nello zooplancton, frazione  $\geq 450 \mu\text{m}$ . Dati espressi in  $\text{ng g}^{-1}$  di peso secco.

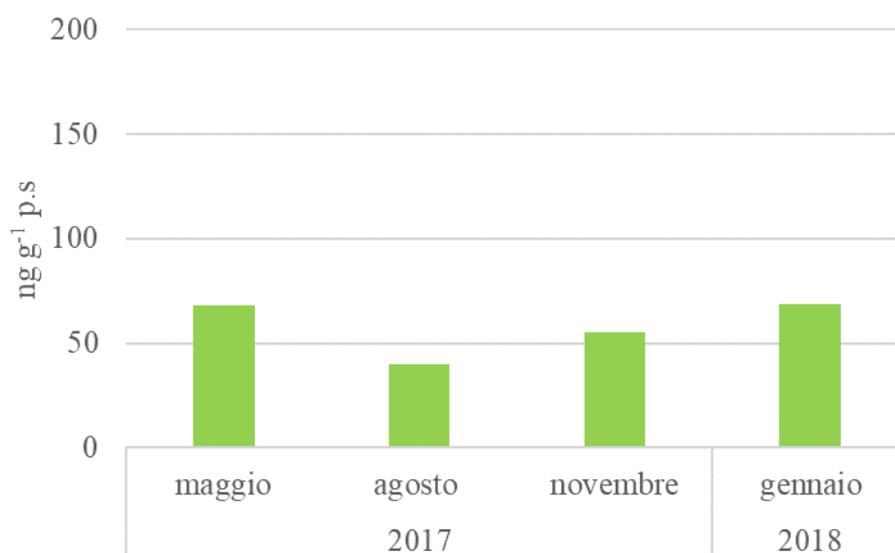


Fig.1.2. DDT totali nello zooplancton, frazione  $\geq 850 \mu\text{m}$ . Dati espressi in  $\text{ng g}^{-1}$  di peso secco.

La concentrazione media di DDT totali nella frazione  $\geq 450 \mu\text{m}$  è stata di  $73,1 \text{ ng g}^{-1}$  p.s., di poco superiore (circa 1,3 volte) a quella della frazione  $\geq 850 \mu\text{m}$  ( $58,0 \text{ ng g}^{-1}$  p.s.). La concentrazione maggiore, misurata a gennaio 2018, è stata rilevata nella frazione  $\geq 450 \mu\text{m}$ . La frazione  $\geq 850 \mu\text{m}$  ha presentato valori confrontabili di DDT a maggio e a gennaio dell'anno successivo.

I risultati relativi alla determinazione del o,p'-DDD, p,p'-DDD, o,p'-DDE, p,p'-DDE, o,p'-DDT e p,p'-DDT riferiti al peso secco dei campioni sono riportati nelle figure 1.3 e 1.4, rispettivamente per la frazione dimensionale  $\geq 450 \mu\text{m}$  e per quella  $\geq 850 \mu\text{m}$ .

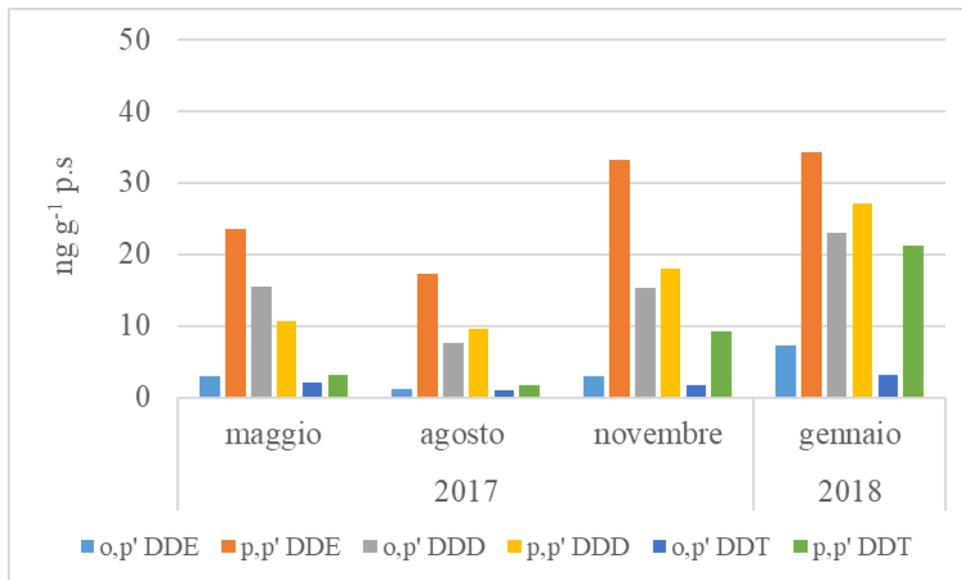


Fig.1.3. p,p'-DDT, suoi metaboliti e isomeri nello zooplancton (frazione  $\geq 450 \mu\text{m}$ ) nella stazione di Ghiffa nel 2017/18. I dati sono espressi in  $\text{ng g}^{-1}$  di peso secco.

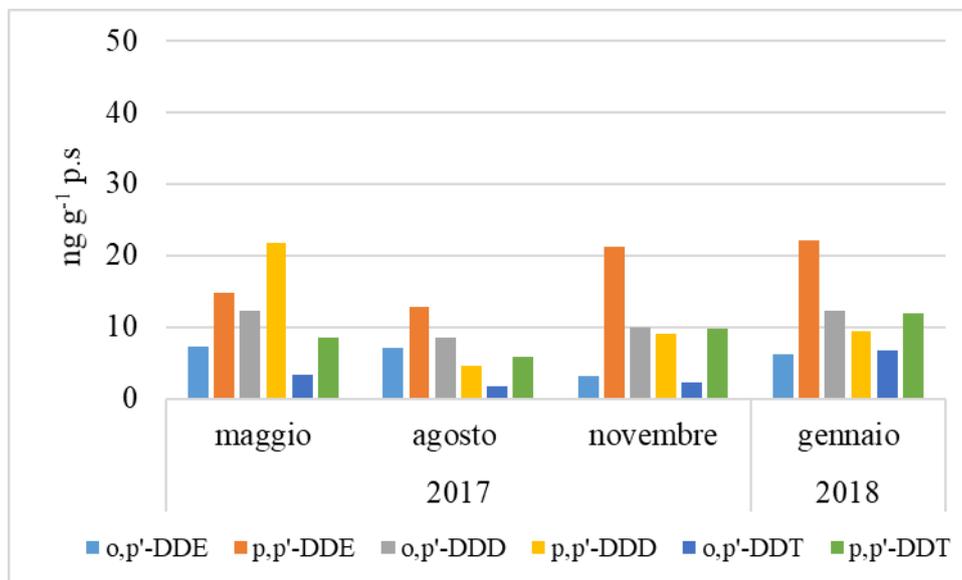


Fig. 1.4. p,p'-DDT, suoi metaboliti e isomeri nello zooplancton (frazione  $\geq 850 \mu\text{m}$ ) nella stazione di Ghiffa nel 2017/18. I dati sono espressi in  $\text{ng g}^{-1}$  di peso secco.

Tra i metaboliti e isomeri del p,p'-DDT, il p,p'-DDE risulta essere sempre prevalente ad eccezione di maggio nella frazione  $\geq 850 \mu\text{m}$ . La concentrazione maggiore di pp'-DDE è stata rilevata nella frazione  $\geq 450 \mu\text{m}$  a gennaio 2018, di poco superiore a quanto misurato a novembre 2017. Rilevante è anche la presenza di p,p'/op'-DDD; l'o,p'-DDD è risultato essere superiore al suo composto parentale a maggio nella frazione  $\geq 450 \mu\text{m}$ , ad agosto, novembre e gennaio nella frazione  $\geq 850 \mu\text{m}$ . A gennaio 2018 è da sottolineare la presenza in concentrazioni apprezzabili di pp' DDT in entrambe le frazioni campionate. In termini di valori medi annuali il p,p'-DDE è prevalente in entrambe le frazioni dimensionali, e superiore nella frazione  $\geq 450 \mu\text{m}$  ( $27,0 \text{ ng g}^{-1} \text{ p.s.}$ ;  $17,7 \text{ ng g}^{-1} \text{ p.s.}$  nella frazione  $\geq 850 \mu\text{m}$ ).

Considerando solo i composti op'- quello prevalente è sempre l'o,p'-DDD e raggiunge la massima concentrazione nello zooplancton  $\geq 450 \mu\text{m}$  a gennaio 2018.

Tra tutti i composti, 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, superando in un caso il p,p'-DDE, come già evidenziato. La presenza di o,p'-DDD conferma ancora una volta l'origine industriale della contaminazione. 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 1.5 e 1.6.

Le concentrazioni di PCB presentano un picco nella frazione  $\geq 450 \mu\text{m}$  a gennaio, mentre nella frazione  $\geq 850 \mu\text{m}$  le concentrazioni più alte e confrontabili sono state misurate a maggio e gennaio 2018. Le concentrazioni totali sono mediamente di poco superiori nella frazione  $\geq 450 \mu\text{m}$  (81,1 ng g<sup>-1</sup> p.s. e 65,8 ng g<sup>-1</sup> p.s.) e l'andamento delle concentrazioni risulta confrontabile, con una diminuzione in agosto e un progressivo aumento a gennaio.

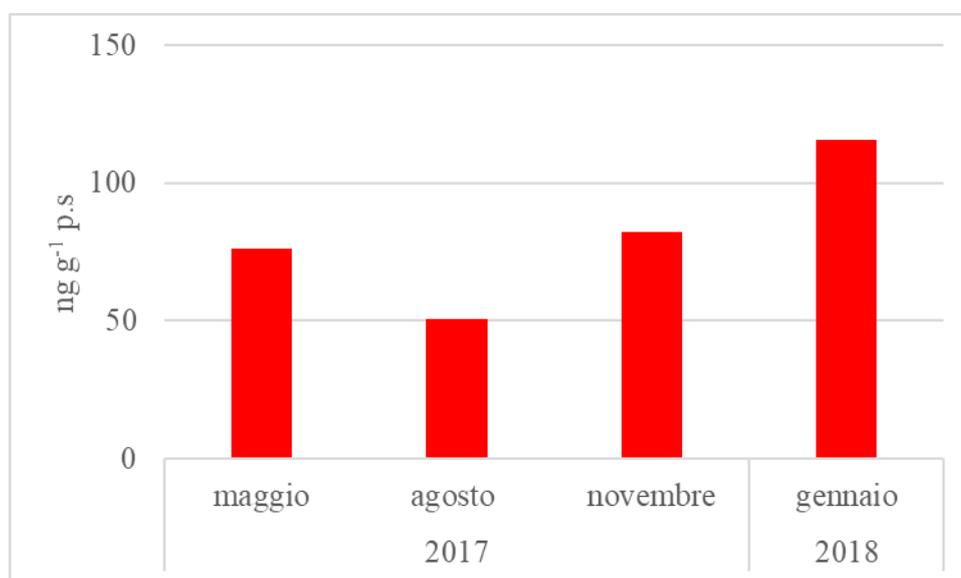


Fig. 1.5. PCB totali nella frazione di zooplancton  $\geq 450 \mu\text{m}$  nel 2017/18. Dati espressi in ng g<sup>-1</sup> di peso secco.

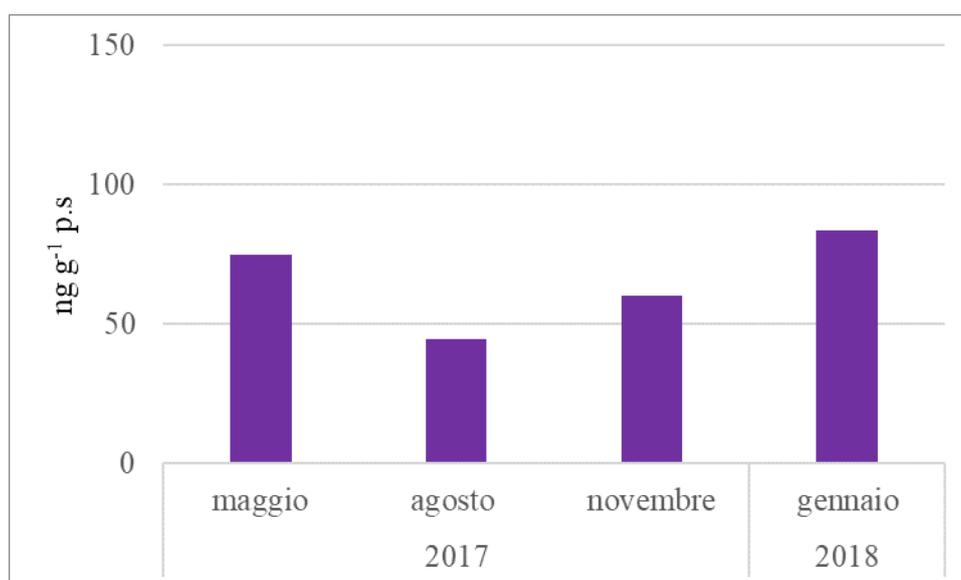


Fig. 1.6. PCB totali nella frazione di zooplancton  $\geq 850 \mu\text{m}$  nel 2017/18. Dati espressi in ng g<sup>-1</sup> di peso secco.

I profili dei congeneri nelle due frazioni dimensionali (Fig. 1.7 e 1.8) evidenziano che il maggior contributo ai PCB totali dell'anno che si verifica a gennaio sia determinato nella frazione  $\geq 450 \mu\text{m}$  dal PCB153, PCB 44, PCB28+31, PCB 138. Nella frazione di dimensioni maggiori il maggior contributo di maggio è dato dal PCB 101, PCB 149 e PCB 118; a gennaio deriva dal PCB 44, PCB 101 e PCB 138.

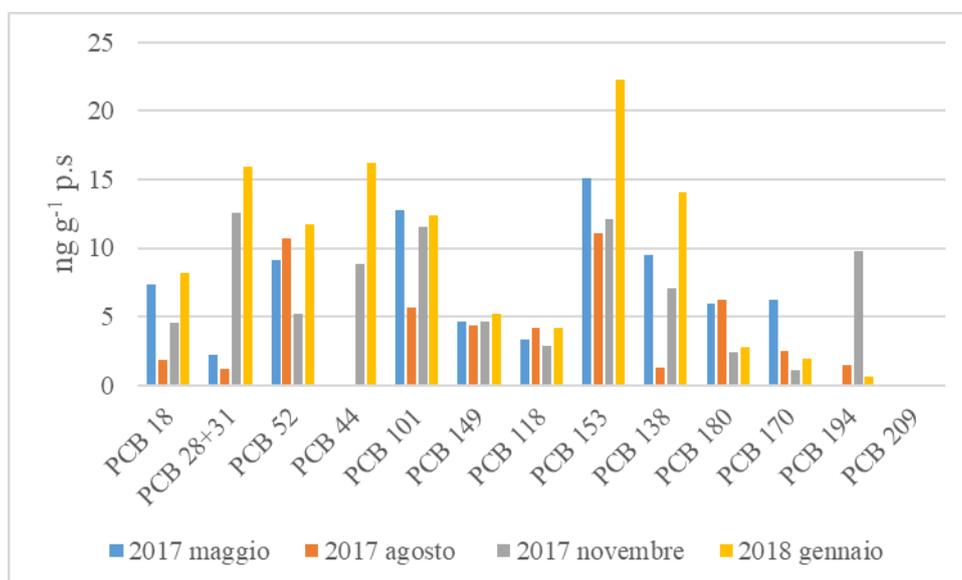


Fig. 1.7. Singoli congeneri di PCB nello zooplancton della frazione dimensionale  $\geq 450 \mu\text{m}$  nel 2017/18 nelle diverse stagioni. Dati espressi in  $\text{ng g}^{-1}$  di peso secco.

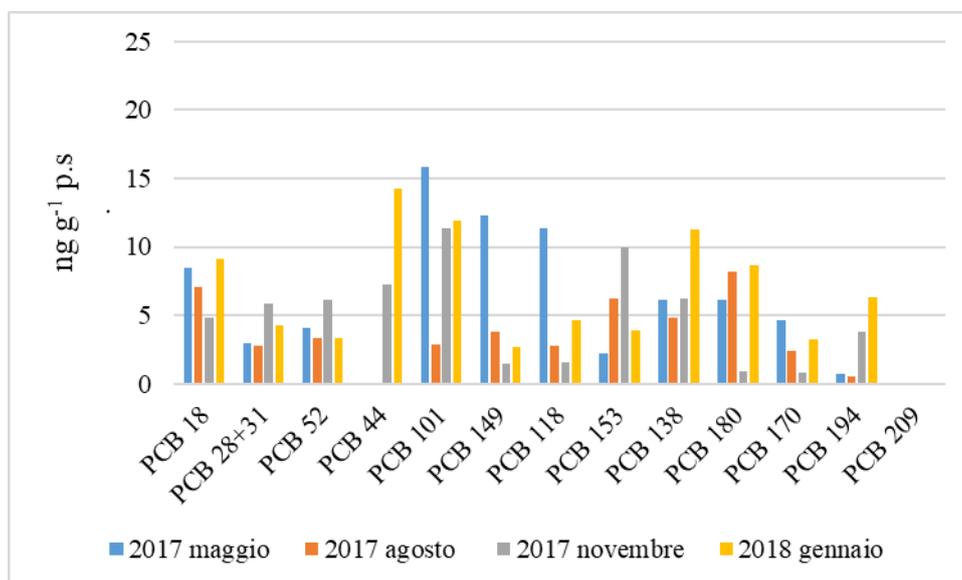


Fig. 1.8. Singoli congeneri di PCB nello zooplancton della frazione dimensionale  $\geq 850 \mu\text{m}$  nel 2017/18 nelle diverse stagioni. Dati espressi in  $\text{ng g}^{-1}$  di peso secco.

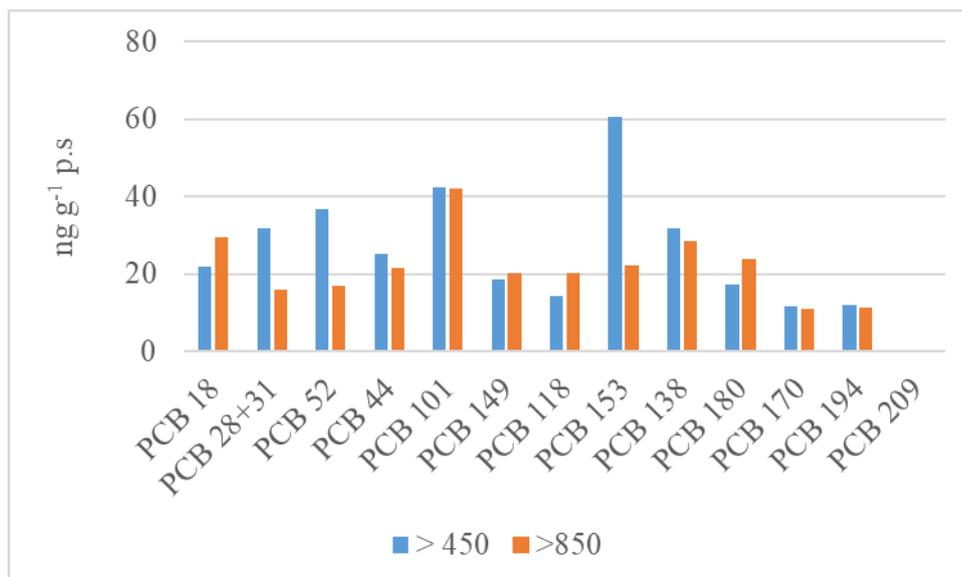


Fig. 1.9. Concentrazioni totali annuali dei diversi congeneri di PCB nelle diverse frazioni di zooplancton nel maggio 2017/gennaio 2018. Dati espressi in ng g<sup>-1</sup> di peso secco.

In relazione alle concentrazioni totali annuali dei diversi congeneri la frazione di zooplancton  $\geq 450 \mu\text{m}$  è generalmente la più contaminata (Fig. 1.9), ad eccezione del PCB 18, PCB 118 e PCB 180. Il valore più alto in assoluto è stato registrato per il PCB 153, seguito da PCB 101 e PCB 138.

Per determinare la concentrazione di mercurio, gli organismi campionati stagionalmente 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). L'accuratezza è stata verificata tramite analisi del materiale certificato BCR278 *Mussel tissue*, del *Bureau Communautaire de Référence*, per il quale il recupero è stato del 105%. Il coefficiente di variazione percentuale è risultato  $\leq 5\%$ .

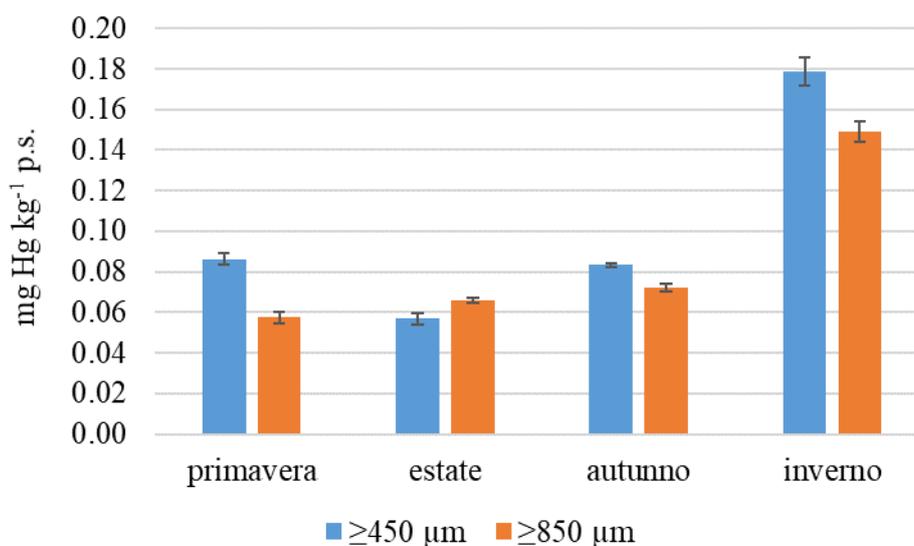


Fig. 1.10. Concentrazioni di mercurio totale (mg Hg kg<sup>-1</sup> p.s.) riscontrate nello zooplancton (frazioni dimensionali  $\geq 450 \mu\text{m}$  e  $\geq 850 \mu\text{m}$ ) campionato nella stazione di Ghiffa nel 2017 in quattro stagioni.

La frazione comprendente anche gli organismi di taglia inferiore ( $\geq 450 \mu\text{m}$ ) è risultata generalmente quella con maggiore concentrazione di mercurio, in particolare in inverno ( $0,179 \text{ mg Hg kg}^{-1} \text{ p.s.}$ ) (Fig. 1.10). Quest'ultimo valore è il più alto della serie e conferma i risultati del 2016, evidenziando come le concentrazioni invernali siano significativamente più elevate rispetto a quelle delle altre stagioni (CIPAIS, 2017).

Anche la frazione comprendente organismi di taglia maggiore ( $\geq 850 \mu\text{m}$ ) conferma il picco invernale, con una concentrazione di  $0,149 \text{ mg Hg kg}^{-1} \text{ p.s.}$ , un valore triplicato rispetto a quello primaverile ( $0,058 \text{ mg Hg kg}^{-1} \text{ p.s.}$ ).

A scopo esplorativo è stata effettuata l'analisi del metilmercurio sui campioni di taglia  $\geq 450 \mu\text{m}$  raccolti in primavera e estate (Fig. 1.11). Le analisi sono state effettuate in GC-MS secondo la metodica descritta nel capitolo 3 per l'analisi del metil-mercurio nella fauna ittica. Il recupero sul materiale certificato BCR-414 plankton del *Community Bureau of Reference* è stato dell'86%, mentre il coefficiente di variazione è risultato  $\leq 5\%$ .

Le concentrazioni di MeHg sono risultate in entrambe le stagioni attorno a  $40 \mu\text{g Hg kg}^{-1} \text{ p.s.}$ , valori paragonabili (se espressi su peso secco) a quelli ottenuti per il benthos indigeno del Toce (cfr. capitolo 6). La percentuale di MeHg rispetto al mercurio totale è risultata del 48% in primavera e del 66% in estate, in linea con le percentuali ottenute per il benthos indigeno nei siti a valle dell'insediamento produttivo di Pieve Vergonte. Data la rilevanza della componente zooplanctonica come risorsa trofica per i pesci del lago, l'analisi del MeHg può costituire un supporto alle indagini relative al mercurio nel comparto ittico e, più in generale, nelle catene trofiche pelagiche del lago (Guzzella et al., 2018).

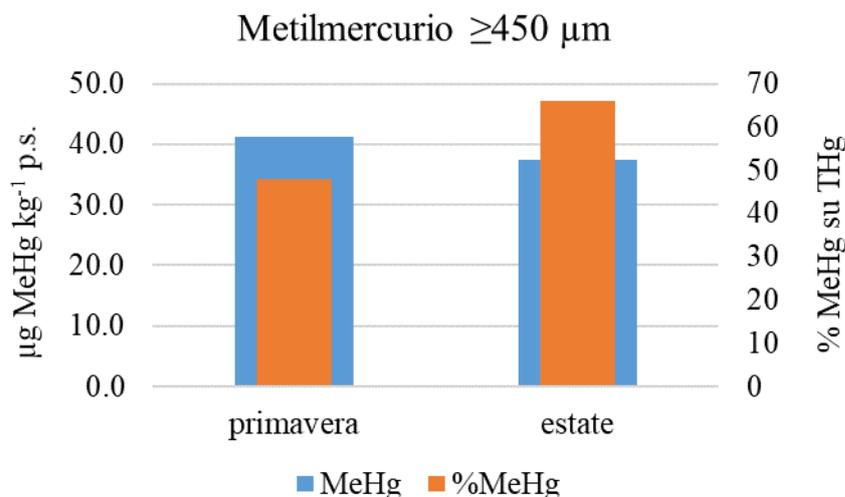


Fig. 1.11. Concentrazioni di metilmercurio ( $\mu\text{g Hg kg}^{-1} \text{ p.s.}$ ) e percentuali di MeHg rispetto al mercurio totale riscontrate nello zooplancton (frazione dimensionale  $\geq 450 \mu\text{m}$ ) campionato nella stazione di Ghiffa in due stagioni.

L'analisi microscopica dei campioni zooplanctonici ha evidenziato una forte dominanza, in termini di contributo percentuale in biomassa, dei consumatori primari in tutte le stagioni nella frazione  $\geq 450 \mu\text{m}$ , e in primavera e in inverno nella frazione  $\geq 850 \mu\text{m}$  (Fig. 1.12). In particolare la biomassa dei campioni della frazione  $\geq 450 \mu\text{m}$  a maggio, agosto e gennaio erano costituiti per la maggior parte dal *filter feeder Daphnia* (43%-60%), sostituito a novembre da *Eubosmina* (49%). Come di consueto, invece, i consumatori primari della frazione  $\geq 850 \mu\text{m}$  erano composti esclusivamente da *Daphnia*, presente in percentuali ragguardevoli ( $> 80\%$ ) solo in primavera e inverno. Di particolare importanza sono risultati anche i ciclopidi, soprattutto a maggio e novembre quando costituivano circa un terzo della biomassa totale. I grandi cladoceri predatori, invece, sono risultati dominanti in agosto e

novembre nei campioni rappresentativi degli organismi di taglia maggiore, quando costituivano circa i due terzi della biomassa totale.

L'analisi degli isotopi stabili ha mostrato che il pattern di arricchimento dell'isotopo dell'azoto nella frazione  $\geq 450 \mu\text{m}$  ha ricalcato quanto già osservato gli scorsi anni, infatti il massimo arricchimento nel segnale isotopico dell'azoto è stato registrato in inverno, mentre quello minimo è stato misurato in agosto (Fig. 1.13). Invece, è stato rilevato un arricchimento in  $\delta^{15}\text{N}$  della frazione  $\geq 850 \mu\text{m}$  leggermente superiore in estate rispetto alla primavera. Tuttavia, in generale le variazioni stagionali nel segnale isotopico dell'azoto delle due frazioni sono risultate in accordo con la dinamica stagionale delle concentrazioni di DDT e PCB totali nelle due frazioni dimensionali analizzate.

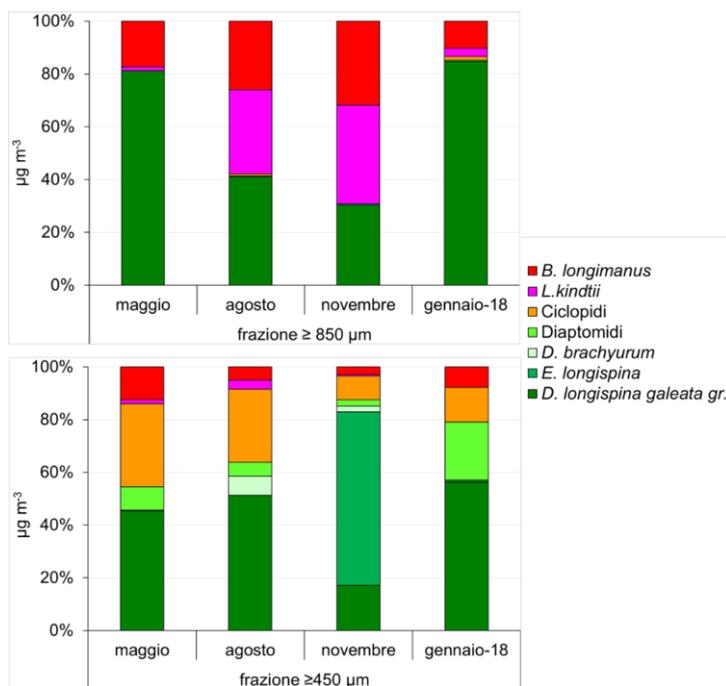


Fig. 1.12. Contributo relativo dei taxa zooplanctonici alla biomassa totale dello zooplancton di rete nelle due frazioni dimensionali analizzate.

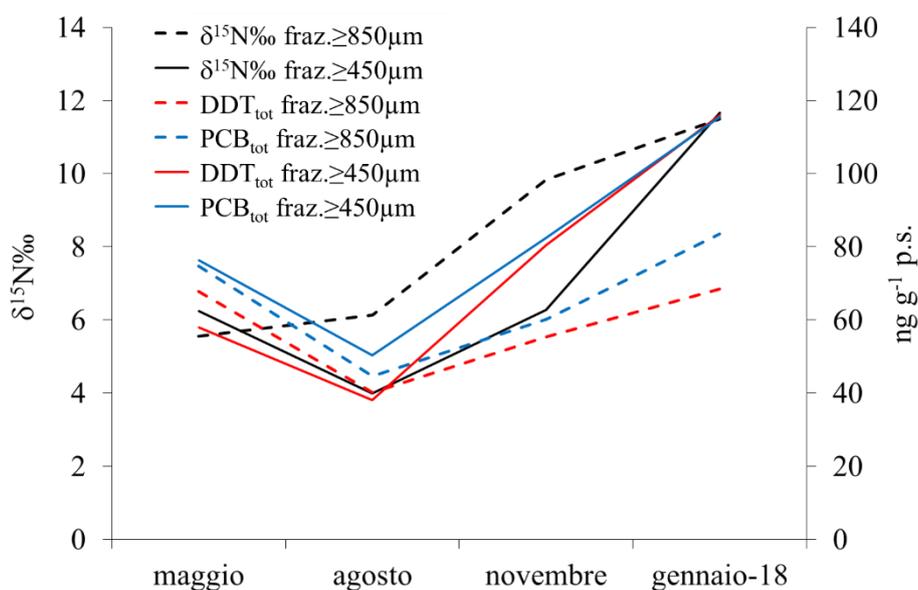


Fig. 1.13. Variazioni stagionali nel segnale isotopico dell'azoto e nelle concentrazioni di DDTs e PCBs nelle due frazioni dimensionali dello zooplancton analizzate

## 2. BIOMONITORAGGIO CON MOLLUSCHI

Andrea Binelli, Camilla Della Torre, Università degli Studi di Milano  
Laura Marziali, Lucia Valsecchi, Clara Zanini, CNR-IRSA, Brugherio (MB)

### *Campionamento e determinazione analitica degli inquinanti organici*

Il prelievo dei bivalvi è avvenuto in due giorni consecutivi alla fine di maggio 2017, nel periodo pre-riproduttivo, come indicato dalla percentuale lipidica misurata, sempre superiore al 15% rispetto al peso secco, almeno per gli esemplari di *Dreissena polymorpha* (Tab. 2.1). Infatti, nella stazione di campionamento di Luino non è stato possibile prelevare tali bivalvi, in quanto abbiamo riscontrato la totale scomparsa di *D. polymorpha* in questo sito. Anche negli altri punti di campionamento abbiamo osservato un'estesa mortalità, probabilmente dovuta al periodo estremamente caldo che si è verificato poco prima del campionamento. Gli unici bivalvi che siamo riusciti a prelevare a Luino sono stati alcuni esemplari di *Unio sp.* che, vivendo infossati nei sedimenti, potrebbero non aver risentito dello sbalzo di temperatura, che per organismi stenotermi che necessitano di un periodo di acclimatazione potrebbe risultare fatale. Comunque, in un precedente lavoro (dati non pubblicati) il nostro Gruppo di Ricerca aveva dimostrato come il bioaccumulo dei composti di sintesi fosse praticamente identico in *D. polymorpha* e *Unio sp.*, in quanto entrambe filtrano e si cibano di materiale particolato sospeso, cui sono adsorbiti i composti di sintesi.

Sono stati selezionati unicamente gli esemplari di *D. polymorpha* 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. Per quanto riguarda *Unio sp.*, invece, sono stati utilizzati tutti gli esemplari campionati perché presentavano lunghezze superiori ai 4 cm e, quindi, di età superiore all'anno (Alderidge, 1999).

Le otto diverse stazioni di campionamento (Fig. 2.1) sono state scelte per coprire il più uniformemente possibile il perimetro del lago, con particolare riguardo alla zona prossima al Bacino Borromeo, ritenuta l'area a maggiore rischio ambientale.

Area settentrionale: **Brissago**

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

Bacino di Pallanza: **Baveno, Suna**

Area meridionale: **Brescia, 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<sup>-1</sup> p.s. e 0,35 ng g<sup>-1</sup> p.s per il p,p'-DDT e relativi composti omologhi;
- 0,15 ng g<sup>-1</sup> p.s. e 0,35 ng g<sup>-1</sup> p.s. per i congeneri di PCB e i PBDE;
- 0,1 ng g<sup>-1</sup> p.s. e 0,25 ng g<sup>-1</sup> 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 per *D. polymorpha* sono compresi tra il 15,1% riscontrato a Pallanza e il 16,5% a Ranco, leggermente superiori ai valori rilevati nel 2016. La percentuale lipidica rilevata negli esemplari di *Unio sp.* prelevati a Luino è stata del 7%. 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. 2.1 Parametri morfo-fisiologici degli esemplari di *D. polymorpha* campionati a maggio 2017. Nel sito di Luino sono stati prelevati esemplari di *Unio sp.*

<i>Stazione di campionamento</i>	<i>Lunghezza media degli esemplari (cm ± d.s.)</i>	<i>Peso lipidico medio (g)</i>	<i>Frazione lipidica media (% su peso secco)</i>
BAVENO	1,7 ± 0,2	0,2570	16,4
BREBBIA	1,7 ± 0,2	0,2439	15,8
BRISSAGO	1,8 ± 0,2	0,2389	15,7
LAVENO	1,7 ± 0,2	0,2357	15,2
LUINO*	5,6 ± 0,4	0,1109	7,0
RANCO	1,6 ± 0,2	0,2498	16,5
SUNA	1,8 ± 0,2	0,2370	15,7
PALLANZA	1,6 ± 0,2	0,2289	15,1



Fig. 2.1 Area di studio e siti di campionamento utilizzati per il prelievo di *D. polymorpha* e *Unio sp.* (Luino).

### Contaminazione da DDT

Le concentrazioni medie della somma del p,p'-DDT e dei suoi omologhi (DDx), normalizzate sulla frazione lipidica, sono riportate in Figura 2.2. Come si evince, le concentrazioni maggiori sono state rilevate nel Bacino Borromeo, che presenta una concentrazione media di 1922 ng g<sup>-1</sup> lipidi, risultando l'area del lago più inquinata da questa classe di composti. Questo valore è addirittura il triplo rispetto al livello medio misurato nelle otto stazioni di campionamento (666 ng g<sup>-1</sup> lipidi). Nello specifico, il sito più contaminato è risultato Baveno con 2354 ng g<sup>-1</sup> lipidi. La zona meno contaminata risulta, invece, l'area settentrionale del Lago Maggiore, dove la concentrazione di DDT e omologhi rilevata è pari a 566 ng g<sup>-1</sup> lipidi. L'area centrale e meridionale presentano, invece, contaminazioni intermedie, confermando ancora una volta l'estrema disomogeneità dell'inquinamento da DDx nel Verbano.

Il pattern di distribuzione dei contaminanti risulta abbastanza omogeneo in tutti i siti di campionamento (Fig. 2.2). Il composto parentale è presente in percentuali i cui valori sono compresi tra il 6,5% di Luino e il 14% della stazione di Baveno. Il metabolita più rappresentativo in tutte le stazioni è il p,p'-DDE, con percentuali tra il 27,1% di Suna e il 44,3% di Luino. Le concentrazioni di p,p'-DDD, comprese tra il 21,6% di Laveno e il 28,7% di Brissago, pur essendo rilevanti, rimangono sempre inferiori rispetto al p,p'-DDE. Tra gli omologhi o,p'-sostituiti, il più rappresentato è l'o,p'-DDD, con valori che raggiungono il 27,1% di Pallanza e non scendono sotto il 17,5% di Luino. L'o,p'-DDT e o,p'-DDE raggiungono rispettivamente percentuali massime di 8,9% (Suna) e 4,8% (Brebbia).

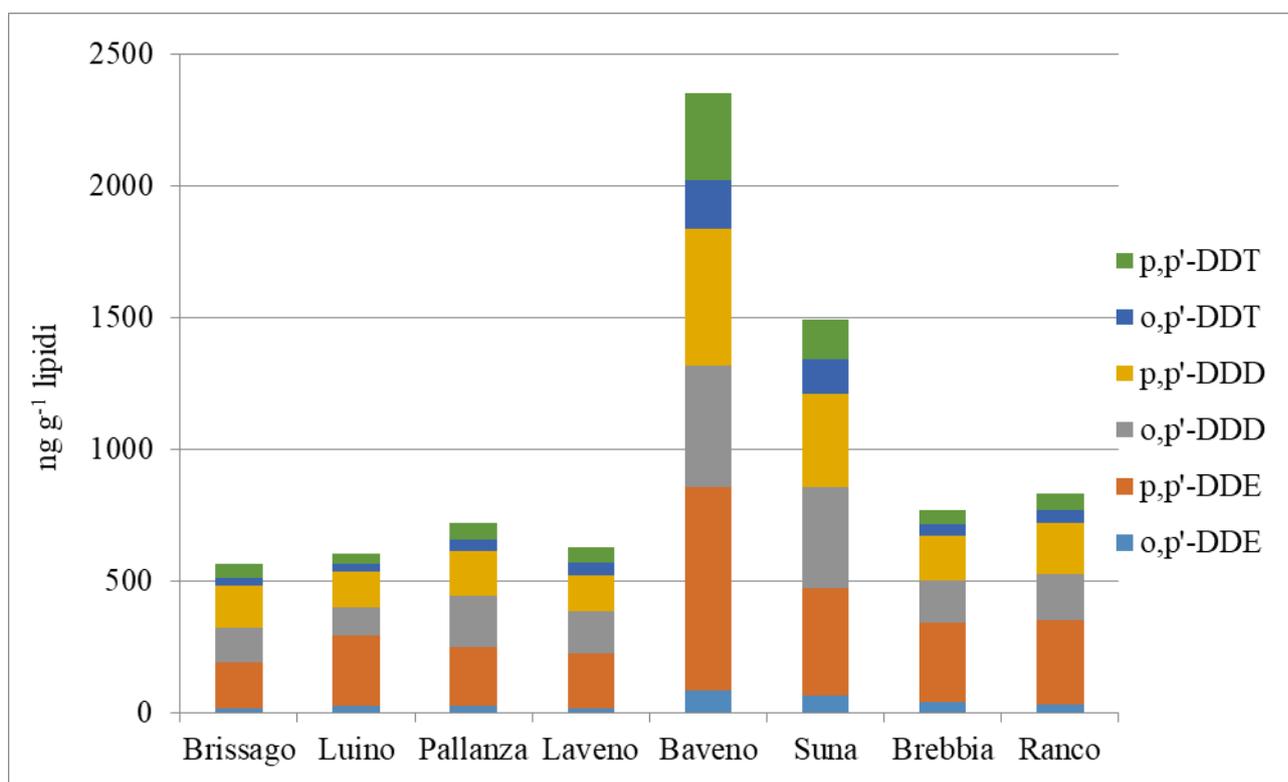


Fig. 2.2 Concentrazione dei DDT totali misurata nelle otto stazioni di campionamento nel mese di maggio 2017, con i rispettivi valori isomerici.

In Figura 2.3 sono riportate le medie delle percentuali dei diversi DDx misurate nelle otto stazioni di prelievo nel 2017. Il p,p'-DDT rappresenta mediamente il 10% dell'intero pattern di contaminazione, mentre i due omologhi p,p'-DDE e p,p'-DDD raggiungono le percentuali maggiori, con il 34% e il 23%, rispettivamente. Piuttosto particolare è la percentuale dell'o,p'-DDD, che raggiunge ben il 22%, decisamente superiore a quelle degli altri due isomeri o,p'-DDT e o,p'-DDE.

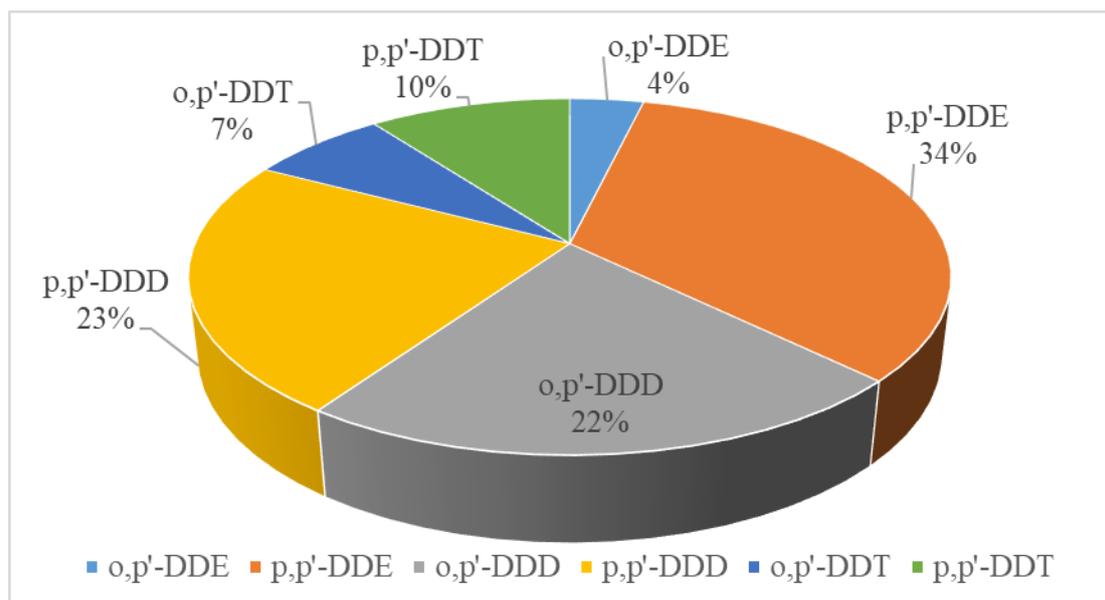


Fig. 2.3 Percentuale media dei DDx misurati nelle otto stazioni di campionamento.

Per ogni stazione di campionamento sono stati calcolati i rapporti isomerici p,p'-DDT/p,p'-DDE e p,p'-DDE/p,p'-DDD (Tab. 2.2). Il primo è utilizzato sia per ricavare informazioni sulle trasformazioni del composto parentale, che per valutare se la contaminazione da DDT è pregressa o recente. Infatti, da questo rapporto è possibile ottenere una datazione approssimativa dell'inquinamento: valori del rapporto superiori a 0,33 indicano una contaminazione recente, in caso contrario è considerata pregressa. Il secondo rapporto valuta se la degradazione del p,p'-DDT avviene in condizioni aerobiche o anaerobiche: se il valore del rapporto è <1, la degradazione anaerobica prevale su quella aerobica.

Il rapporto isomerico p,p'-DDT/p,p'-DDE, calcolato a partire dalle concentrazioni dei campioni del 2017, risulta superiore a 0,33 solamente a Baveno e Suna, entrambi localizzati nel Bacino Borromeo. Si può, quindi, affermare che quest'area è interessata sorprendentemente da una contaminazione recente, al contrario del resto del lago.

La degradazione del composto parentale risulta, inoltre, essere prevalentemente aerobica, dato che il rapporto p,p'-DDE/p,p'-DDD è sempre >1. Per quanto riguarda la stazione di Brissago, che presenta un valore prossimo all'unità, è stata probabilmente interessata in maniera simile da entrambi i tipi di degradazione.

Tabella 2.2 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	0,30	0,15	0,28	0,29	0,43	0,37	0,17	0,20
p,p'-DDE/p,p'-DDD	1,07	1,97	1,30	1,55	1,47	1,15	1,80	1,65

### 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 308 ng g<sup>-1</sup> lipidi (Fig. 2.4), perfettamente confrontabile con il dato 2016 e leggermente superiore al valore considerato di *background* (250 ng g<sup>-1</sup> lipidi) per i laghi subalpini (CIP AIS, 2014). Nel dettaglio, i tre siti più contaminati sono stati Baveno, Laveno e Luino, con valori superiori ai 400 ng g<sup>-1</sup> lipidi, mentre tutti gli altri si attestano su valori attorno o inferiori ai 300 ng g<sup>-1</sup> lip. (Fig. 2.4).

Il pattern di contaminazione è omogeneo in tutte le otto stazioni di campionamento e i congeneri più rappresentati sono il CB-153, con percentuali tra circa il 26% di Pallanza e il 22% di Baveno, e il CB-138, con percentuali variabili tra 25% di Brescia e il 20% di Baveno. I successivi PCB più presenti, ma con percentuali minori, sono il CB-149, CB-118, CB-101 (penta- ed esa-clorurati) e il CB-180 (epta-clorurato). I composti tri- e tetra-clorurati sono stati, invece, rilevati a livelli trascurabili in tutti i siti di campionamento. Ciò può essere dovuto alla loro elevata volatilità, dato il basso peso molecolare di questa classe di PCB. Gli otto-clorurati (CB-194 e CB-209) sono anch'essi presenti in percentuali molto basse e trascurabili in tutti i siti di campionamento. Questo a causa della loro elevata lipofilità, che determina il legame di questi composti alla frazione di carbonio organico presente nel particolato sospeso, rendendosi meno biodisponibili da parte di *D. polymorpha*, che assimila gli inquinanti principalmente dall'acqua. Inoltre, la bassa presenza di questi composti nei campioni analizzati può essere anche conseguenza del fatto che tali grosse molecole sono caratterizzate da un elevato ingombro sterico e quindi riescono ad attraversare la membrana citoplasmatica con maggiore difficoltà (CIP AIS, 2008).

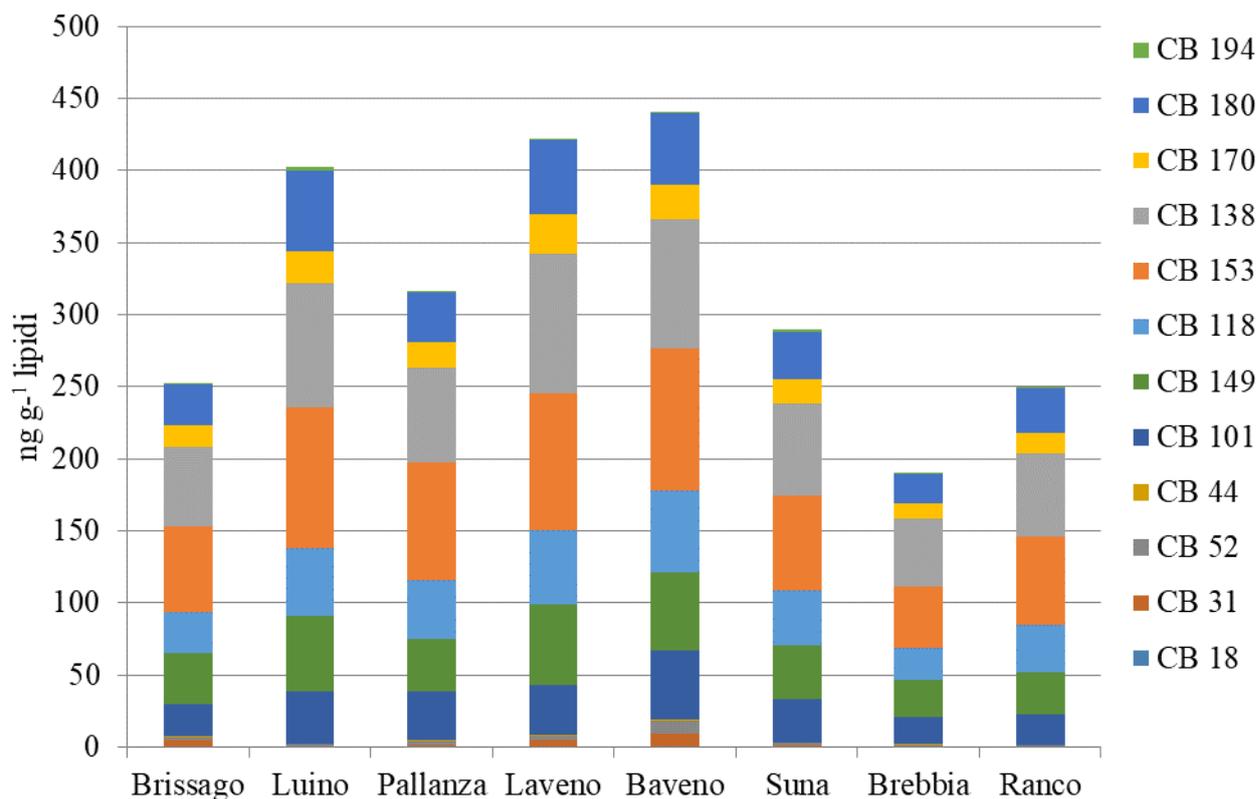


Fig. 2.4 Concentrazione dei PCB totali misurata nelle otto stazioni di campionamento nel mese di maggio 2017, con i relativi rapporti tra congeneri.

Analizzando le percentuali medie rilevate nelle otto stazioni di prelievo (Fig. 2.5), i due congeneri maggiormente presenti nel Verbano sono il CB-153 (23%) e il CB-138 (22%), come atteso, mentre i CB-118, CB-149 e il CB-180 hanno valori percentuali attorno al 12%. Il CB-170 e il CB-101 sono compresi mediamente tra il 5 e il 10%, mentre gli altri sono rilevabili a concentrazioni trascurabili e poco significative.

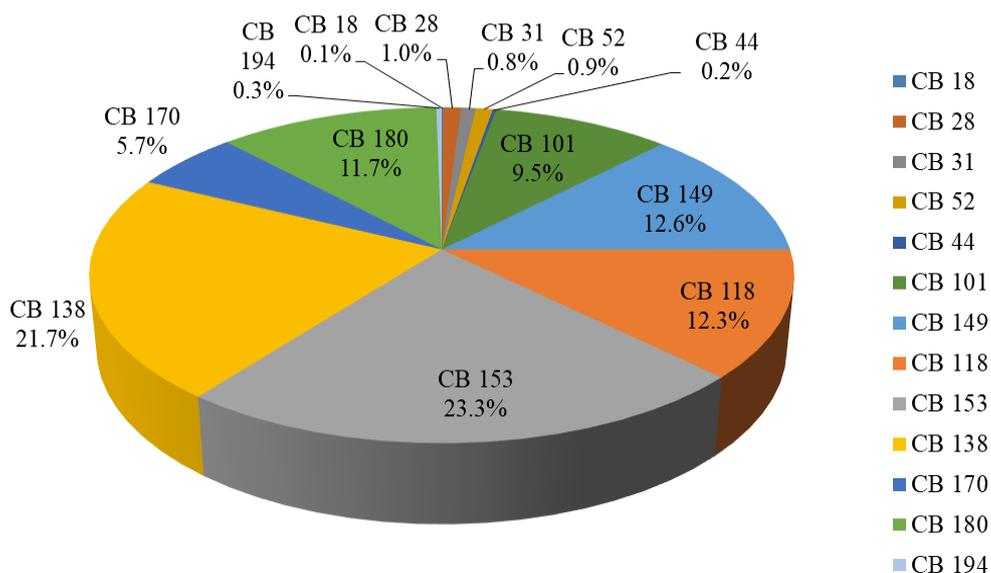


Figura 2.5 Percentuale media dei diversi congeneri di PCB misurati nelle otto stazioni di campionamento nel maggio 2017.

Per quanto riguarda i *dioxin like*-PCB, in figura 2.6 sono riportati i valori medi normalizzati sul peso lipidico dei congeneri analizzati per le otto stazioni campionate, con i relativi rapporti tra congeneri. L'andamento della contaminazione è piuttosto omogeneo lungo tutto il bacino lacustre, simile a quello rilevato per i PCB indicatori, in quanto il Bacino Borromeo è l'area con la maggior contaminazione media (73 ng g<sup>-1</sup> lip.), molto simile però anche a quella rilevata a centro-lago (72 ng g<sup>-1</sup> lip.). Le aree più settentrionali e meridionali, invece, presentano una contaminazione da *dioxin like*-PCB più bassa, attorno ai 43 ng g<sup>-1</sup> lip. 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, 2008),

Entrando nel dettaglio, il più rappresentato è il CB-114, con percentuali tra il 61% di Pallanza e 53% di Laveno. Segue il CB-123, con percentuali variabili tra il 29% di Brebbia e il 24% di Suna e il CB-157 che oscilla tra 7% e 10% (Pallanza e Luino, rispettivamente). A percentuali più basse, che non superano il 6%, abbiamo misurato il CB-156. Tutti gli altri congeneri di DL-PCB presentano valori trascurabili. Infine, i congeneri CB-118 e CB-169 sono sempre risultati inferiori al limite di rilevabilità (<l.r.), mentre i CB-126 e CB-81 sono stati rilevati solamente in alcuni degli otto siti di campionamento. E' opportuno sottolineare che la contaminazione da *dioxin like*-PCB si è notevolmente abbassata in tutti i siti di campionamento rispetto al triennio precedente, in cui invece si era assistito a un brusco aumento dei livelli di questa classe di composti (CIP AIS, 2017). Infatti, il rapporto dei *dioxin like*-PCB rappresenta nel 2017 solo il 16% rispetto alla somma totale di tutti i PCB analizzati, percentuale esattamente uguale a quella ottenuta nel 2013, antecedente all'incremento osservato per i *dioxin like*-PCB nel triennio 2014-2016.

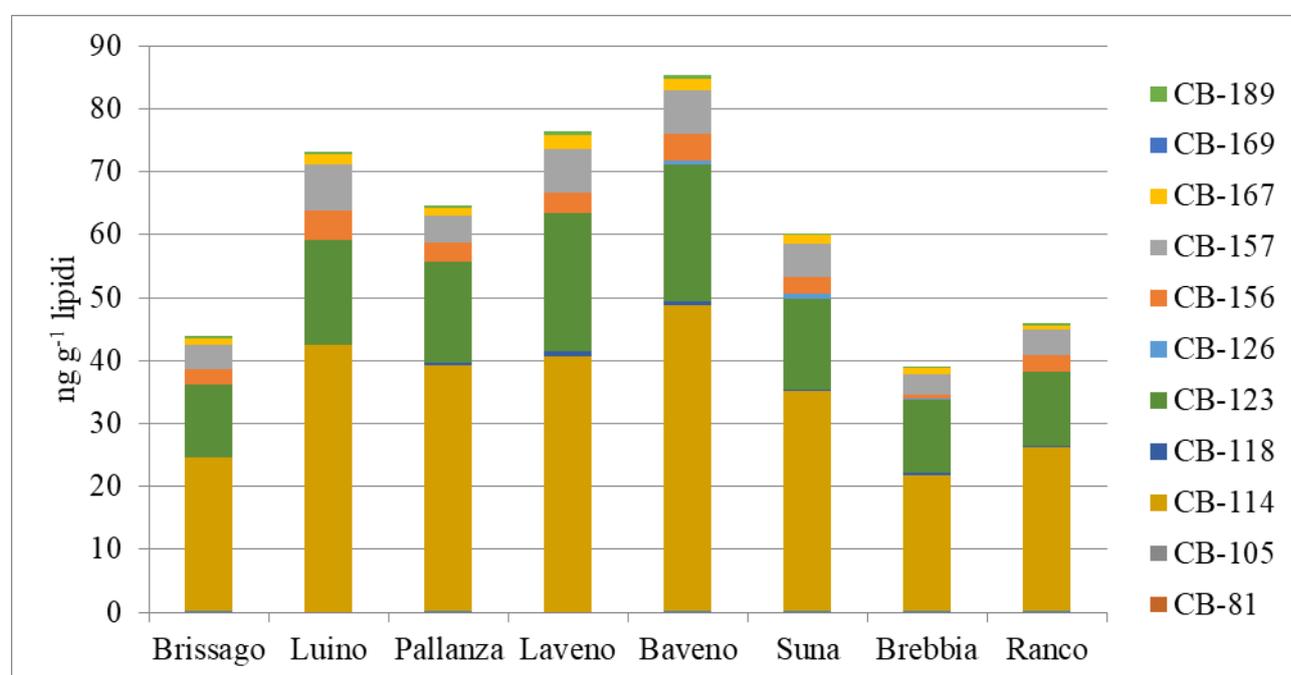


Figura 2.6 Percentuale media dei diversi congeneri di *dioxin like*-PCB misurati nelle otto stazioni di campionamento.

## Contaminazione da IPA

La contaminazione del Verbano da parte di questa classe di composti appare piuttosto disomogenea (Fig. 2.7) ed è prevalentemente localizzata nel Bacino Borromeo (213 ng g<sup>-1</sup> lip.), esattamente come nel 2016, seguita dalla zona centrale (177 ng g<sup>-1</sup> lip.). Valori più bassi, come per le altre classi di contaminanti indagate, sono stati rilevati nella zona più meridionale (94 ng g<sup>-1</sup> lip.) e settentrionale (50 ng g<sup>-1</sup> lip.), rispettivamente. Nel dettaglio, la stazione di campionamento più contaminata nel 2017 risulta essere Baveno, con una concentrazione degli IPA totali di 343 ng g<sup>-1</sup> lipidi, contro i soli 35 ng g<sup>-1</sup> lipidi misurati a Ranco, la stazione meno inquinata dell'intero perimetro del Verbano. Il valore medio delle otto stazioni di prelievo si attesta attorno a 133 ng g<sup>-1</sup> lipidi, valore decisamente più basso rispetto al dato 2016 (449 ng g<sup>-1</sup>lip.).

Gli IPA a 2 e 3 anelli aromatici sono presenti nelle percentuali tra il 67% di Laveno e lo 0,1% a Ranco, ma non tutti sono stati rilevati nelle otto stazioni. Gli IPA a 4 anelli aromatici hanno un *range* compreso tra il 71% di Ranco e il 27% di Laveno, tenendo conto che l'unico IPA a 4 anelli aromatici rilevato in tutte le stazioni è stato il crisene, mentre il fluorantene non è stato rilevato in nessuna stazione (<d.l.). Gli IPA a 5 anelli aromatici sono presenti in tutte le aree del lago in percentuali tra il 4% di Laveno e il 31% di Pallanza, escluso il benzo(α)pirene, che non è stato rilevato in nessuna stazione (<d.l.). Infine, tra gli IPA a 6 anelli aromatici, l'unico rilevato in tutte le stazioni di campionamento è il benzo(g,h,i)pirene.

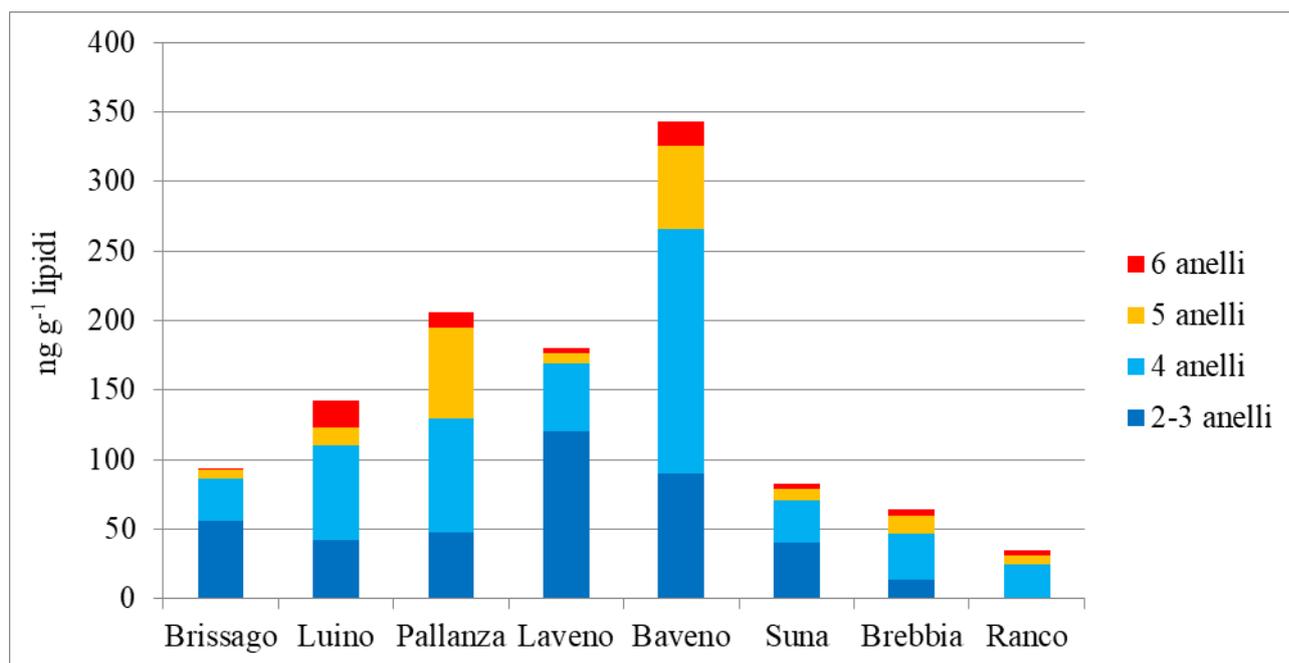


Figura 2.7 Concentrazione degli IPA totali misurata nelle otto stazioni di campionamento nel mese di maggio 2017, con i valori relativi alle diverse classi.

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 2.3 vengono mostrati i rapporti LMW/HMW per le otto stazioni del Verbano.

Il valore più alto in assoluto è stato calcolato per Laveno (2,76), seguito da Brissago (1,56), mentre tutte le altre stazioni hanno un valore del rapporto inferiore a 1. Quindi, per le due stazioni di Laveno e Brissago si può presumere un'origine petrogenica della contaminazione da IPA, mentre per il resto della cuvetta lacustre si sospetta un'origine pirogenica, legata quindi più a combustioni incomplete di materiale organico, piuttosto che a sversamenti diretti d'idrocarburi. Il valore molto prossimo all'unità rilevato a Suna (0,98) potrebbe indicare una contaminazione mista.

Tabella 2.3 Rapporti LMW/HMW calcolati in ciascuna delle otto stazioni di campionamento.

	Brissago	Luino	Pallanza	Laveno	Baveno	Suna	Brebbia	Ranco
<b>LMW/HMW</b>	1,56	0,42	0,30	2,76	0,36	0,98	0,34	0,00

La figura 2.8 mostra la media delle percentuali delle diverse classi di IPA rilevati nelle otto stazioni di campionamento del Verbano nel 2017. Come si può osservare, gli IPA leggeri (2-3 anelli condensati) rappresentano più di un terzo (36%) dell'intero *pattern* di contaminazione, mentre gli IPA a 4 anelli condensati rappresentano la frazione maggiormente rappresentata con il 43% degli IPA totali. Infine, percentuali più modeste sono state rilevate per gli IPA a 5 (15%) e 6 anelli condensati (6%). 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.). E' comunque da sottolineare come il livello medio di IPA riscontrati nel 2017 nel Verbano rappresenti il valore più basso mai rilevato dal 2008.

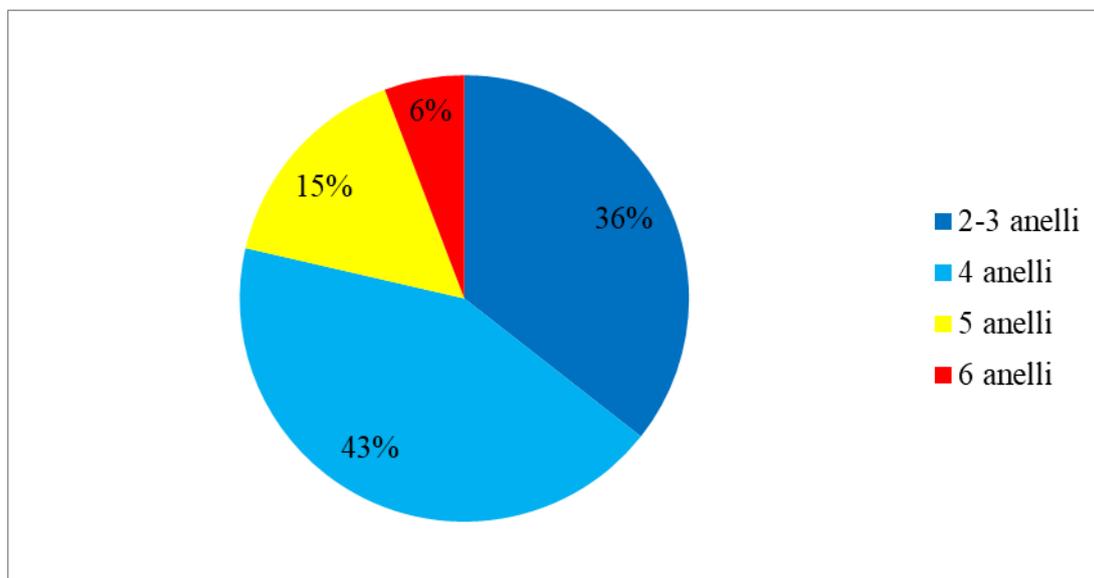


Figura 2.8 Percentuale media dei diversi IPA misurati nelle otto stazioni di campionamento nel 2017.

### 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 2.9, si può dedurre che la contaminazione da PBDE risulta alquanto disomogenea all'interno del Lago Maggiore. A un valore medio decisamente basso osservato nella stazione di Brissago (251 ng g<sup>-1</sup> lipidi), si contrappone un picco di contaminazione a Suna (1920 ng g<sup>-1</sup> lipidi), superiore addirittura al sito di Baveno (1144 ng g<sup>-1</sup> lipidi), che nel 2016 aveva invece mostrato i livelli di PBDE maggiori. Negli altri siti le concentrazioni dei PBDE risultano tutti attorno ai 500-600 ng g<sup>-1</sup> lipidi. Tendenzialmente possiamo sottolineare come il Bacino Borromeo sia, ancora una volta, la zona del Verbano più contaminata (media=1532 ng g<sup>-1</sup> lipidi) da questa classe d'inquinanti, seguita dalla zona centrale (568 ng g<sup>-1</sup> lipidi) e meridionale (546 ng g<sup>-1</sup> lipidi), e infine da quella più settentrionale del Verbano, con Brissago come unico rappresentante.

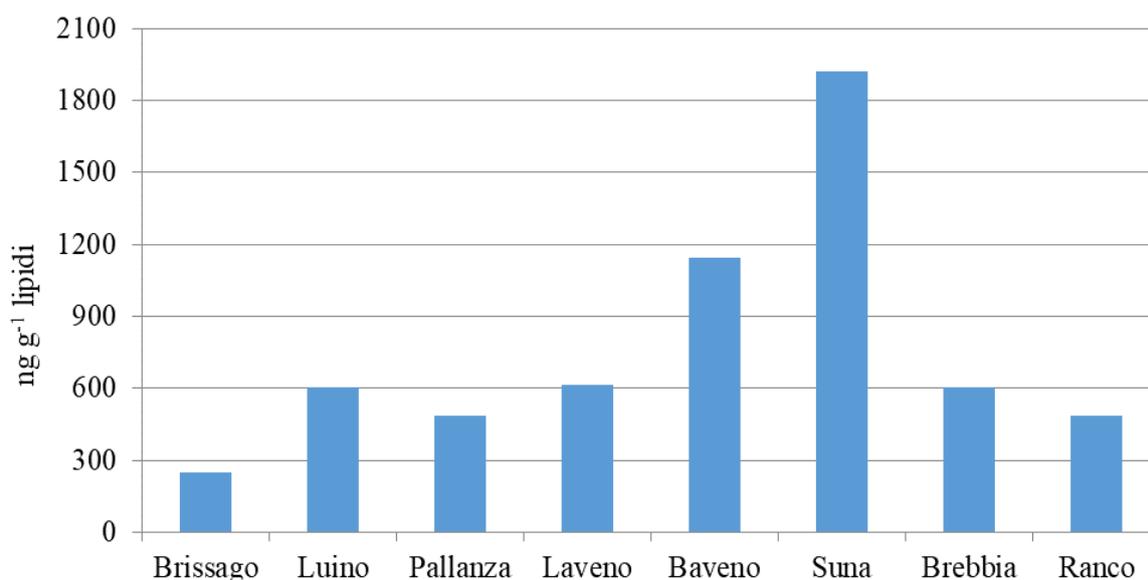


Figura 2.9 Concentrazione dei PBDE totali misurata nelle otto stazioni di campionamento nel mese di maggio 2017.

Il pattern di contaminazione risulta abbastanza omogeneo in tutte le stazioni anche se alcuni congeneri non sono stati rilevati in tutti i siti (Fig. 2.10). 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.

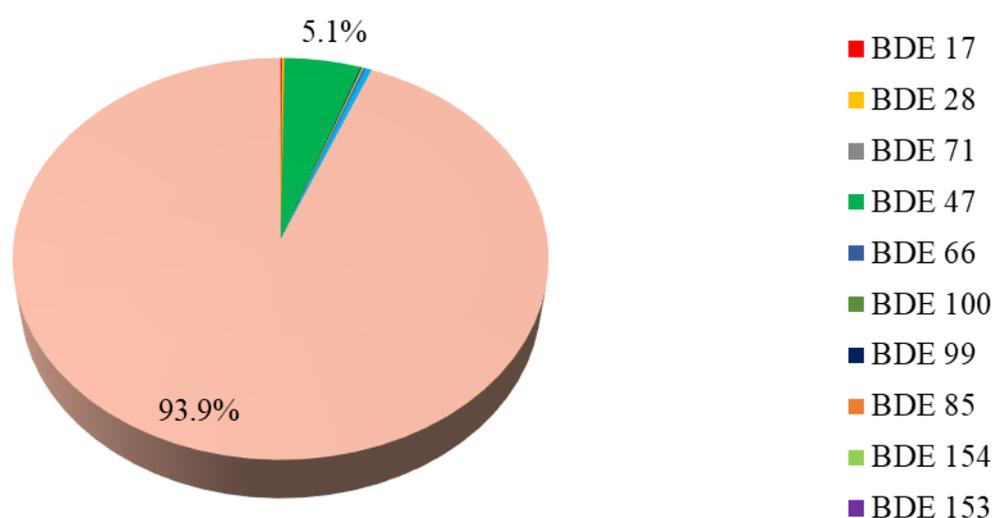


Figura 2.10 Percentuale media dei diversi congeneri di PBDE misurati nelle otto stazioni di campionamento.

## Contaminazione da mercurio

Il mercurio totale è stato analizzato negli organismi campionati a Suna, Pallanza e Baveno a maggio 2017, ossia nella fase pre-riproduttiva, in cui nelle precedenti campagne erano stati riscontrati i valori più elevati.

Le analisi del mercurio sono state condotte in doppio su aliquote di campioni liofilizzati (30-50 mg), utilizzando un analizzatore di mercurio con amalgama d'oro (AMA254, Automated Mercury Analyzer, FKV). Sono stati considerati accettabili i valori con coefficiente di variazione  $\leq 5\%$  e l'accuratezza è stata verificata mediante analisi del materiale certificato BCR278 *Mussel tissue* del *Bureau Communautaire de Référence*, per il quale si è ottenuto un recupero del 101%.

Le tre stazioni presentano concentrazioni comprese tra 0,04 e 0,07 mg kg<sup>-1</sup> p.s. (Fig. 2.11) riscontrate rispettivamente a Pallanza e Baveno. Come nelle precedenti indagini (limitando il confronto al solo periodo primaverile), si conferma il gradiente Baveno>Suna>Pallanza (CIP AIS, 2013, 2014, 2017). Le maggiori concentrazioni nelle stazioni di Baveno e Suna potrebbero essere dovute all'apporto di mercurio nelle acque del lago attraverso il fiume Toce durante il periodo di scioglimento della neve e delle piogge primaverili. I valori sono in linea con quelli registrati nel 2016 e con quelli riscontrati in anni di relativa stabilità idrologica.

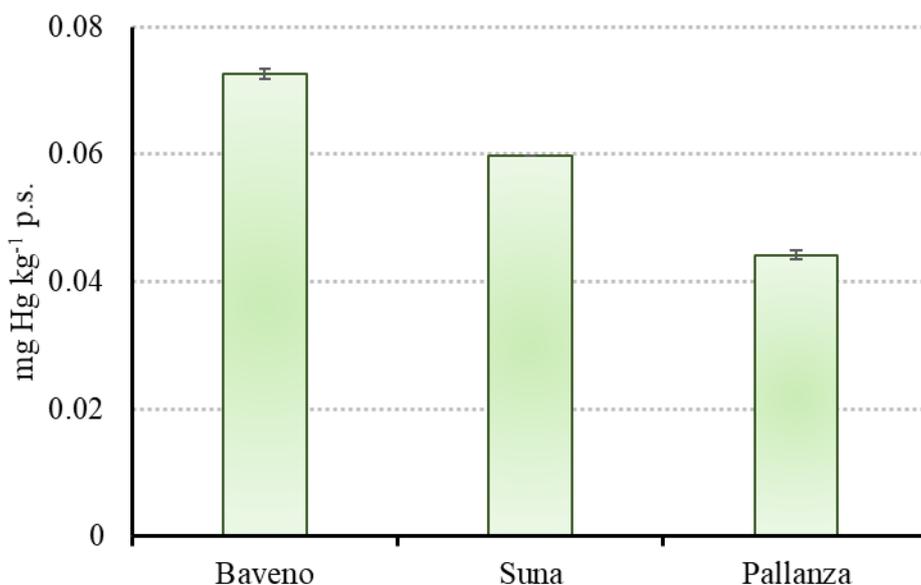


Fig. 2.11 Concentrazioni di mercurio totale riscontrate negli individui di *Dreissena polymorpha* campionati nel maggio 2017 in tre stazioni del Bacino di Pallanza.

## Stato di qualità del Verbano

I risultati ottenuti sono stati comparati con i recenti Standard di Qualità Ambientale per il biota ( $SQA_{\text{biota}}$ ) imposti dalla normativa italiana per il monitoraggio degli ecosistemi acquatici (Decreto Legislativo n. 172/2015). Si sottolinea che gli SQA non rappresentano di per sé soglie di allarme, ma valori soglia per delineare lo stato di qualità del corpo idrico sulla base del livello di contaminazione della componente biotica.

La Figura 2.12 mostra le concentrazioni totali del DDT e suoi omologhi, espressi in  $\text{ng g}^{-1}$  peso fresco per ogni stazione di campionamento. Si nota come le concentrazioni di tale contaminante siano molto inferiori rispetto al limite imposto dalla legge italiana, pari a  $100 \text{ pg g}^{-1}$  p.f.

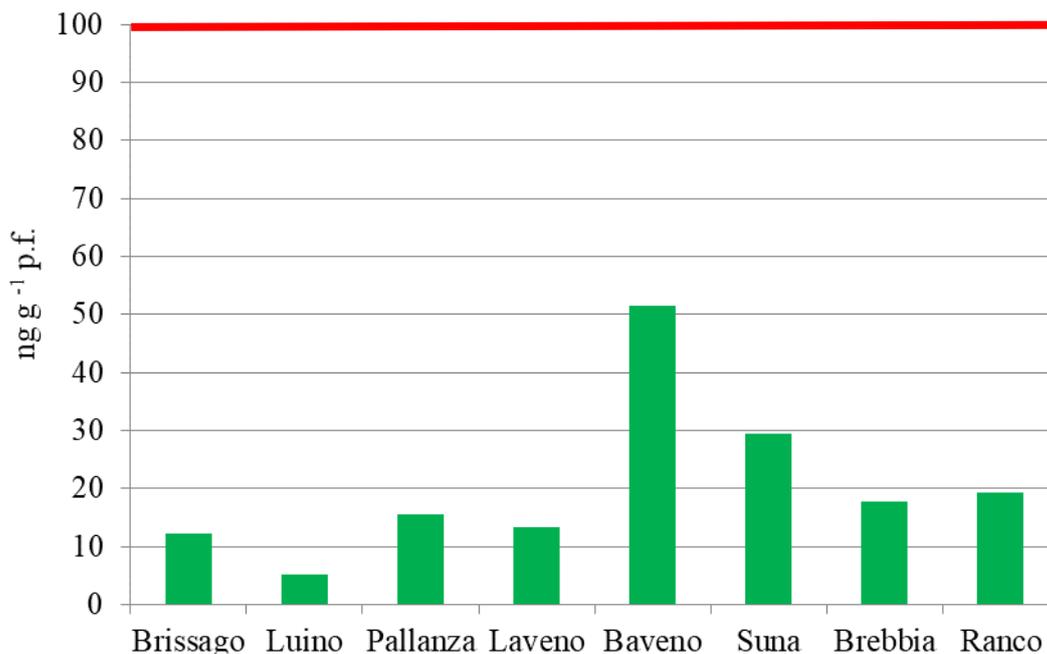


Figura 2.12 Concentrazione totale dei DDx per le otto stazioni. In rosso: standard di qualità ambientale per il biota ( $SQA_{\text{biota}}$ ) pari a  $100 \text{ ng g}^{-1}$  p.f.

Le Figure 2.13 e 2.14 presentano le concentrazioni di PCB e *dioxin like*-PCB per le otto stazioni campionate confrontate con i rispettivi  $SQA_{\text{biota}}$ . In particolare, per i PCB la normativa italiana (D.L. 172/2015), riprendendo il Regolamento UE 1259/2011, prevede che la somma delle concentrazioni dei PCB-28, 52, 138, 153, ritenuti i PCB indicatori, non superi i  $125 \text{ ng g}^{-1}$  p.f. mentre per i *dioxin like*-PCB lo standard è basato sul TEQ (Toxicity Equivalent Quotient) e ha valore di  $6,5 \text{ pg TEQ g}^{-1}$ . Come mostrano i grafici, entrambe le classi di contaminanti non superano tale soglia.

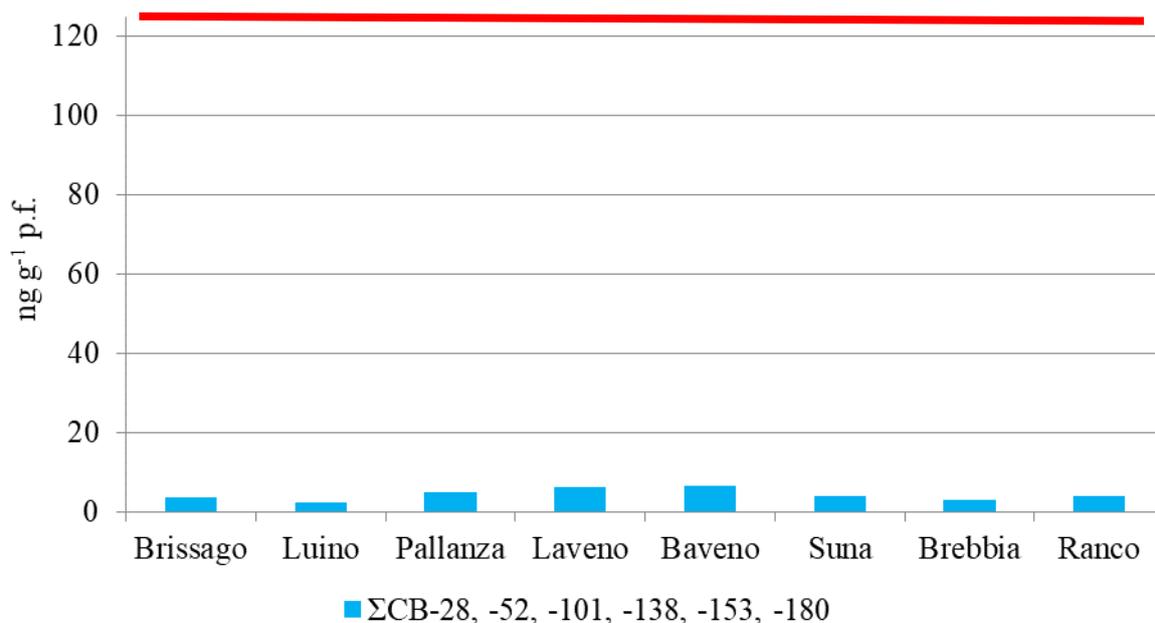


Figura 2.13 Concentrazione totale dei PCB indicatori per le otto stazioni. In rosso: standard di qualità ambientale per il biota ( $SQA_{biota}$ ) pari a  $125 \text{ ng g}^{-1} \text{ p.f.}$

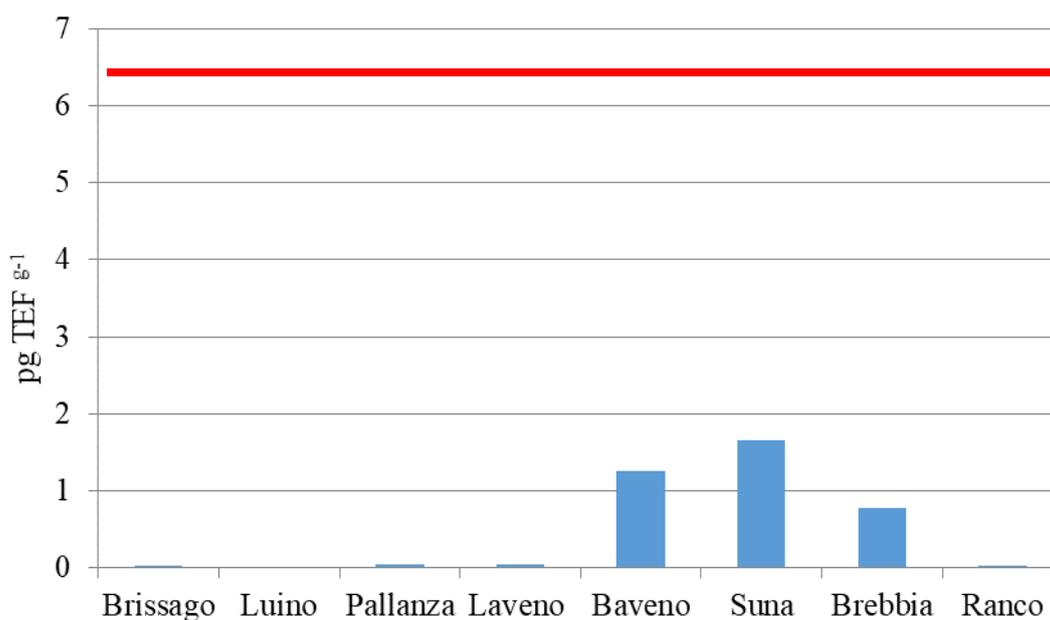


Figura 2.14 Concentrazione totale dei *dioxin like*-PCB per le otto stazioni. In rosso: standard di qualità ambientale per il biota ( $SQA_{biota}$ ) pari a  $6,5 \text{ pg TEF g}^{-1}$ .

Per i PBDE, la legge prevede che la somma dei BDE-28, 47, 99, 100, 153, 154 nel biota non superi il valore di  $8,5 \text{ pg g}^{-1} \text{ p.f.}$ , che è un ordine di grandezza inferiore rispetto agli SQA definiti per le altre classi di contaminanti. La Figura 2.15 mostra come le concentrazioni rilevate nella campagna del 2017 siano abbondantemente al di sopra di tale valore.

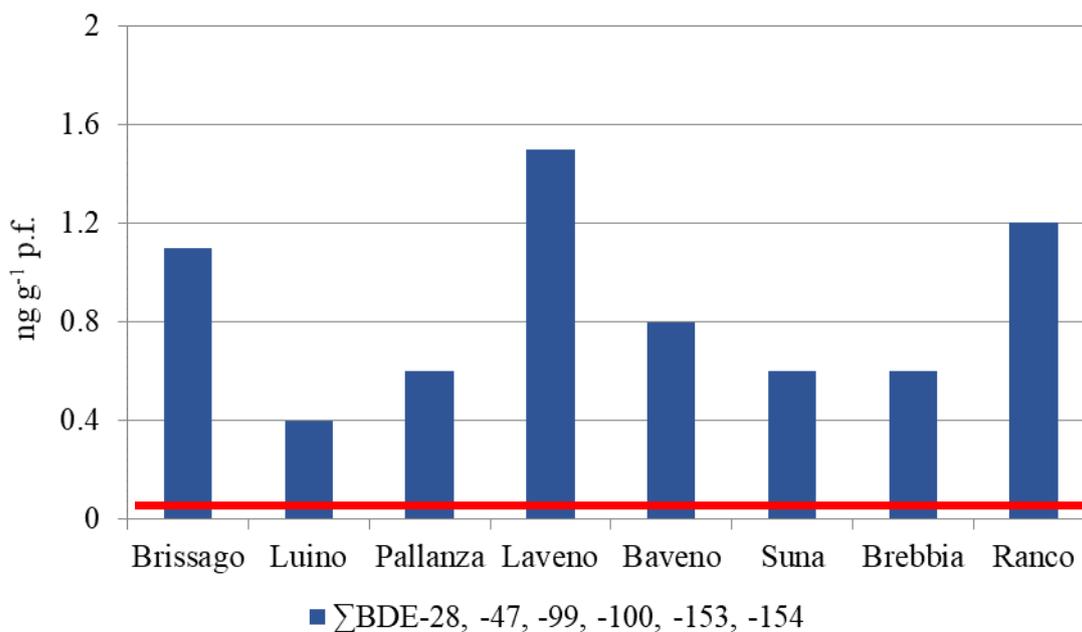


Figura 2.15 Concentrazione totale dei PBDE per le otto stazioni. In rosso: standard di qualità ambientale per il biota ( $SQA_{biota}$ ) pari a  $8,5 \text{ pg g}^{-1} \text{ p.f.}$

Il D.L. n. 172/2015, per quanto riguarda la classe degli IPA, determina lo standard di qualità per due soli composti aromatici: il fluorantene e il benzo( $\alpha$ )pirene. La normativa prende in esame unicamente questi due composti poiché classificati dalla IARC (International Agency for Research on Cancer) come sospetto il primo e sicuro cancerogeno il secondo (classe 3 e classe 1, rispettivamente). Il limite imposto per il benzo( $\alpha$ )pirene è pari a  $5 \text{ ng g}^{-1} \text{ p.f.}$ , mentre per il fluorantene è fissato a  $30 \text{ ng g}^{-1} \text{ p.f.}$  Le analisi ottenute dalla campagna del 2017 non hanno rilevato questi due composti aromatici e, quindi, il loro Standard di Qualità Ambientale è rispettato.

Da questo confronto si evince come i valori di DDX, PCB, *dioxin like*-PCB e IPA siano nettamente inferiori ai limiti imposti e, di conseguenza, a livello normativo, l'ecosistema del Lago Maggiore possa essere considerato non soggetto a una contaminazione da parte di queste quattro categorie di contaminanti. Tuttavia, le concentrazioni di PBDE per ogni stazione esaminata, superano notevolmente il limite imposto.

Poiché la Direttiva Quadro sulle Acque europea, così come il decreto legislativo italiano 172/2015 definiscono in "buono" stato unicamente un corpo idrico in cui tutti i valori dei contaminanti prioritari analizzati e normati siano inferiori agli SQA imposti, risulta evidente che l'ecosistema del Lago Maggiore non possa essere considerato in "buono" stato ma, anche a livello giuridico, è da ritenersi ancora soggetto a pressioni antropiche che ne degradano e ne compromettono la qualità, anche se gli SQA di per sé non rappresentano soglie di allarme.

### 3. CONTAMINANTI NEL COMPARTO ITTICO

#### 3.1. CAMPIONAMENTO E PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

*Pietro Volta, Igorio Cerutti, Paolo Sala, 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 *C. macrophthalmus*), non distinguibili con certezza su base fenotipica, è stato necessario asportare da ogni coregone catturato anche il primo arco branchiale per il conteggio delle branchiospine, unico carattere meristico che permette, unito ai dati di accrescimento ed età, di discriminare, le due forme. 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.

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 seguente (Tab. 3.1).

Tabella 3.1 – Quadro riassuntivo dei campioni di fauna ittica raccolti

<b>SPECIE</b>	<b>N.</b>	<b>Lungh.</b>	<b>dev.st</b>	<b>Età</b>	<b>dev.st</b>	<b>Sesso</b>
<b>PRIMAVERA 2017</b>						
<b>AGONE Piccolo</b>	4	16,3	0,3	1,5	0	3m 1f
<b>AGONE Grande</b>	3	31,0	1,1	3,2	0	3f
<b>LAVARELLO</b>	6	31,3	1,0	1,6	0,2	2m 4f
<b>GARDON</b>	9	21,2	3,1	2,1	0,3	5f 4m
<b>ESTATE 2017</b>						
<b>SPECIE</b>	<b>N.</b>	<b>Lungh.</b>	<b>dev.st</b>	<b>Età</b>	<b>dev.st</b>	<b>Sesso</b>
<b>AGONE Piccolo</b>	3	19,0	0,2	1,1	0	2m 1f
<b>AGONE Grande</b>	5	32,2	1,2	3,6	0,4	4f 1m
<b>LAVARELLO</b>	5	28,7	1,1	1,1	0,3	4m 1f
<b>GARDON</b>	10	21,2	1,1	2,6	0	5m 5f
<b>AUTUNNO 2017</b>						
<b>SPECIE</b>	<b>N.</b>	<b>Lungh.</b>	<b>dev.st</b>	<b>Età</b>	<b>dev.st</b>	<b>Sesso</b>
<b>AGONE Piccolo</b>	5	18,3	0,2	1,4	0	3m 2f
<b>AGONE Grande</b>	5	29,7	1,6	3,1	0,5	3m 2f
<b>LAVARELLO</b>	6	29,8	1,1	1,8	0,1	4m 2f
<b>GARDON</b>	9	25,2	1,0	2,9	0,2	5m 4f
<b>INVERNO 2017-2018</b>						
<b>SPECIE</b>	<b>N.</b>	<b>Lungh.</b>	<b>dev.st</b>	<b>Età</b>	<b>dev.st</b>	<b>Sesso</b>
<b>AGONE Piccolo</b>	6	18,2	0,3	1,6	0,2	4m 2f
<b>AGONE Grande</b>	6	33,1	0,9	3,8	0	2m 4f
<b>LAVARELLO Piccolo</b>	8	32,1	1,2	2,0	0	6m 2f
<b>GARDON</b>	10	21,1	1,6	2,2	0,7	5m 5f

### 3.2. MISURA DELLE CONCENTRAZIONI DI INQUINANTI ORGANICI

Licia Guzzella, Claudio Roscioli, Stefano Novati, Veronica Zenaro, 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-dl, 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 3.1 e 3.2. Tutti i valori ottenuti da IRSA del materiale di riferimento rientravano in un range di  $\pm 30\%$  rispetto al valore del materiale certificato.

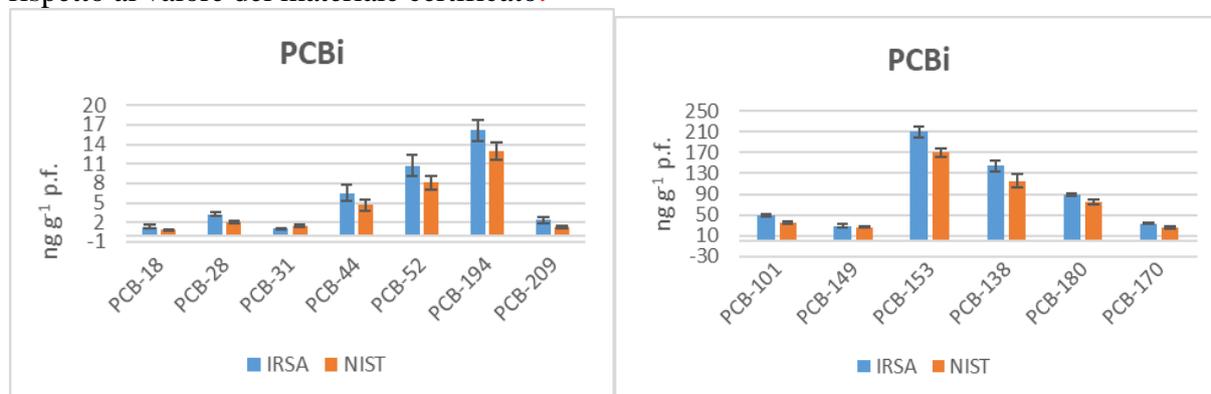


Fig. 3.1 Concentrazioni medie di PCB-i ottenute dalle repliche confrontate con il valore di riferimento SRM NIST-1946, "Lake Superior Fish Tissue" in due scale verticali differenti per permetterne una miglior visualizzazione.

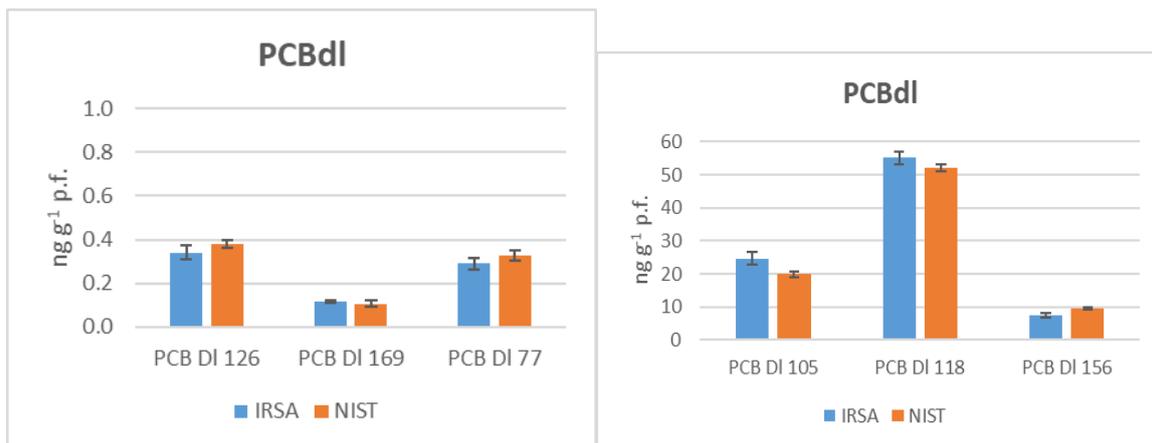


Fig. 3.2 Concentrazioni medie di PCB-dl ottenute dalle repliche confrontate con il valore di riferimento SRM NIST-1946, “Lake Superior Fish Tissue” in due scale verticali differenti per permetterne una miglior visualizzazione.

Per la validazione del metodo analitico e il controllo qualità dei risultati dei DDx e dei PBDE è stato utilizzato 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 3.3 e 3.4 in due scale differenti ed evidenziano come i risultati rientrino nel range del  $\pm 30\%$  rispetto al valore del materiale certificato.

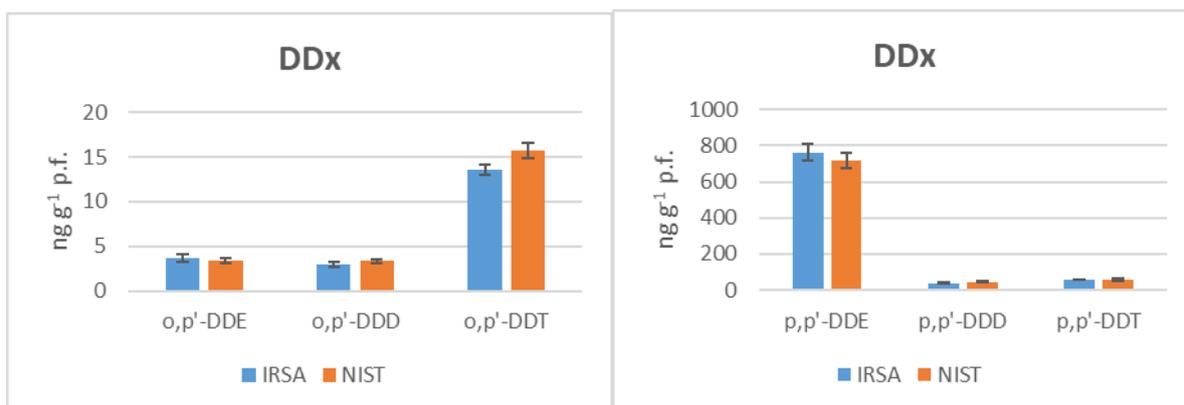


Fig. 3.3 Concentrazioni medie di DDx ottenute dalle repliche confrontate con il valore di riferimento SRM NIST-1947, “Lake Michigan Fish Tissue” in due scale verticali differenti per permetterne una miglior visualizzazione.

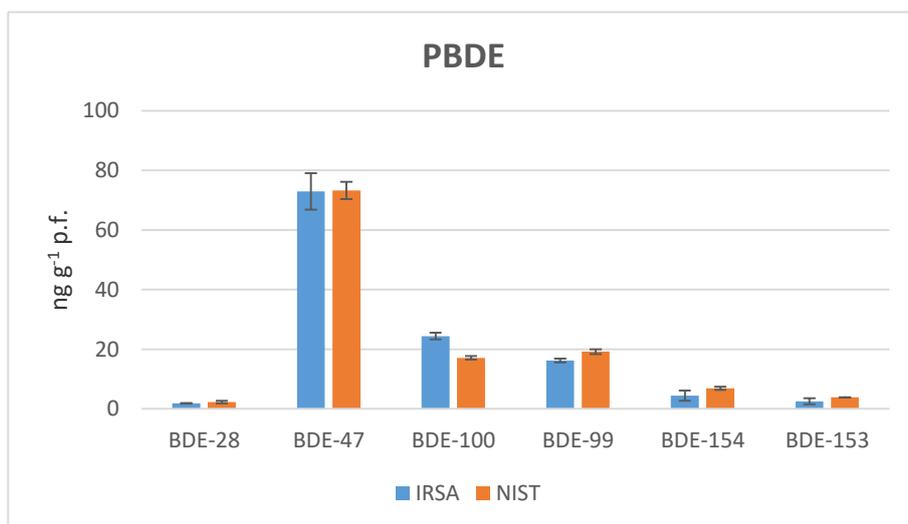


Fig. 3.4. Concentrazioni medie di PBDE ottenute dalle repliche confrontate con il valore di riferimento NIST-1947, “Lake Michigan Fish Tissue”.

Per la determinazione dei lipidi la misura mediante determinazione gravimetrica è stata effettuata su un'aliquota di campione estratta con la stessa procedura, ma separatamente. L'estratto è stato, in questo caso, essiccato mediante evaporatore rotante, poi posto in stufa a 105°C e pesato ogni mezzora fino a che non avesse raggiunto un peso costante. I risultati relativi alle percentuali di lipidi sono riportati in tabella 3.2.

Tab. 3.2 Percentuale lipidica su peso fresco nelle differenti specie ittiche del Lago Maggiore campionate nel corso del 2017

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

Tra le tre specie considerate l'agone si conferma essere il pesce più ricco di lipidi, più l'agone piccolo del grande piccolo, con una media tra i campioni considerati di agone di  $6,50 \pm 1,24$  di lipidi su peso fresco, seguito dal coregone ( $4,25 \pm 0,68$  di lipidi su p.f.) e poi dal gardon ( $1,05 \pm 0,34$  di lipidi su p.f.).

Per ogni classe di composti considerati, oltre al valore misurato, è riportata la variabilità analitica relativa alla media dei risultati ottenuti con i materiali di riferimento considerati per ogni matrice.

Le concentrazioni totali di DDX nelle specie ittiche considerate sono mostrate nelle figure 3.5, 3.6, 3.7 e 3.8. Nei grafici sono indicati, in primis, le concentrazioni di DDX su agone grande e piccolo determinate sia su peso fresco che su base lipidica (linea rossa), successivamente seguono i grafici per il coregone e il gardon. In ogni colonna, inoltre, è mostrato il contributo dei vari isomeri e metaboliti e come variabilità analitica è riportata la media dei risultati ottenuti con i materiali di riferimento considerati per ogni matrice.

La distribuzione media percentuale dei singoli isomeri e metaboliti nelle due specie di agoni e coregoni è risultata simile con una prevalenza soprattutto di p,p'-DDE e poi di p,p'-DDD; la presenza del composto parentale, p,p'-DDT, è invece molto ridotta, in quanto questo composto viene bio-trasformato dalle specie ittiche a p,p'-DDE. La presenza del p,p'-DDD fa, invece, supporre che vi sia stato o un adsorbimento attraverso il particolato sospeso, la cui

origine è da imputare alla lisciviazione dei suoli contaminati o alla sua assunzione con la dieta (es. attraverso zooplancton e/o macroinvertebrati).

La distribuzione media percentuale per il gardon sembra, invece, differente con la prevalenza di p,p'-DDE.

La spiegazione potrebbe essere ricercata nel diverso habitat che contraddistingue il coregone e agone, più pelagici, e il gardon, più litorale.

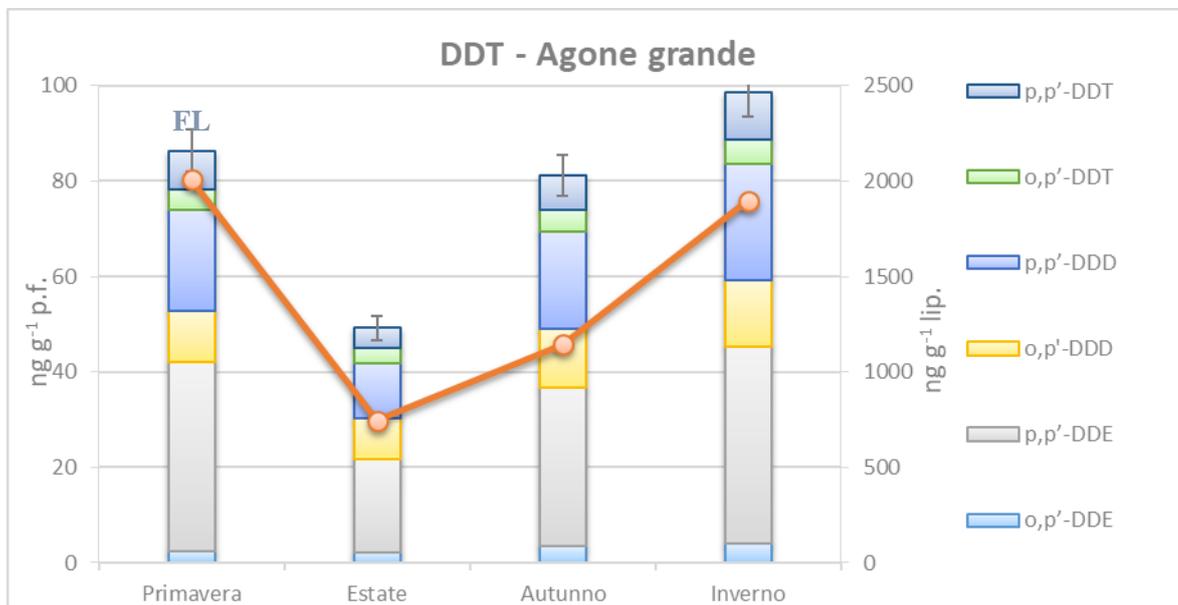


Fig. 3.5 Concentrazioni di DDx totali e singoli isomeri e metaboliti (ng g<sup>-1</sup> p.f. e ng g<sup>-1</sup> lip.) negli agoni grandi; FL = superamento della soglia di buona qualità per il biota (D.L. n.172/2015).

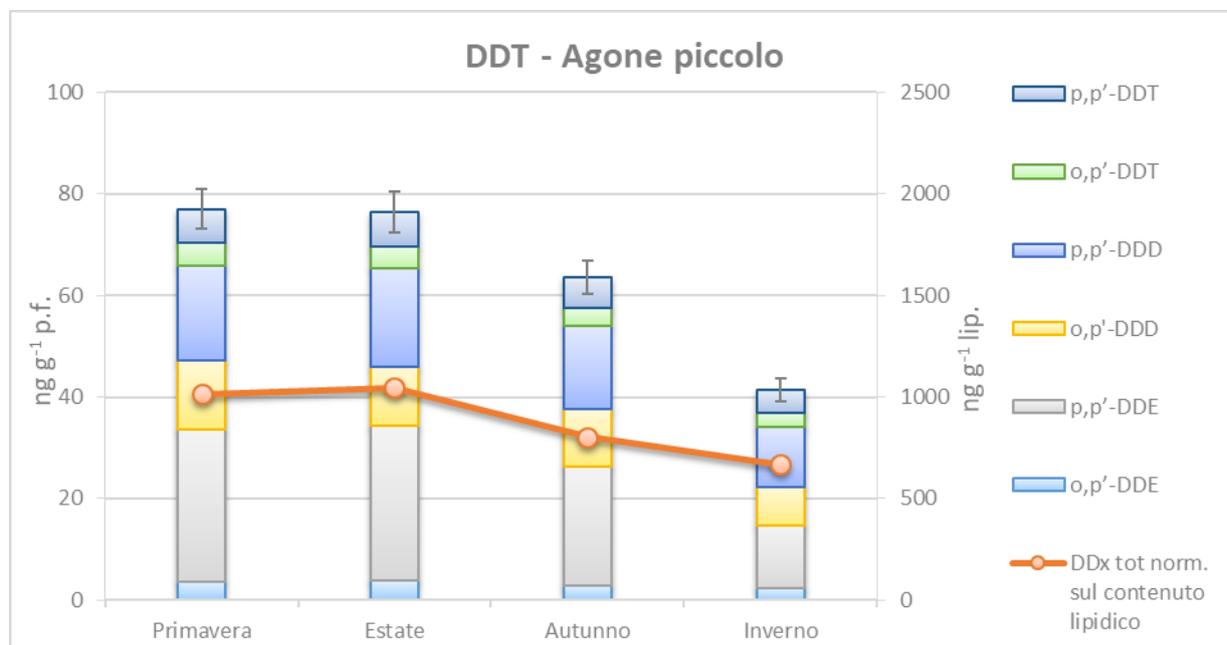


Fig. 3.6 Concentrazioni di DDx totali e singoli isomeri e metaboliti (ng g<sup>-1</sup> p.f. e ng g<sup>-1</sup> lip.) negli agoni piccoli.

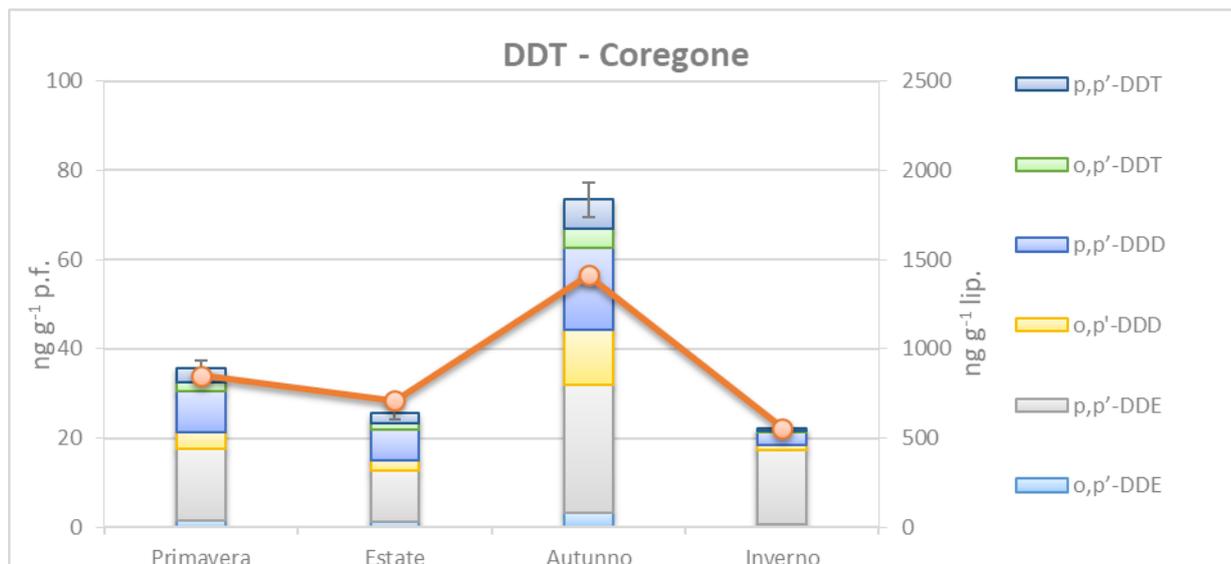


Fig. 3.7 Concentrazioni di DDx totali e singoli isomeri e metaboliti (ng g<sup>-1</sup> p.f. e ng g<sup>-1</sup> lip.) nei coregone

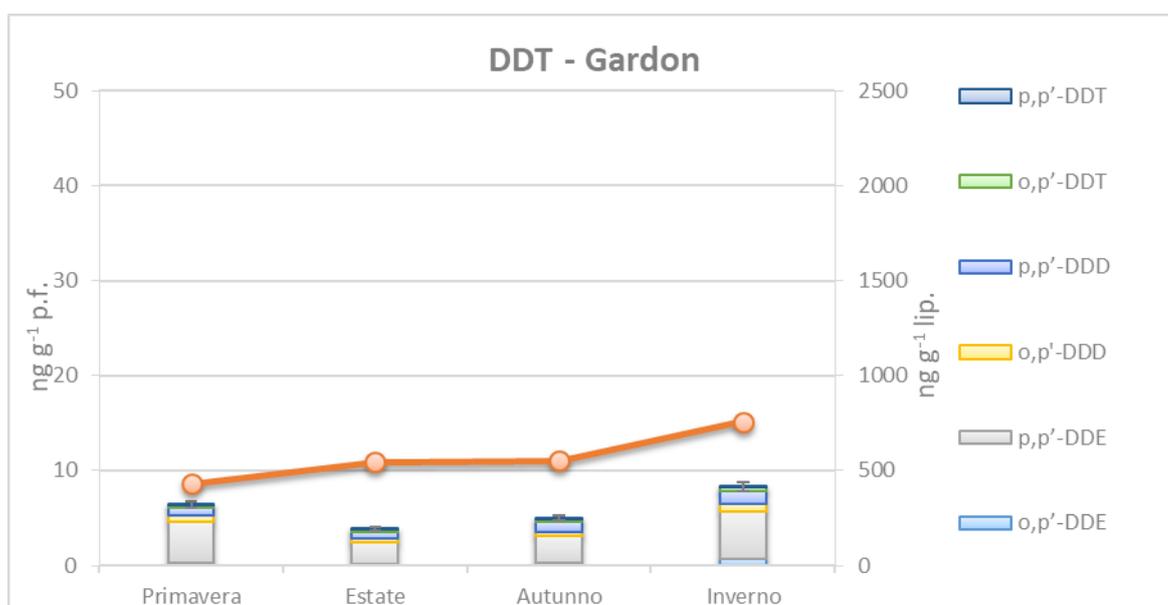


Fig. 3.8 Concentrazioni di DDx totali e singoli isomeri e metaboliti (ng g<sup>-1</sup> p.f. e ng g<sup>-1</sup> lip.) nel gardon.

La normativa italiana per valutare lo stato di qualità chimico nei corpi idrici con particolare riferimento alla matrice biota (in particolare per i pesci) prevede un valore soglia di concentrazione del DDx totale pari a 100 ng g<sup>-1</sup> p.f. per i pesci con più del 5% di grassi e di 50 ng g<sup>-1</sup> p.f. per i pesci con valori minori o uguali al 5% di grassi. I valori misurati sono confrontati con tali limiti, considerando come riferimento la variabilità osservata a partire dal materiale certificato CRM.

Nel corso del 2017, tali valori sono stati superati una sola volta negli agoni grandi, durante la primavera 2017, con una concentrazione di DDx totali pari a 86,38 ng g<sup>-1</sup> p.f. e una percentuale lipidica del 4,3%. Essendo, in questo caso, il limite fissato a 50 ng g<sup>-1</sup> p.f., questo

superamento risulta significativo (72% in più), se consideriamolo stato ecologico e la variabilità del CRM.

Le concentrazioni di DDX nel corso del 2017 sono risultate in media maggiori nei tessuti degli agoni ( $79 \pm 21$  e  $65 \pm 17 \text{ ng g}^{-1}$  p.f. negli agoni grandi e piccoli rispettivamente), seguiti dai lavarelli ( $39 \pm 24 \text{ ng g}^{-1}$  p.f. nei coregoni) e infine dal gardon ( $6 \pm 2 \text{ ng g}^{-1}$  p.f.). Le concentrazioni quindi differiscono per un fattore 2 per agoni/lavarelli e un fattore 6 per lavarelli/gardon. Le concentrazioni massime sono state osservate in primavera e inverno per gli agoni grandi, in primavera per gli agoni piccoli e in autunno per i lavarelli, mentre le concentrazioni di DDX risultano stabili per il gardon.

Tali andamenti sono in linea con quelli rilevati negli ultimi tre anni (CIPAIS 2015, 2016, 2017).

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

Confrontando i valori di contaminazione dei due pool corrispondenti ad individui giovani e vecchi di agone, si osserva una maggiore variabilità negli agoni grandi rispetto a quelli giovani, probabilmente a causa di una diversa dieta delle due età.

Per quanto riguarda i PCB sono stati quantificati i 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 (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 3.9, 3.10 e 3.11 in cui sono state riportate le concentrazioni dei PCB misurate sia sul peso fresco, che su base lipidica (linea rossa); inoltre vengono presentati nelle relative colonne tutti i PCB presenti.

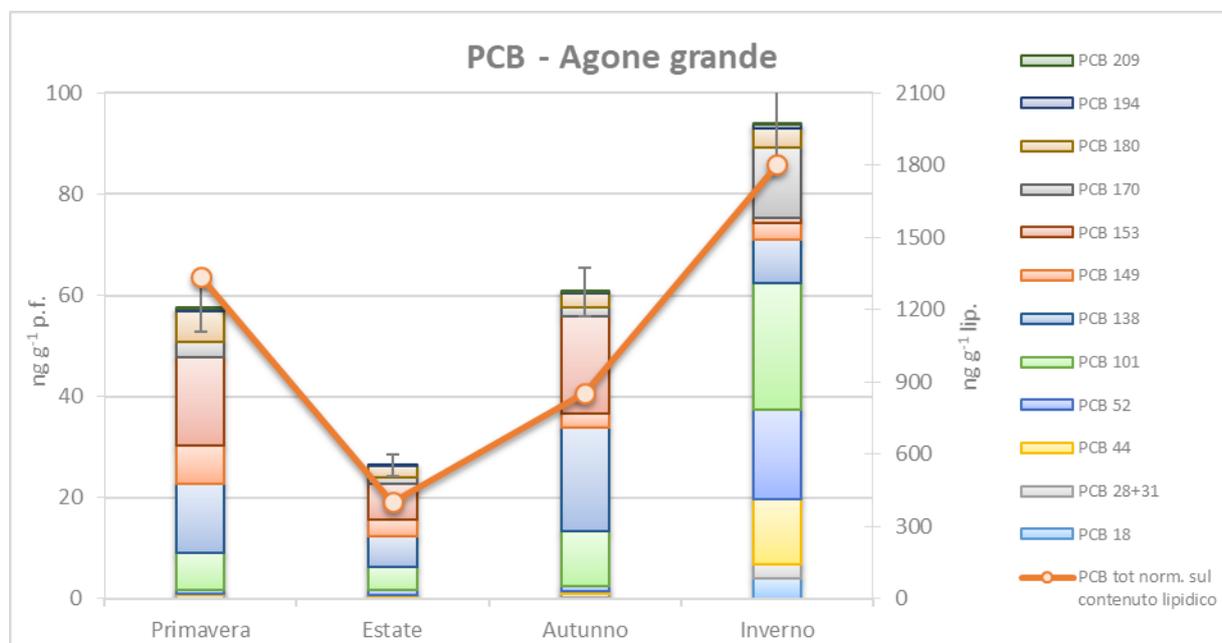


Fig. 3.9 Concentrazioni di PCB e dei relativi congeneri ( $\text{ng g}^{-1}$  p.f. e  $\text{ng g}^{-1}$  lip.) negli agoni grandi.

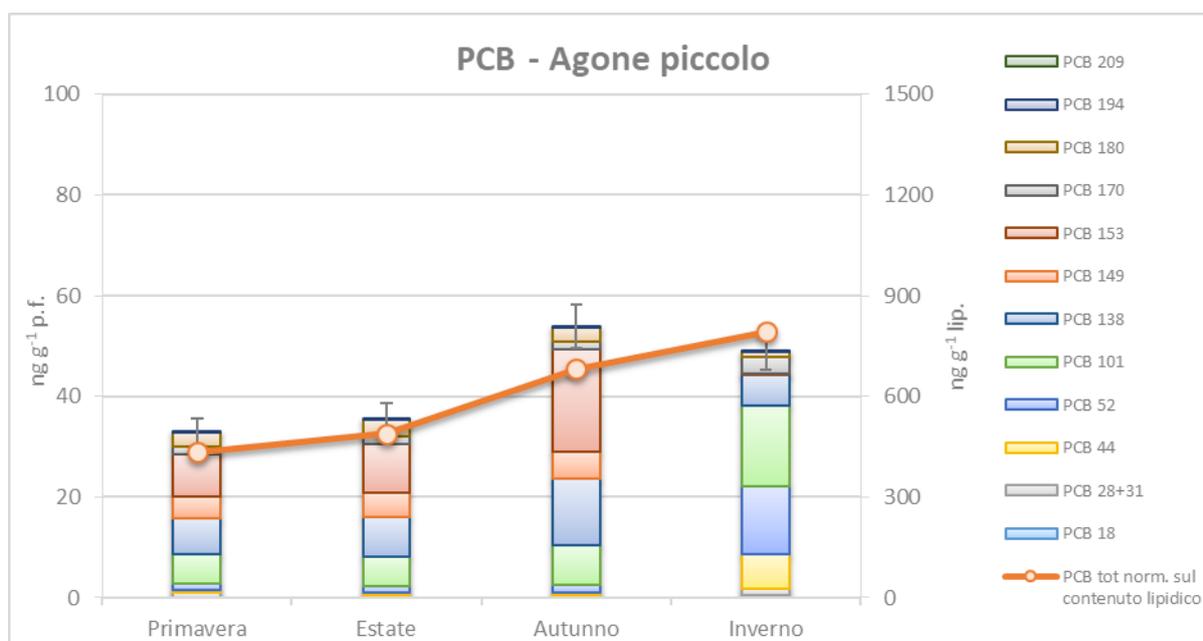


Fig. 3.10. Concentrazioni di PCB e dei relativi congeneri ( $\text{ng g}^{-1}$  p.f. e  $\text{ng g}^{-1}$  lip.) negli agoni piccoli.

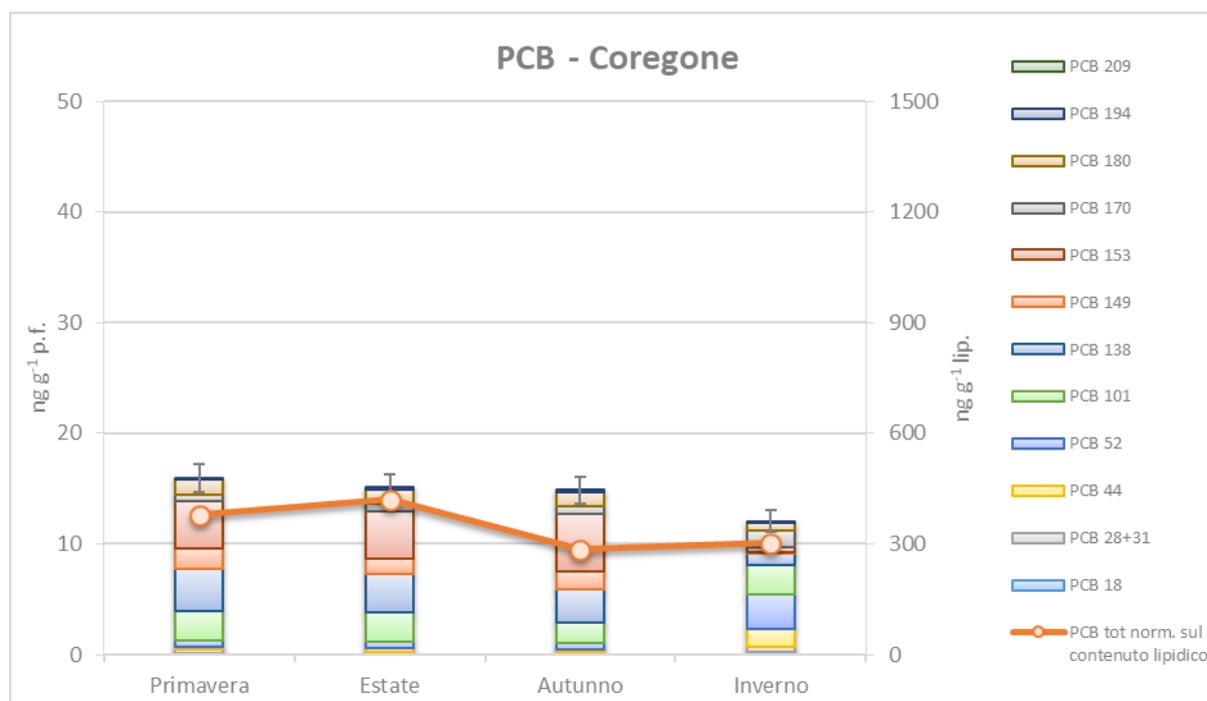


Fig. 3.11. Concentrazioni di PCB e dei relativi congeneri ( $\text{ng g}^{-1}$  p.f. e  $\text{ng g}^{-1}$  lip.) nei coregoni piccoli.

Anche per i PCB l'agone risulta la specie più contaminata come già osservato negli anni precedenti (CIPAIS, 2014; 2015; 2016; 2017); in questa indagine si sono misurate concentrazioni medie di PCB totali pari a  $60 \pm 28$  e  $43 \pm 10$   $\text{ng g}^{-1}$  p.f. rispettivamente per gli agoni grandi e piccoli, mentre i campioni di coregone mostrano concentrazioni medie pari a  $14,5 \pm 1,65$   $\text{ng g}^{-1}$  p.f. Quindi la popolazione più contaminata è rappresentata sempre dall'agone grande, caratterizzato anche da un'ampia variabilità stagionale, ma le differenze nelle concentrazioni medie tra le popolazioni ittiche sono limitate.

L'andamento delle concentrazioni dei PCB è molto simile a quello dei DDX, confermando che i valori misurati di PCB sono in buon equilibrio rispetto al loro contenuto di lipidi. Nessuna anomalia di concentrazione è stata osservata negli agoni piccoli e grandi così come avvenuto nel 2016 e già osservato per i DDX.

In nessun caso è stato superato il valore limite di 125 ng g<sup>-1</sup> p.f. fissato dal Regolamento U.E. 1259/2011 per la somma dei 6 PCB-i per il muscolo di specie ittiche selvatiche d'acqua dolce. I PCB-i rappresentano mediamente tra l'80% e il'83% del totale dei PCB calcolato e quindi si confermano essere i principali congeneri presenti, con un contributo percentuale medio molto simile tra i diversi organismi considerati; i congeneri più abbondanti sono risultati essere in tutte le specie e classi di età i PCB 138 e PCB 153.

Per quanto concerne i PBDE, sono stati quantificati 8 congeneri, tra cui 6 congeneri da tri- a esa-BDE (BDE-28, 47, 99, 100, 153, 154), considerati dalla Direttiva 2013/39/UE del Parlamento Europeo, recepita in Italia dal D.L. n.172/2015, che rappresentano anche i principali costituenti della miscela tecnica Penta-BDE. Altri due congeneri (BDE-183 e 209) sono stati qui considerati, in quanto altrettanto importanti negli studi sul monitoraggio e bioaccumulo, poiché sono i congeneri principali delle miscele tecniche Octa-BDE e Deca-BDE rispettivamente. Le concentrazioni di BDE totali nelle specie ittiche considerate sono mostrate nelle figure 3.12, 3.13 e 3.14. Nei grafici sono state riportate le concentrazioni dei PBDE determinate sia su peso fresco per ciascun congenero che su base lipidica (linea rossa).

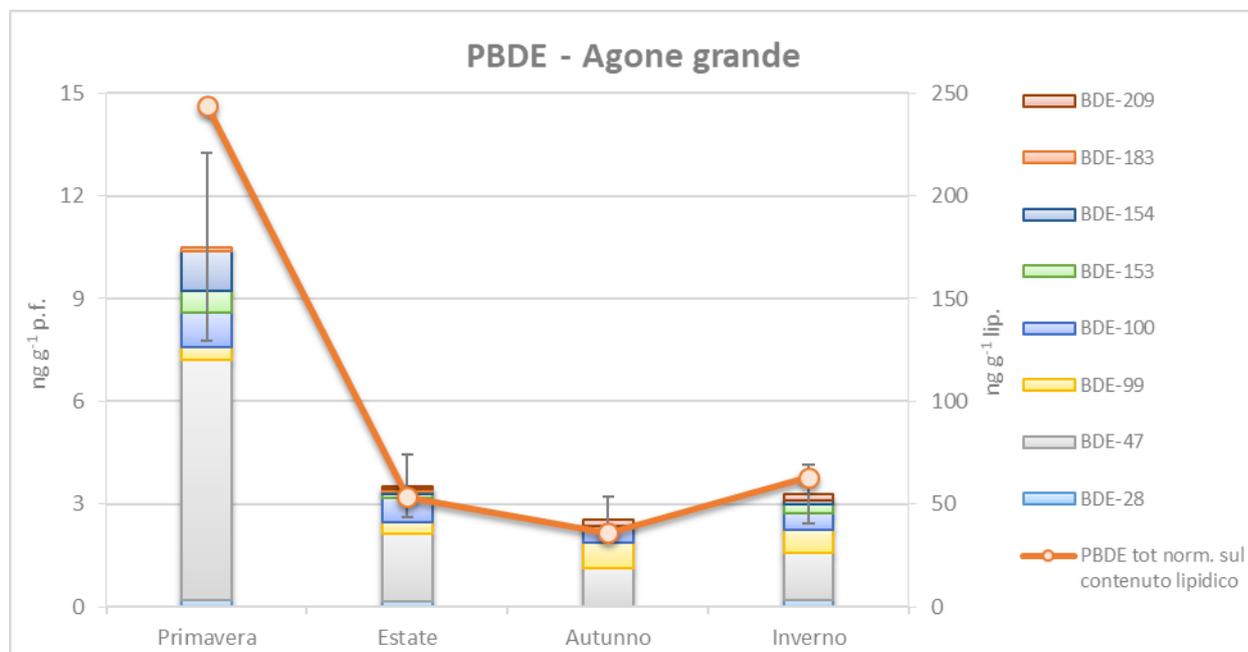


Fig. 3.12. Concentrazioni di PBDE e dei relativi congeneri (ng g<sup>-1</sup> p.f. e ng g<sup>-1</sup> lip.) negli agoni grandi.

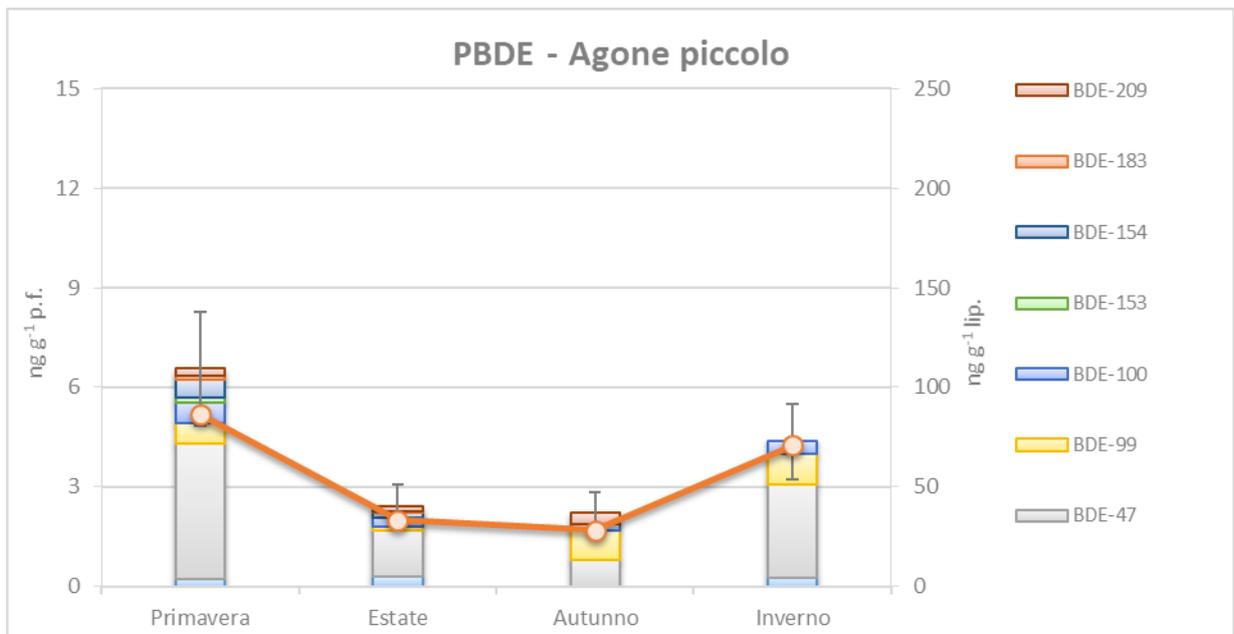


Fig. 3.13. Concentrazioni di PBDE e dei relativi congeneri (ng g<sup>-1</sup> p.f. e ng g<sup>-1</sup> lip.) negli agoni piccoli.

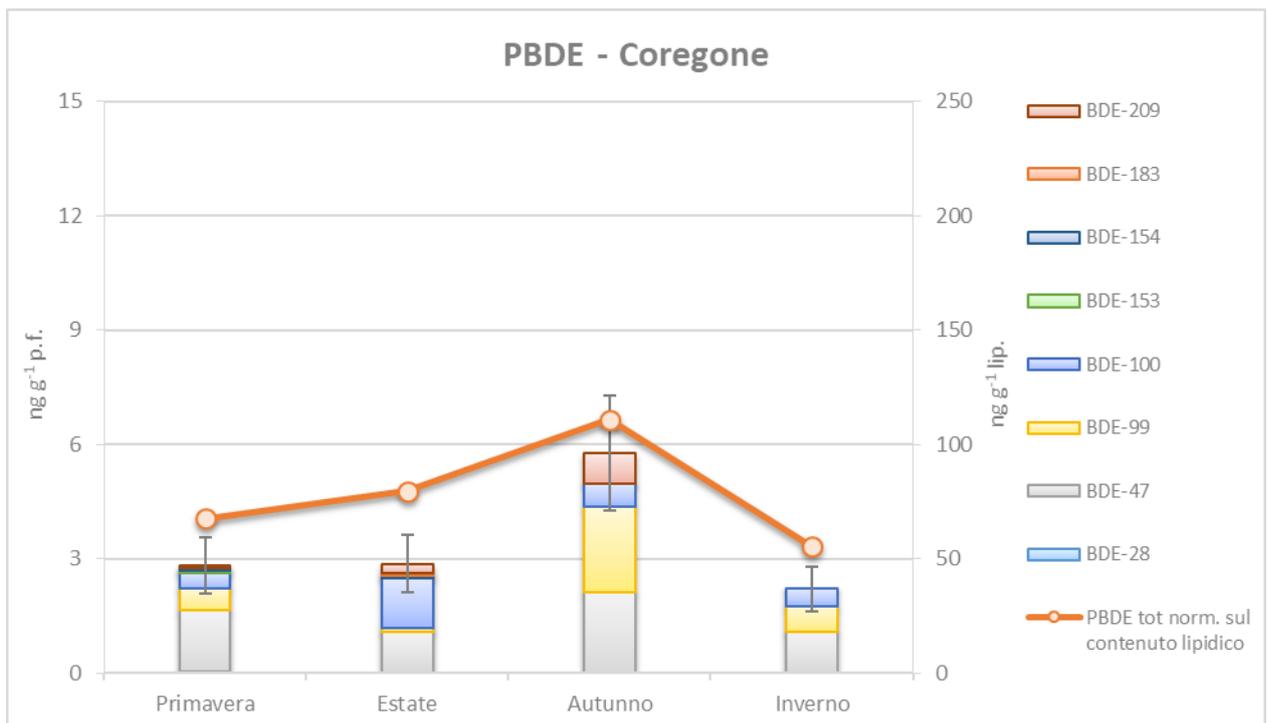


Fig. 3.14. Concentrazioni di PBDE e dei relativi congeneri (ng g<sup>-1</sup> p.f. e ng g<sup>-1</sup> lip.) nei coregoni.

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, soprattutto nella primavera 2017 sia sui dati in p.f. che su quelli normalizzati, se si considera la contaminazione normalizzata sul contenuto lipidico. Gli andamenti delle concentrazioni sono simile nelle due classi di età. I coregoni invece sono risultati i pesci meno contaminati e

come per il DDx l'autunno è caratterizzato da un picco di contaminazione si osservano per lo più differenze di concentrazione tra le varie stagioni.

In media si sono misurate concentrazioni di PBDE totali pari a  $19,9 \pm 7,4$  e  $15,6 \pm 5,5$  ng  $g^{-1}$  p.f. rispettivamente negli agoni grandi e piccoli, mentre le concentrazioni medie per i coregoni sono risultate pari a  $13,7 \pm 4,8$  ng  $g^{-1}$  p.f., in linea con gli andamenti osservati negli anni precedenti 2014-2016 (CIPAIS, 2015; 2016; 2017).

I principali congeneri si confermano essere i tetra- e i penta-BDE (mediamente BDE-47=57% e BDE-99=12%) in entrambe le specie e le classi di età considerate. Il BDE-183 è risultato praticamente assente, mentre il BDE-209 è presente in concentrazioni medie pari al 4% del totale dei congeneri per agone grande e piccolo che salgono al 10% sul totale per il coregone. La presenza di BDE-209 evidenzia la sua capacità di essere bioconcentrato nelle specie ittiche e di essere biomagnificato nella catena trofica.

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

Per quanto concerne l'HBCD, utilizzato per la produzione del polistirene espanso in edilizia (Regolamento UE 2016/293), le concentrazioni sono risultate in molti casi sotto i limiti di quantificazione ( $< 1$  ng  $g^{-1}$  p.f.) ad eccezione dell'agone grande in autunno ( $1,1$  ng  $g^{-1}$  p.f.) e inverno ( $2,8$  ng  $g^{-1}$  p.f.) e rispettano in ogni caso la Direttiva 2013/39/UE sulla qualità idrica dei corpi idrici per il biota ( $167$  ng  $g^{-1}$  p.f., recepita in Italia con il D.Lgs. n. 172/2015).

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

Come già svolto per l'anno 2013-2016 anche nel 2017 è proseguita l'indagine volta alla determinazione della contaminazione da PCB *dioxin like* (PCB-dl) su agoni e coregoni del Lago Maggiore. L'attuale normativa (Direttiva 2013/39/UE, recepita in Italia dal D.L. n.172/2015) stabilisce un valore limite per lo standard di qualità ambientale per il biota pari a  $6,5$  pg TEQ  $g^{-1}$  p.f. al fine di garantire un buono stato chimico delle acque superficiali. Si è riportato un commento sulla struttura chimica e tossicità dei PCB-dl e sul concetto di TEQ rapporto 2013 (CIPAIS, 2014).

Nelle figure 3.16 e 3.17 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 2017. 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 2017 di agone grande ( $5,92$  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.**

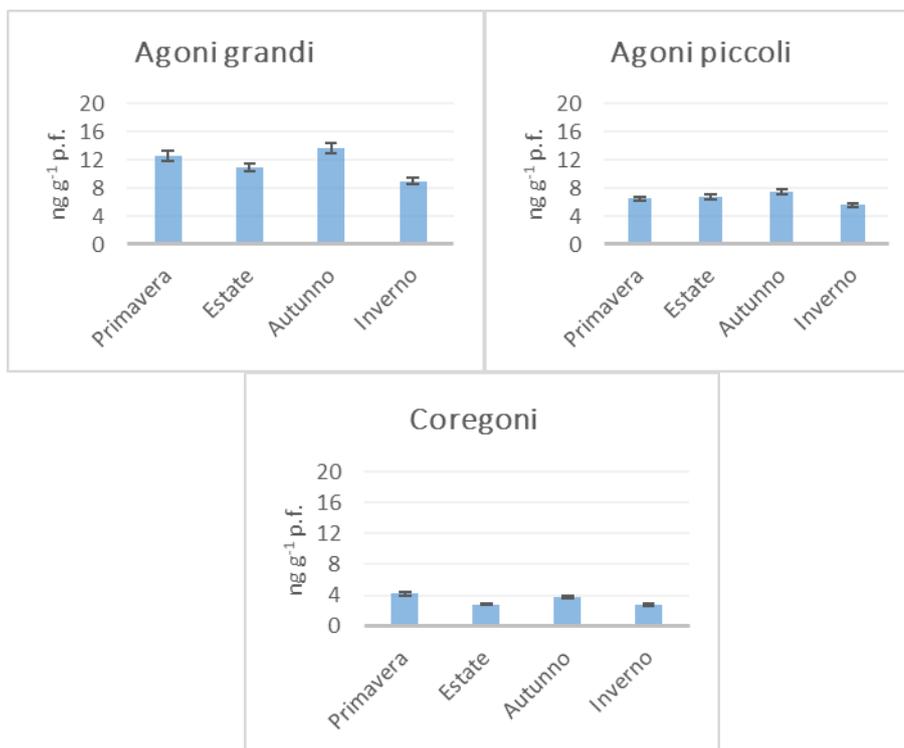


Fig. 3.16. Concentrazioni di PCB-dl totali ( $\text{ng g}^{-1}$  p.f.) nelle specie ittiche considerate.

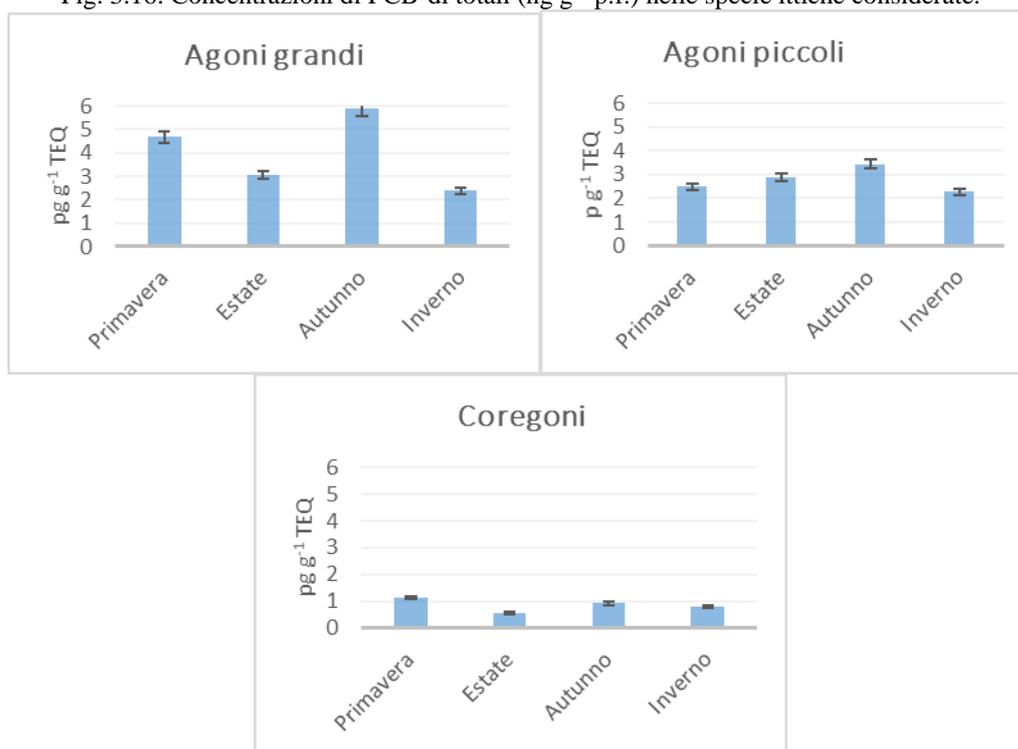


Fig. 3.17. Concentrazioni di PCB-dl TEQ equiv. ( $\text{pg g}^{-1}$  p.f.) nelle specie ittiche considerate.

Le figure 3.16 e 3.17 rappresentano la somma di PCB-dl misurata in agoni e coregoni lavarelli durante l'anno 2017 espressa in  $\text{ng g}^{-1}$  p.f. e in  $\text{pg g}^{-1}$  p.f. TEQ equiv., la barra di errore rappresentata nel grafico è la deviazione standard relativa riferita al materiale certificato NIST 1946.

Come si può osservare dai valori riportati dalle figure 3.16 e 3.17, l'agone risulta il pesce più contaminato da questa categoria di composti; non si osserva, in entrambe le specie, una differenza significativa 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 variabilità dell'analisi chimica.

Per evidenziare l'eventuale presenza di una correlazione statisticamente significativa tra le concentrazioni di PCB-dl e di PCB indicatori (esprese entrambe in  $\text{ng g}^{-1}$  p.f.), sono state confrontate le concentrazioni delle due serie di dati ottenute dalle analisi svolte nel 2017 nelle due specie considerate. I risultati sono mostrati in figura 3.18.

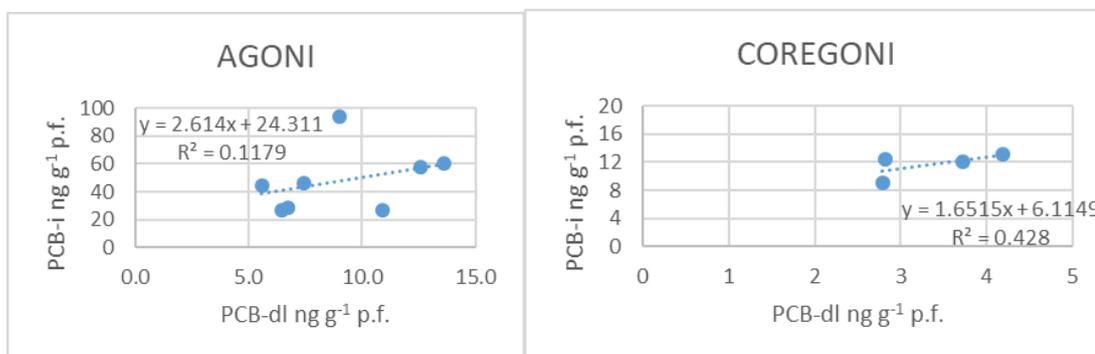


Fig. 3.18. Correlazione tra valori di concentrazioni di PCB-dl e PCB-i ( $\text{ng g}^{-1}$  p.f.) in agoni e coregoni nel 2017.

Dalla correlazione condotta (Figura 3.18) non è emersa per agoni e coregoni una correlazione statisticamente significativa tra i due parametri, probabilmente per la scarsità dei dati considerati. Nel 2015 (CIPAIS, 2016) tale correlazione era risultata invece significativa per gli agoni in quanto erano stati considerati tutti i dati disponibili (2012-2015). Quindi la contaminazione da PCB-dl in questa specie essere messa in relazione con la presenza dei PCB-i. Per i coregoni la correlazione esisteva, ma non era statisticamente significativa (CIPAIS, 2016).

### 3.3. MISURA DELLE CONCENTRAZIONI DI MERCURIO TOTALE E DI METILMERCURIO

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

L'analisi del mercurio totale (Hg) nei campioni di coregone lavarello (*Coregonus lavaretus*), agone (*Alosa fallax lacustris*) e gardon (*Rutilus rutilus*) è stata condotta su tessuto muscolare liofilizzato e omogenizzato utilizzando lo strumento AMA254 (*Automated Mercury Analyzer*, FKV). L'accuratezza delle misure è stata verificata mediante analisi del materiale certificato BCR278 *Mussel tissue*, del *Bureau Communautaire de Référence*, per il quale si è ottenuto il valore medio ( $n = 4$ ) di  $0,206 \pm 0,004$  mg Hg kg<sup>-1</sup>, con un recupero del 103% rispetto al valore certificato. Ogni campione è stato analizzato in triplo, con un coefficiente di variazione percentuale (deviazione standard/valore medio; C.V.%)  $\leq 5\%$ .

Le concentrazioni risultano essere comprese tra 0,042 e 0,203 mg Hg kg<sup>-1</sup> p.f., rispettivamente nel gardon estivo e negli agoni grandi primaverili (Fig. 3.19).

I valori più elevati sono stati riscontrati per gli agoni e in particolare, come osservato nelle precedenti campagne, il pool di individui di taglia maggiore presenta concentrazioni più elevate rispetto ai piccoli. L'andamento stagionale riflette per questi ultimi il trend generalmente in aumento in inverno osservato nelle campagne precedenti (CIPAIS 2014, 2015, 2016, 2017). Al contrario, per gli individui di taglia grande il picco primaverile risulta una anomalia, sia rispetto all'andamento stagionale osservato in precedenza (con i massimi in autunno e inverno), sia rispetto ai valori finora disponibili per la primavera (anni 2013-2016), compresi tra 0,122 e 0,168 mg Hg kg<sup>-1</sup> p.f.. Questo picco si associa a elevate concentrazioni di DDX (paragrafo 3.2) e può essere quindi interpretato come risultato di un aumentato apporto di contaminanti dal Toce.

Per quanto riguarda i coregoni e i gardon, i valori risultano in linea con quanto osservato nella campagna del 2016 (CIPAIS, 2017) e non mostrano picchi di particolare rilevanza.

Confrontando i valori con lo Standard di Qualità Ambientale per il biota previsto dalla Direttiva europea 2013/39/UE e dalla normativa italiana (D. Lgs. 172/2015), tutte le concentrazioni risultano ampiamente superiori al valore soglia di 0,02 mg Hg kg<sup>-1</sup> p.f., che prende in considerazione la protezione dei predatori terminali delle catene alimentari dal rischio di avvelenamento secondario. Questo risultato conferma quanto osservato nelle precedenti indagini (CIPAIS 2013, 2014, 2015, 2016, 2017) e quanto osservato in diversi ecosistemi acquatici europei, anche non direttamente interessati da sorgenti di contaminazione (es. Lepom et al., 2012).

Si ricorda che l'SQA non rappresenta di per sé soglie di allarme, ma un valore soglia per delineare lo stato di qualità del corpo idrico sulla base del livello di contaminazione della componente biotica.

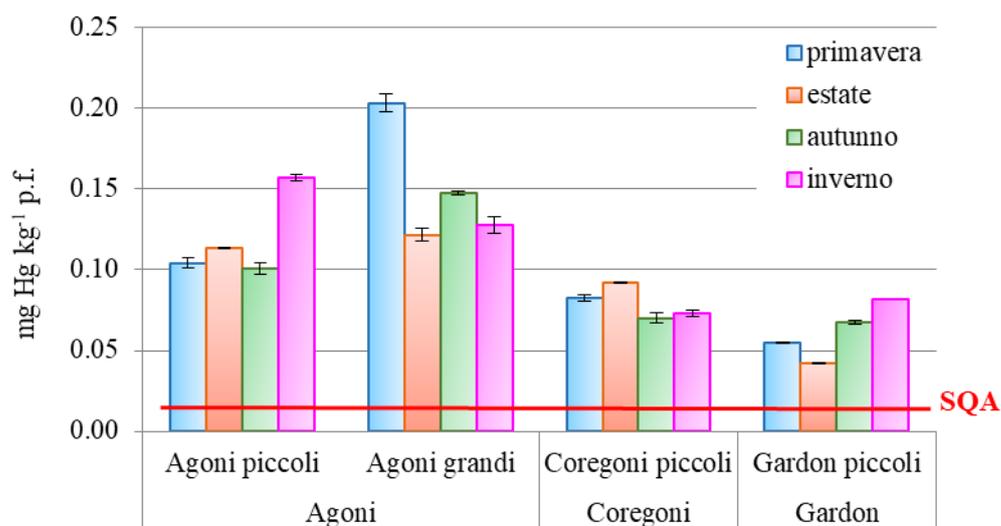


Fig. 3.19 Concentrazioni di mercurio nelle tre specie ittiche del Lago Maggiore nelle quattro stagioni di campionamento del 2017. I risultati sono espressi su peso fresco. Le barre di errore rappresentano  $\pm 1$  deviazione standard. La linea rossa rappresenta lo Standard di Qualità Ambientale (SQA) per il biota secondo la normativa europea 2013/39/UE e italiana (D. Lgs. 172/2015), pari a  $0,02 \text{ mg Hg kg}^{-1} \text{ p.f.}$ .

L'analisi del metilmercurio (MeHg) è stata eseguita mediante GC-MS e spazio di testa statico, mettendo a punto una metodica che prevede l'etilazione del MeHg con tetraetilborato ( $\text{NaBEt}_4$ ). A 0,25-0,5 g di campione liofilizzato e omogenizzato sono stati aggiunti 0,5 ml di  $^{201}\text{Hg}$  (standard interno) e 3 ml di  $\text{HCl}$  1M. Il campione è poi sottoposto a digestione mediante microonde e successiva filtrazione con filtri in acetato di cellulosa ( $0,4 \mu\text{m}$ ). Sono stati poi aggiunti 10 ml di tampone  $\text{Hac/NaAc}$  (0,1 mol, pH 5), 3 ml di  $\text{KOH}$  1 M e 1 mL di  $\text{NaBEt}_4$  1%. Per favorire la volatilizzazione dell'analita di interesse, la soluzione è stata incubata a  $90^\circ\text{C}$  per 12 min prima dell'analisi gascromatografica.

Per la verifica dell'accuratezza sono stati utilizzati i materiali certificati SRM-2974a *Mussel tissue*, del *National Institute of Standards and Technology* (NIST), per il quale si è ottenuto il valore  $0,068 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.s.}$ , con un recupero del 99% rispetto al valore certificato, e BCR-414 plankton del *Community Bureau of Reference*, il cui valore medio ( $n = 4$ ) è risultato di  $0,196 \pm 0,009 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.s.}$ , con un recupero dell'86% rispetto al valore certificato. Il coefficiente di variazione percentuale è risultato  $\leq 5\%$ .

L'analisi è stata effettuata sugli agoni di taglia grande campionati nella stagione primaverile (Figura 3.20), ossia quelli con il valore più elevato di mercurio totale, e su quelli di taglia piccola della stessa stagione, per un confronto tra pesci di età diverse.

Per gli agoni grandi è stata riscontrata una concentrazione  $0,084 \text{ mg MeHg kg}^{-1} \text{ p.f.}$  e per i piccoli di  $0,142 \text{ mg MeHg kg}^{-1} \text{ p.f.}$ , che rappresentano rispettivamente l'80% e il 70% del mercurio totale presente negli organismi. Queste percentuali sono in accordo con quanto riportato in letteratura: infatti, è noto che nei pesci il MeHg rappresenta generalmente la forma chimica dominante del mercurio, con percentuali anche superiori al 95% del totale (Bloom, 1992).

Inoltre, come atteso, gli organismi di età maggiore presentano concentrazioni maggiori di MeHg rispetto ai piccoli, come risultato sia del bioaccumulo che della biomagnificazione (Guzzella et al., 2018).

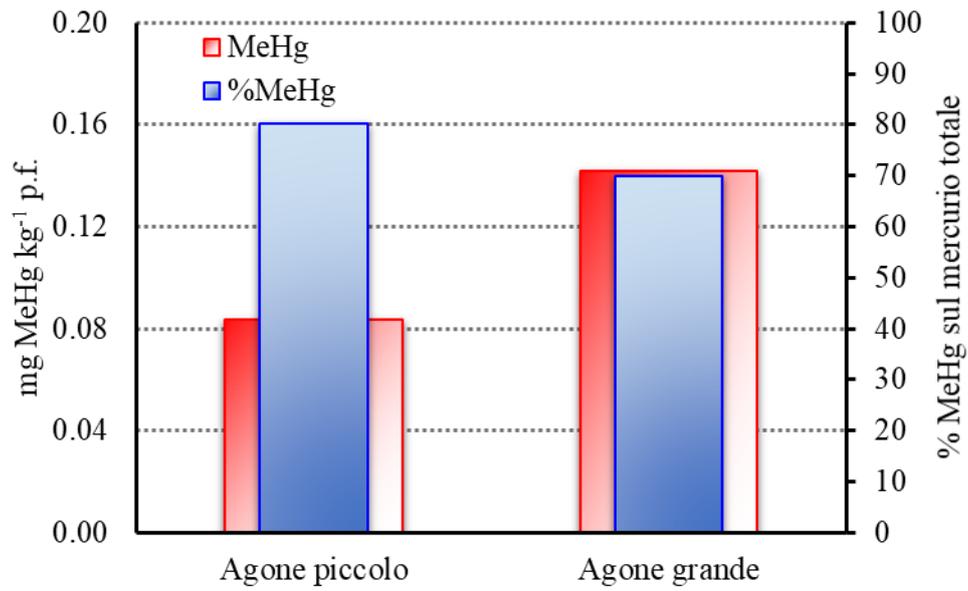


Fig. 3.20. Concentrazioni di metilmercurio negli agoni piccoli e grandi campionati durante la stagione primaverile del 2017

## 4. INDAGINE SUI SEDIMENTI DEI TRIBUTARI

### 4. CAMPIONAMENTO E MISURA DELLE CONCENTRAZIONI DI MICROINQUINANTI ORGANICI

*Laura Marziali, Lucia Valsecchi, Clara Zanini, Claudio Roscioli, Licia Guzzella CNR-IRSA, Brughiero (MB)*

I contaminanti considerati in questa indagine sono stati il DDX e relativi metaboliti e isomeri, i PoliCloroBifenili (PCB), i PoliBromoDifenilEteri (PBDE); inoltre sono inoltre proseguite le analisi dei nuovi composti prioritari aggiunti al progetto dal 2016 (CIPAIS, 2017), l'EsabromoCicloDodecano (HBCD) e il DecaBromoDifenilEtano (DBDPE). Per la scelta dei Fiumi su cui condurre le analisi dei contaminanti nei sedimenti si è seguito il metodo già condotto nelle precedenti indagini, analizzando i composti più critici per ciascun Fiume: Bardello, Boesio, Margorabbia, Tresa, Ticino emissario e Toce (CIPAIS, 2017).

Il campionamento dei sedimenti dei cinque tributari e dell'emissario è stato svolto con una frequenza quadrimestrale, ad aprile, luglio ed ottobre 2017; i metodi di campionamento e di trattamento dei campioni sono gli stessi riportati sul rapporto CIPAIS dell'anno 2015 (CIPAIS, 2016). Al momento del campionamento, inoltre, è stato annotato il regime idrologico del fiume. Sul campione liofilizzato e setacciato, è stata condotta la determinazione del carbonio organico, avvenuta per ossidazione del sedimento secco mediante bicromato di potassio ed acido solforico concentrato secondo il metodo Walkley Black (Jackson, 1958). I risultati relativi al regime idrologico e al contenuto percentuale di carbonio organico dei tributari sono riportati nella Tabella 4.1.

Il regime osservato è stato, per tutti i tributari, di morbida in aprile e luglio, con un evento di piena durante l'estate nel caso del Tresa e di magra a ottobre 2017, quindi in condizioni ideali per quanto concerne la deposizione del particolato sospeso in acqua.

Tab. 4.1. Regime idrologico e contenuto di carbonio organico (%) nei campioni di sedimento dei tributari campionati nel corso del 2017

<b>Regime idrologico</b>	<b>Aprile</b>	<b>Luglio</b>	<b>Ottobre</b>
Ticino Emissario	Morbida	Morbida	Magra
Margorabbia	Morbida	Morbida	Magra
Tresa	Morbida	Piena	Magra
Bardello	Morbida	Morbida	Magra
Boesio	Morbida	Morbida	Magra
Toce	Morbida	Morbida	Magra
<b>Carbonio Organico (%)</b>			
	<b>Aprile</b>	<b>Luglio</b>	<b>Ottobre</b>
Ticino Emissario	5,01	3,65	5,01
Margorabbia	5,55	3,92	6,55
Tresa	8,27	4,29	5,74
Bardello	3,02	3,02	2,84
Boesio	6,82	5,10	8,00
Toce	3,02	1,66	2,84

Per quanto concerne le percentuali di carbonio organico sono risultate essere più contenute nel Fiume Toce e Bardello. I risultati sono confrontabili a quelli già osservati nel periodo 2008-2016 (CIPAIS, 2008; 2009; 2010; 2011; 2012; 2013; 2014; 2015; 2016; 2017).

### Misura delle concentrazioni di inquinanti organici

Il metodo di preparazione del campione per quanto riguarda le analisi di DDX, PCB e PBDE è riportato nel rapporto CIPAIS dell'anno 2015 (CIPAIS, 2016), mentre per quanto riguarda i due nuovi composti (HBCD e DBDPE) ci si può riferire alla metodica riportata nel capitolo delle analisi sul comparto ittico (Cfr. cap. xx)

La validazione del metodo analitico e il controllo qualità sono stati effettuati, analizzando bianchi e aliquote di materiale certificato (CRM) CNS391-“PAHs, PCBs, and Pesticides in Fresh Water Sediment”, (Sigma Aldrich), 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 4.1. Tutti i valori ottenuti rientravano in concentrazioni pari a  $\pm 30\%$  rispetto ai valori certificati ( $n=4$ ).

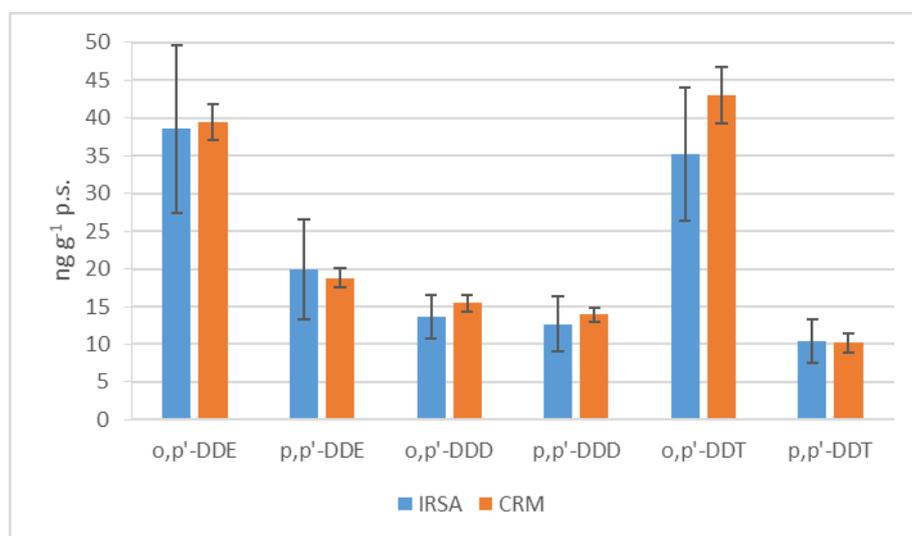


Fig. 4.1. Concentrazioni medie ( $\text{ng g}^{-1}$  p.s.) ottenute dalle repliche confrontate con il valore di riferimento del CRM CNS391-“PAHs, PCBs, and Pesticides in Fresh Water Sediment” per i DDX.

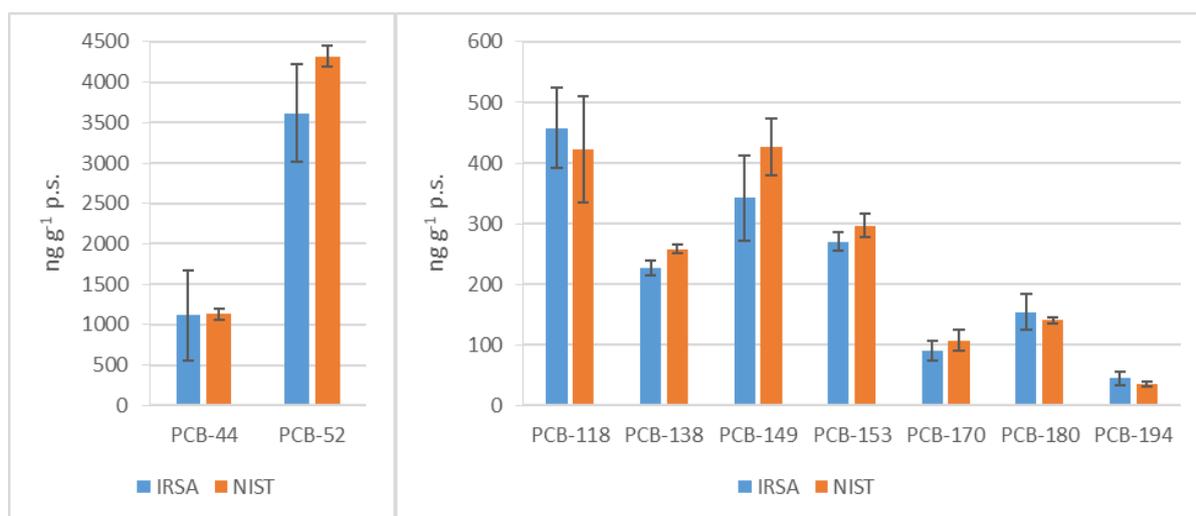


Fig. 4.2. Concentrazioni medie ( $\text{ng g}^{-1}$  p.s.) ottenute dalle repliche confrontate con il valore di riferimento SRM NIST-1939-“Polychlorinated Biphenyls (Congeners) in River Sediment A” per i PCB, riportate in due scale verticali differenti per permetterne una miglior visualizzazione.

Per quanto riguarda i 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 i congeneri ( $n=4$ ). Le concentrazioni medie dei PCB ottenute dalle repliche confrontate con il valore di riferimento sono mostrate in Figura 4.2.

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 4.3. Il confronto fra le misure IRSA e i valori certificati rivela un buon accordo con le sole eccezioni dei congeneri BDE-100, -153 e -154 in cui il valore medio IRSA è inferiore rispetto alle concentrazioni certificate di poco più del 30%, probabilmente a causa delle 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. Nelle figure da 4.4 a 4.9 i grafici che in cui è riportata la contaminazione misurata nei fiumi considerati è stata riportata la deviazione standard relativa riferita al risultato del materiale certificato.

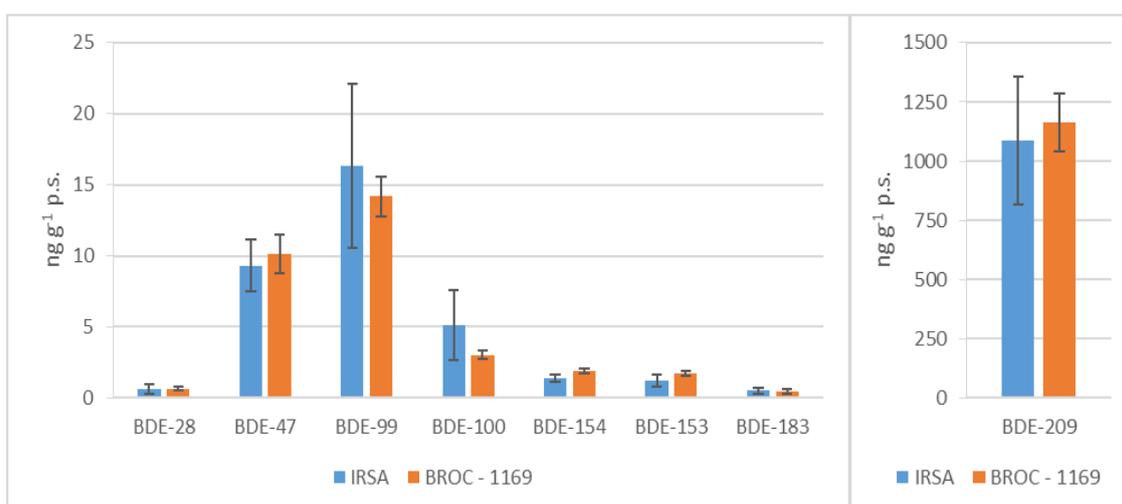


Fig. 4.3. Concentrazioni medie ( $\text{ng g}^{-1}$  p.s.) ottenute dalle repliche confrontate con il valore di riferimento BROC - 1169 per i PBDE, riportate in due scale verticali differenti per permetterne una miglior visualizzazione.

In Figura 4.4 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  $\text{ng g}^{-1}$  e  $\text{ng g}^{-1}$  C.O. normalizzati sul contenuto di carbonio organico.

Le concentrazioni di DDx totali misurate nel Toce seguono un andamento decrescente durante l'anno 2017, con un massimo in primavera di  $29,0 \text{ ng g}^{-1}$  p.s. e un minimo in estate di  $11,6 \text{ ng g}^{-1}$  p.s., mentre risultano molto variabili le concentrazioni nei tre campioni prelevati nel Ticino emissario, con concentrazioni piuttosto elevate in primavera e autunno ( $13,0 \text{ ng g}^{-1}$  p.s. e  $7,5 \text{ ng g}^{-1}$  p.s., rispettivamente) e più contenute in estate ( $1,3 \text{ ng g}^{-1}$  p.s.); 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 e estate solo nel Toce (37% e 54% rispettivamente, in linea con i valori dello scorso anno, CIP AIS 2017), evidenziando la presenza in queste stagioni di una quota importante di DDT non degradato e quindi più legato al dilavamento di suoli contaminati. Al contrario, nei campioni prelevati nel Ticino emissario il composto più abbondante è risultato il metabolita p,p'-DDE in tutte le stagioni, con percentuali sul totale che oscillano tra il 43% e il 46%.

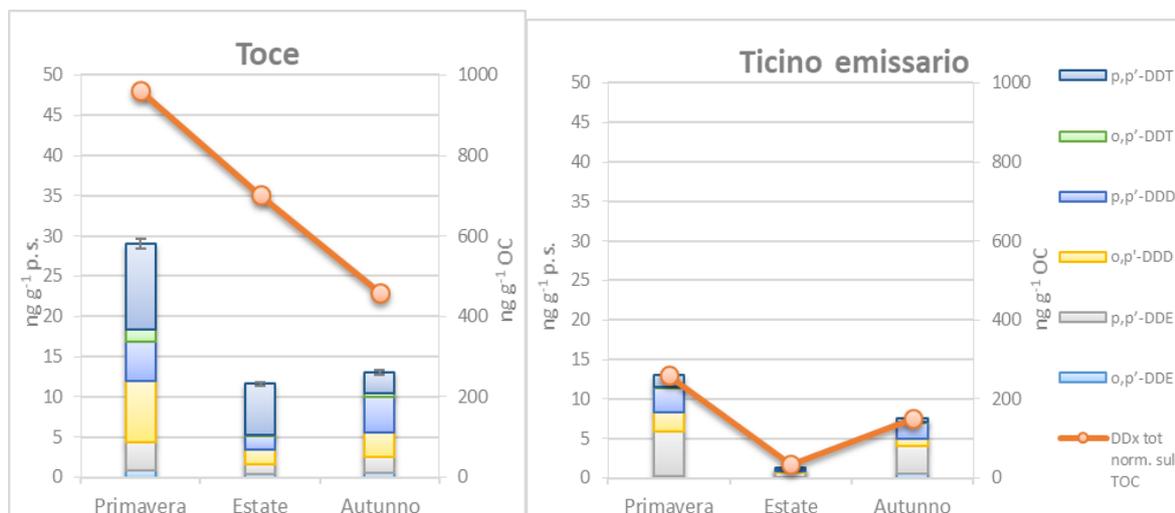


Fig. 4.4. Concentrazioni di DDX ( $\text{ng g}^{-1}$  p.s. e  $\text{ng g}^{-1}$  OC) nei sedimenti del Ticino emissario e del Toce.

La Figura 4.5 illustra le concentrazioni totali di PCB nei sedimenti dei 5 tributari e dell'emissario considerati, rappresentati attraverso i valori sia sul 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 (CIP AIS, 2016); in questi fiumi le concentrazioni massime sono state misurate nei campioni prelevati in primavera, con valori che raggiungono i  $51,5 \text{ ng g}^{-1}$  p.s. nel Ticino emissario e i  $34,0 \text{ ng g}^{-1}$  p.s. nel Bardello, seguite da un andamento decrescente nel corso dell'anno, fino ad arrivare a concentrazioni molto contenute nei campioni autunnali. Eccezionalmente il Fiume Toce ha evidenziato concentrazioni di PCB di  $41,9 \text{ ng g}^{-1}$  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, con un andamento piuttosto costante durante il 2017.

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 osservato 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).

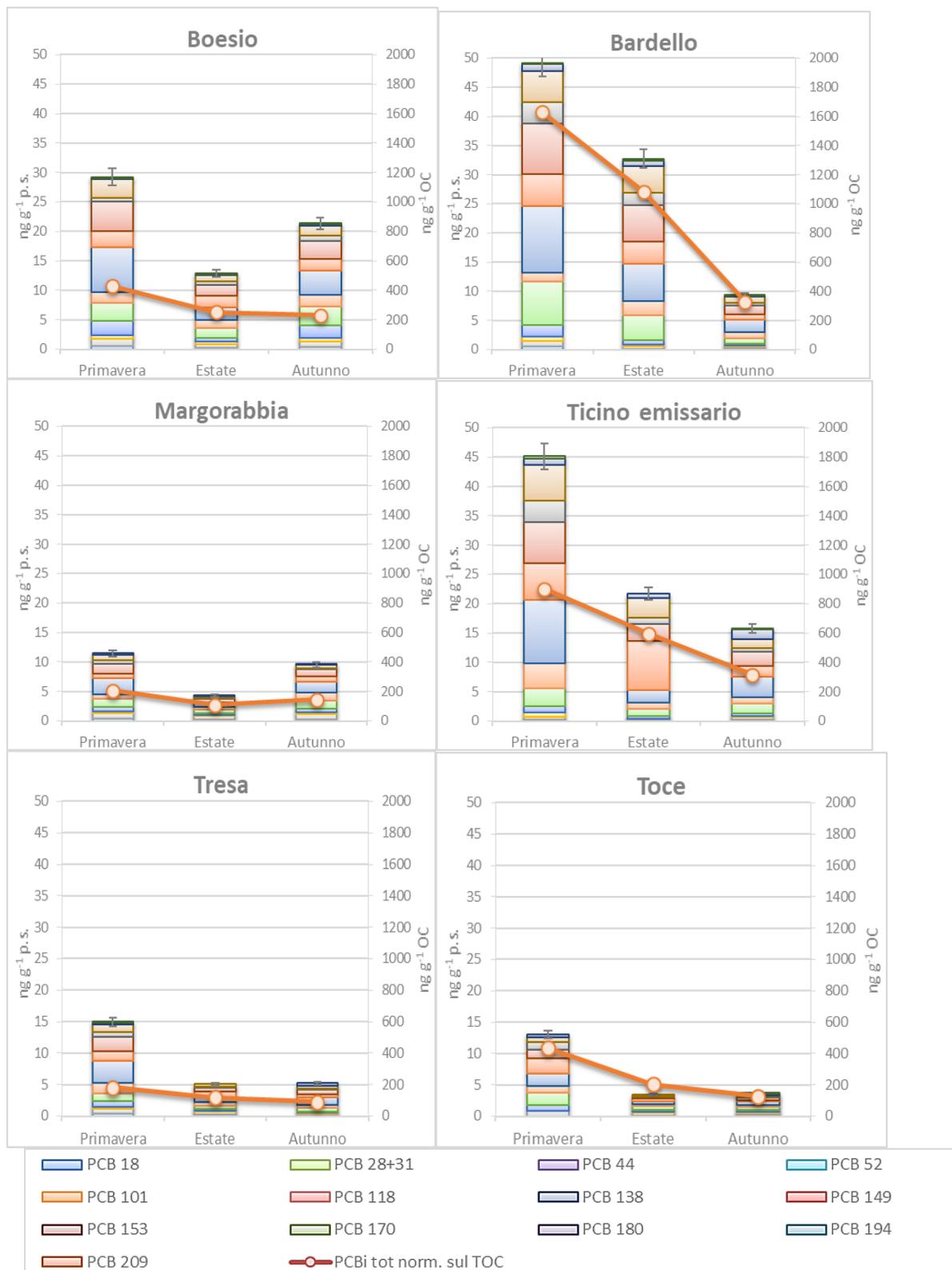


Fig. 4.5. Concentrazioni di PCB tot. ( $\text{ng g}^{-1} \text{p.s.}$  e  $\text{ng g}^{-1} \text{OC}$ ) nei sedimenti dei fiumi considerati.

Per quanto riguarda la contaminazione di PBDE, nella Figura 4.6 sono riportate la somma delle concentrazioni dei diversi congeneri nei tre campionamenti stagionali effettuati. Come già evidenziato negli anni precedenti (CIPAIS, 2016), il fiume più contaminato risulta essere il Boesio, nel quale la concentrazione di PBDE totale nel campione primaverile arriva a toccare i 445,1 ng g<sup>-1</sup> p.s.; anche il Bardello e il Margorabbia raggiungono concentrazioni elevate, in particolare in autunno (117,6 ng g<sup>-1</sup> p.s.) e in estate (108,9 ng g<sup>-1</sup> p.s.), rispettivamente. Al contrario, Ticino emissario, Tresa e Toce sono i fiumi in cui sono state riscontrate le concentrazioni più contenute. 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 (CIPAIS, 2009; 2010; 2011; 2012; 2013; 2014; 2015; 2016) il congenere BDE-209 è quello che più contribuisce maggiormente alla contaminazione dei tributari del Lago; in media nei campioni la sua presenza è compresa tra un minimo dell' 81% del totale per quanto riguarda i campioni del Toce ed un massimo di 99% del totale nei campioni prelevati nei Fiumi Bardello e Boesio.

Passando alle analisi dei nuovi contaminanti inseriti quest'anno nel progetto CIPAIS, la contaminazione da HBCD, riportata nei grafici in Figura 4.7, risulta essere elevata nel Boesio, in cui le concentrazioni raggiungono un massimo di 33,6 ng g<sup>-1</sup> 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 locali di inquinamento.

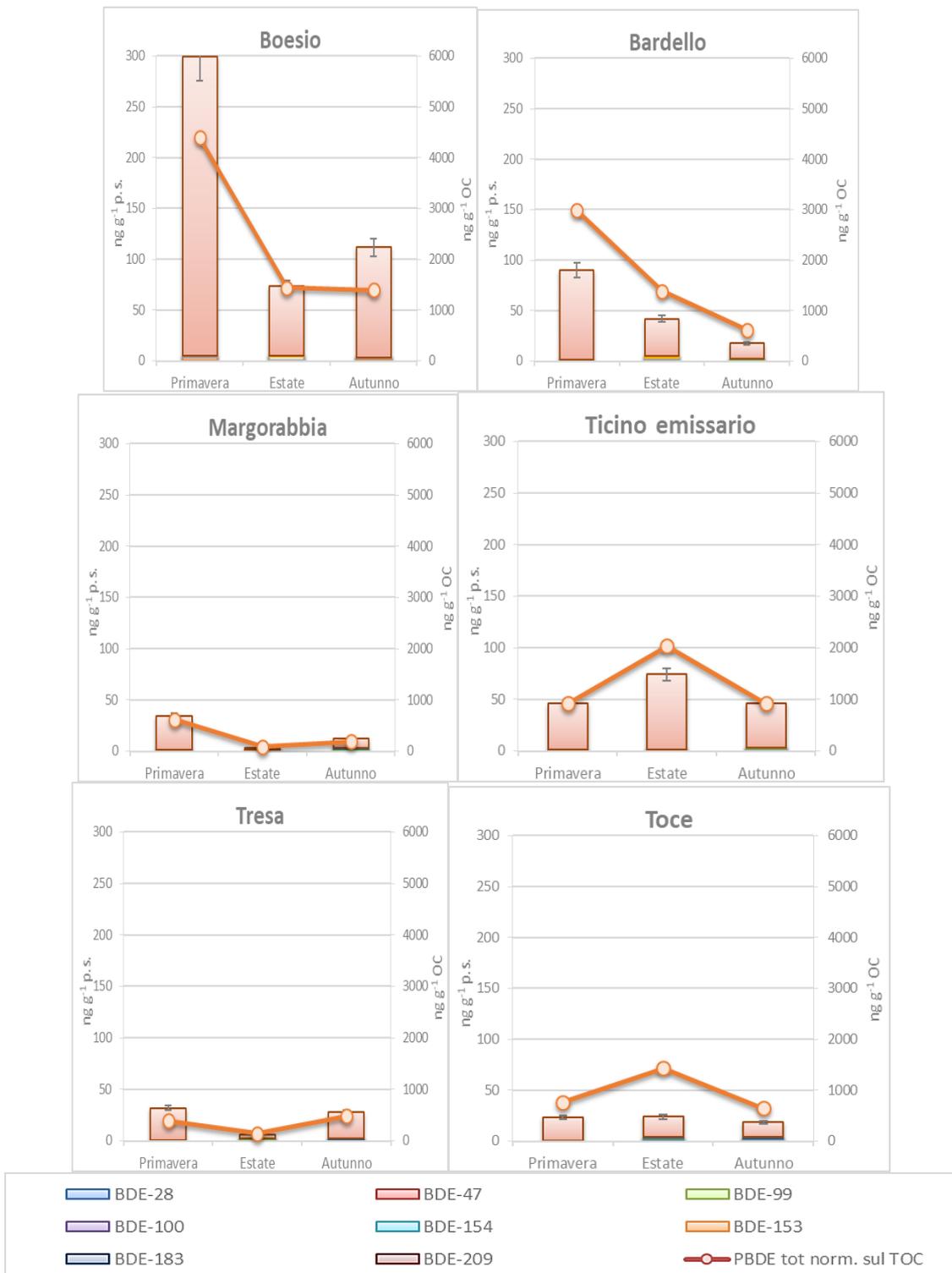


Fig. 4.6. Concentrazioni di BDE tot. ( $\text{ng g}^{-1}$  p.s. e  $\text{ng g}^{-1}$  OC) nei sedimenti dei fiumi considerati.

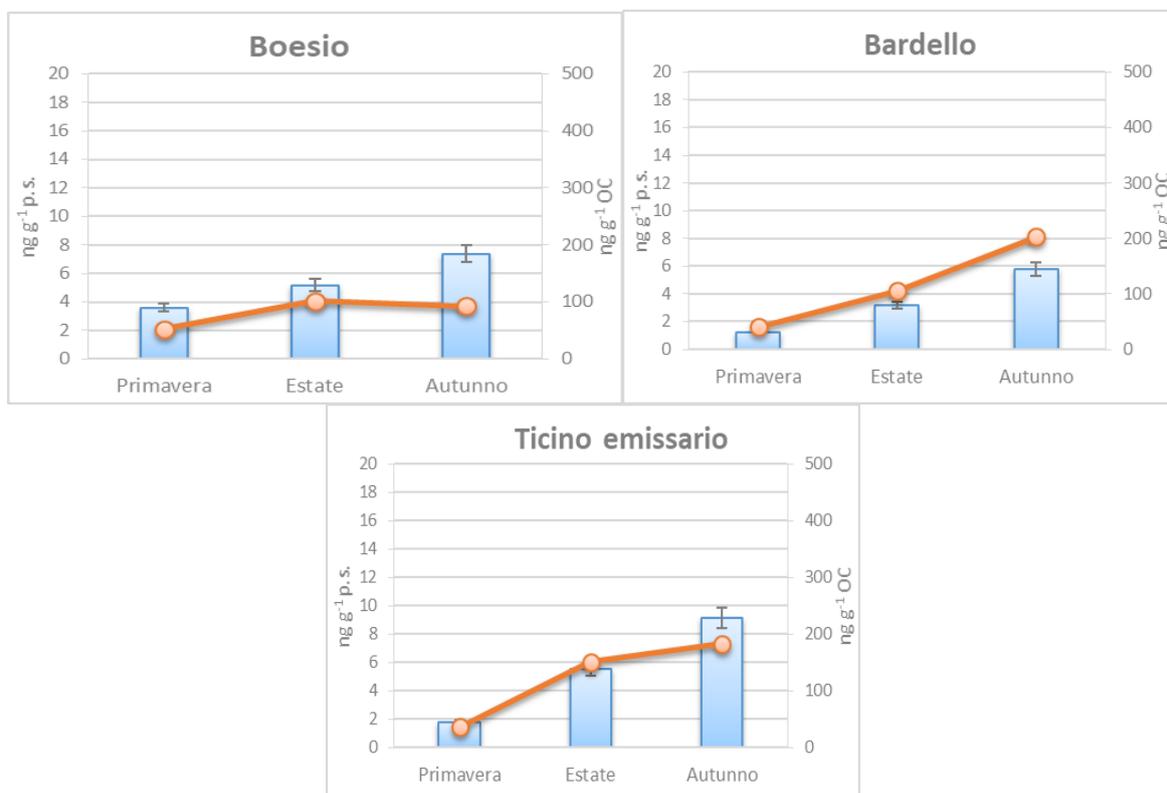


Fig. 4.7. Concentrazioni di HBCD ( $\text{ng g}^{-1} \text{p.s.}$  e  $\text{ng g}^{-1} \text{OC}$ ) nei sedimenti dei fiumi considerati.

Le concentrazioni di DBDPE misurate in tutti i tributari sono riportate in figura 4.8. Come per l'HBCD, la massima contaminazione è stata osservata nel Boesio nel campione prelevato in autunno 2007, in cui la concentrazione raggiunge i  $22,5 \text{ ng g}^{-1} \text{p.s.}$ , nonostante l'assenza di DBDPE nei campioni primaverili e estivi nello stesso fiume. Al contrario di quanto osservato per l'HBCD, anche il Bardello e il Ticino emissario mostrano un'elevata contaminazione da DBDPE, con concentrazioni che vanno da  $11,2 \text{ ng g}^{-1} \text{p.s.}$  a  $22,9 \text{ ng g}^{-1} \text{p.s.}$ ; in questo caso la variabilità tra le stagioni è molto ridotta. Nei campioni di Margorabbia, Tresa e Toce le concentrazioni 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 evidenzia un differente andamento. L'elevata contaminazione del Boesio è già stata osservata anche per quanto riguarda i PBDE, ed potrebbe essere 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) in cui il BDE-209 rappresenta il 97% del totale dei BDE.

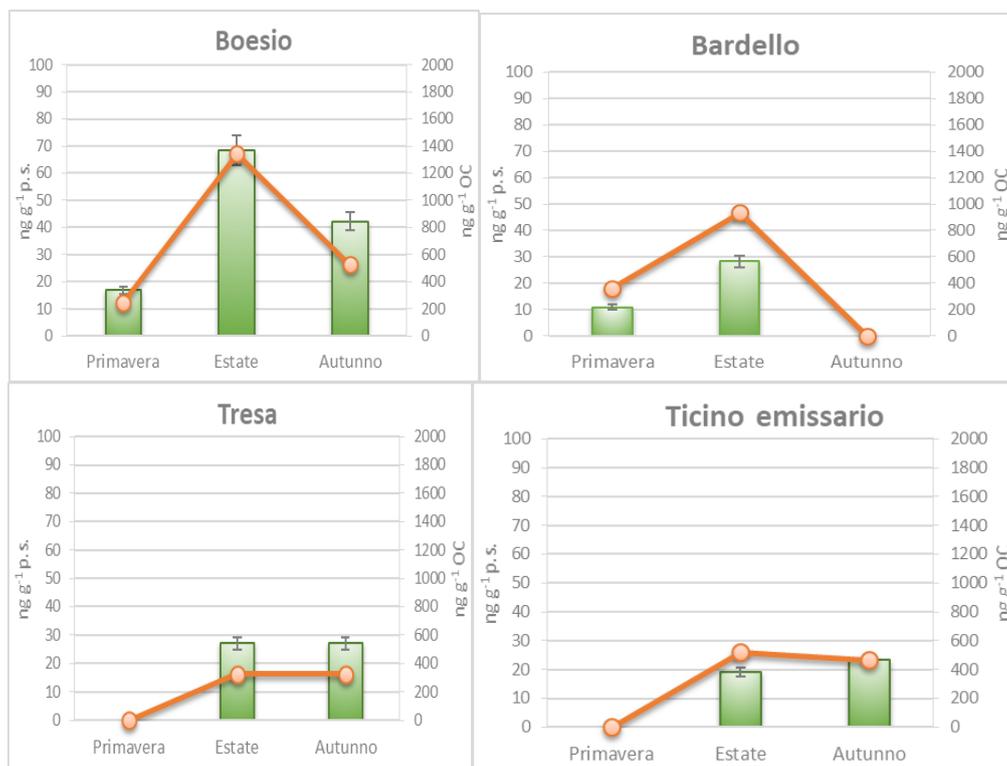


Fig. 4.8. Concentrazioni di DBDPE ( $\text{ng g}^{-1}$  p.s. e  $\text{ng g}^{-1}$  OC) nei sedimenti dei fiumi considerati.

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 alcuni picchi molto importanti di questi contaminanti (CIP AIS, 2016). I dati del 2016 (Fig. 4.9) evidenziano alte concentrazioni di IPA totale nei campioni prelevati in primavera nel Ticino emissario ( $4415,8 \text{ ng g}^{-1}$  p.s.), ma che mostravano un trend decrescente durante l'anno, arrivando a concentrazioni molto ridotte in autunno ( $615,6 \text{ ng g}^{-1}$  p.s.); in ogni caso, i valori osservati non risultavano comparabili con il picco di contaminazione misurato nel luglio 2015 ( $122.133,0 \text{ ng g}^{-1}$  p.s.). Il Tresa nel 2017 risulta stabile nel corso dell'anno e le concentrazioni sono paragonabili a quelle misurate dal 2008 al 2014 (CIP AIS, 2008; 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 quindi nel 2016 e 2017 non confermano l'elevata contaminazione da IPA dell'anno precedente (2015); questo avvalorava l'ipotesi proposta che l'anomalia del 2015 fosse dovuta ad eventi straordinari.

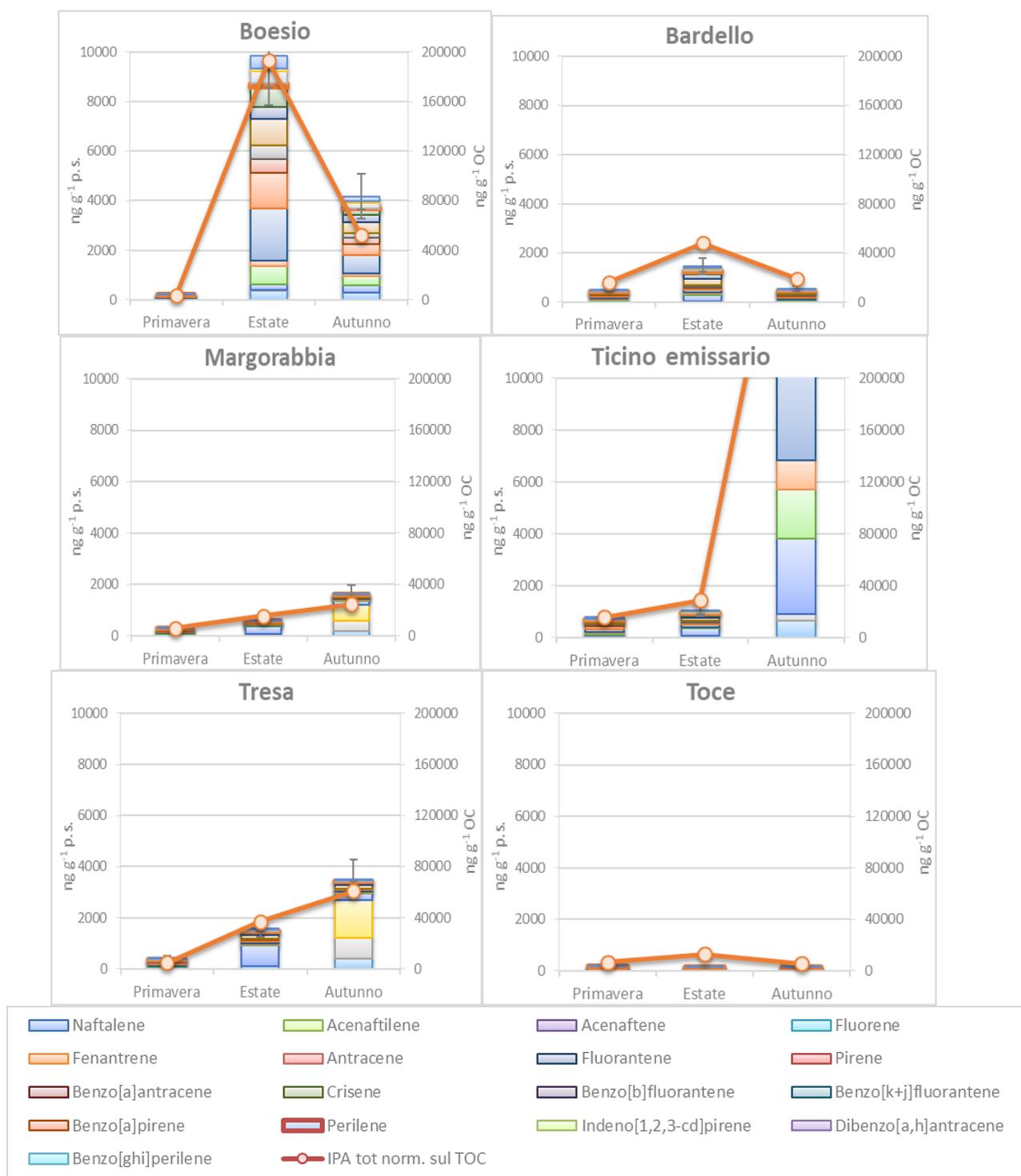


Fig. 4.9. Concentrazioni di IPA tot. ( $\text{ng g}^{-1}$  p.s. e  $\text{ng g}^{-1}$  OC) nei sedimenti del Ticino emissario e degli immissari campionati Tresa.

Infine, per valutare la qualità dei sedimenti negli ecosistemi d'acqua dolce e marina, sono stati applicati come confronto solo per il Fiume Toce e il Ticino emissario, per il quale si dispone di un più ampio set analitico, i valori guida utilizzati negli Stati Uniti (SQG: Sediment Quality Guidelines) per la stima delle concentrazioni ad effetto tossico di alcuni inquinanti prioritari. Tali valori permettono di definire la qualità dei sedimenti e di stimarne il rischio ecologico (MacDonald et al., 2000). MacDonald et al. (2000) hanno effettuato la stima degli effetti tossici sulla base del valore di PEC (Probable Effect Concentration) o concentrazione al di sopra della quale è probabile avere effetti tossici sulla fauna macrobentonica di fondo. Long

et al. (2006) propongono l'applicazione della media dei quozienti PEC, ottenuta per più sostanze, allo scopo di definire la tossicità di miscele di contaminanti contenute nel sedimento. Utilizzando questo metodo di valutazione, i campioni di sedimento sono da considerarsi sicuramente non tossici, se il valore di Q-PEC medio è inferiore a 0,1, mentre per valori di  $Q-PEC \geq 0,5$  il rischio di tossicità diventa elevato. Il calcolo del valore di Q-PEC (Quoziente di PEC) è stato 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 PEC calcolato solo per questi contaminanti è risultato essere pari a 0,17. Analogamente, se si considera solo il valore di PEC degli IPA, il valore per il Ticino emissario è pari a 0,15; ciò indica la presenza di alcune criticità per quanto riguarda DDx per il Toce e IPA per il Tresa.

## **4.2 MISURA DELLE CONCENTRAZIONI DI MERCURIO E DI ALTRI ELEMENTI IN TRACCIA NEI SEDIMENTI DEI TRIBUTARI**

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

Il programma di attività per il 2017 prevedeva l'analisi delle concentrazioni di As, Cu, Ni, Pb, Cd e Hg in due stagioni (marzo e ottobre) per Tresa, Margorabbia, Boesio, Bardello e Ticino emissario e in tre stagioni (marzo, luglio e ottobre) per il Toce. Per quest'ultimo, era prevista anche l'analisi del metilmercurio (MeHg).

Gli elementi in traccia sono stati determinati su aliquote degli stessi campioni raccolti per l'analisi dei microinquinanti organici. Per l'analisi delle concentrazioni di As, Cu, Ni, Pb e Cd aliquote di 0,15-0,20 g dei campioni liofilizzati sono state digerite in crogioli di Teflon® con una miscela di 6 mL di HNO<sub>3</sub> concentrato ad elevata purezza + 2 mL di acqua ultrapura e mineralizzate in forno a microonde (Preekem EU Excel 2000). Le soluzioni ottenute sono state diluite a 50 mL con acqua ultrapura e conservate al buio a 4 °C fino al momento dell'analisi. Gli elementi sono stati quantificati tramite spettrometria ad emissione atomica accoppiata induttivamente al plasma d'argon (Inductively Coupled Plasma) con rivelatore ottico (ICP-OES) (iCAP7200 DUO Thermo Fisher). Durante la procedura analitica il recupero è stato calcolato utilizzando i materiali di riferimento GBW07305 del National Standard Centre of China e BCR-320R *Channel sediment* dell'*Institute for Reference Materials and Measurements, Joint Research Centre, European Commission* ed è risultato compreso tra il 68,2% e il 94,1%. I campioni sono stati letti in triplo, con coefficienti di variazione  $\leq 6,4\%$ .

L'analisi del mercurio totale è stata effettuata direttamente su aliquote di campioni solidi (precedentemente liofilizzati e omogeneizzati manualmente o tramite micromulino a biglie) mediante lo strumento AMA254 (*Automated Mercury Analyzer, FKV*), utilizzando come materiali certificati il BCR-320R. Il recupero è risultato compreso tra il 98% e il 108%. I campioni sono stati analizzati in triplo, ottenendo coefficienti di variazione  $\leq 5,5\%$ .

L'analisi del metilmercurio è stata effettuata in GC-MS secondo la metodica descritta nel capitolo 3. Il recupero rispetto al materiale certificato ERM-CC580 *Estuarine Sediment* dell'*Institute for Reference Materials and Measurements, Joint Research Centre, European Commission* è risultato 94%, mentre il coefficiente di variazione è risultato  $\leq 13\%$ .

Per quanto riguarda l'arsenico (Figura 4.10), i valori più bassi si confermano nel Boesio e nel Bardello, mentre concentrazioni più elevate, superiori al cb-TEC (ossia la soglia al di sotto della quale non sono attesi effetti tossici sugli organismi bentonici, MacDonald et

al., 2000) si riscontrano nel Tresa e nel Toce: in entrambi i casi, l'origine va ricercata principalmente nel dilavamento di rocce ricche di questo elemento. Come già evidenziato nelle precedenti campagne di indagine CIP AIS (2013, 2014), nel Tresa le concentrazioni sono elevate a causa del dilavamento di arsenopiriti presenti nelle rocce della parte nord-occidentale del bacino del Lago di Lugano (Pfeifer et al., 2004); da qui materiale particolato ricco di As viene introdotto nel bacino di Ponte Tresa e, quindi, nel Tresa emissario. Per quanto riguarda il Toce, è nota la presenza nella Valle Anzasca di giacimenti pirito-auriferi formati da arsenopiriti e calcopiriti aurifere (CIP AIS, 2015); non è da escludere, inoltre, un parziale apporto antropico dovuto alle attività estrattive dell'oro e allo sfruttamento delle sorgenti arsenicali, in corso nei secoli passati nel bacino del Toce, nonché alla produzione storica di acido solforico tramite arrostitimento di arsenopiriti.

Le concentrazioni raggiungono i livelli massimi nel Ticino emissario (fino a 39,4 mg As kg<sup>-1</sup> p.s.), come conseguenza del trasporto dei sedimenti fini, e quindi dei contaminanti, verso la chiusura del bacino (Ambrosetti et al., 2012). Tuttavia questo valore è il più alto della serie storica disponibile dal 2008, superando anche il cb-PEC (ossia la soglia la di sopra della quale sono probabili effetti avversi sugli organismi), e potrebbe essere messo in relazione alla recente movimentazione di sedimenti profondi ricchi di arsenico nella Baia di Pallanza, come evidenziato dall'analisi delle carote (cap. 5). I valori riscontrati negli altri fiumi sono infatti in linea con la serie di dati disponibile (CIP AIS, 2013, 2015).

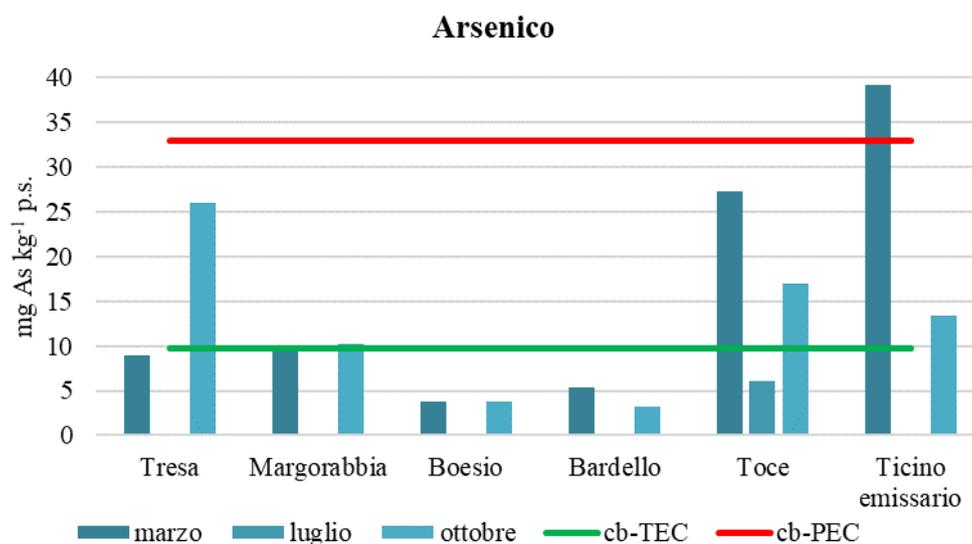


Fig. 4.10. Concentrazioni di arsenico riscontrate nel 2017 nei sedimenti dei tributari del Lago Maggiore. La linea verde rappresenta il cb-TEC (*consensus based-Threshold Effect Concentration*, MacDonald et al., 2000), pari a 9,79 mg As kg<sup>-1</sup> p.s., la linea rossa il cb-PEC (*consensus based-Probable Effect Concentration*), pari a 33,0 mg As kg<sup>-1</sup> p.s.

I valori di Cu risultano paragonabili nel Tresa, Margorabbia, Bardello e Toce, con qualche superamento del limite di cb-TEC (Fig. 4.11). Valori più elevati si riscontrano nel Boesio, dove non si può escludere un certo arricchimento dovuto ad attività antropiche, come evidenziato anche dai valori di piombo e mercurio. Il Boesio è infatti noto come uno dei corsi d'acqua con concentrazioni di nutrienti tra le più elevate tra i tributari del Lago Maggiore (CIP AIS, 2016). Nel caso specifico del rame, scarichi non depurati e attività agricole e florovivaistiche potrebbero costituire potenziali sorgenti di contaminazione.

Il valore più elevato di rame si riscontra nel Ticino emissario in marzo, dove la concentrazione è risultata di 178,7 mg Cu kg<sup>-1</sup> p.s., superando il valore di cb-PEC. In questo caso, sebbene una fonte puntuale di contaminazione non sia individuabile, è possibile che diverse sorgenti di contaminazione presenti nel bacino determinino l'accumulo del metallo alla chiusura. Le concentrazioni restano comunque in linea con quelle degli anni precedenti (CIPAIS, 2013, 2015).

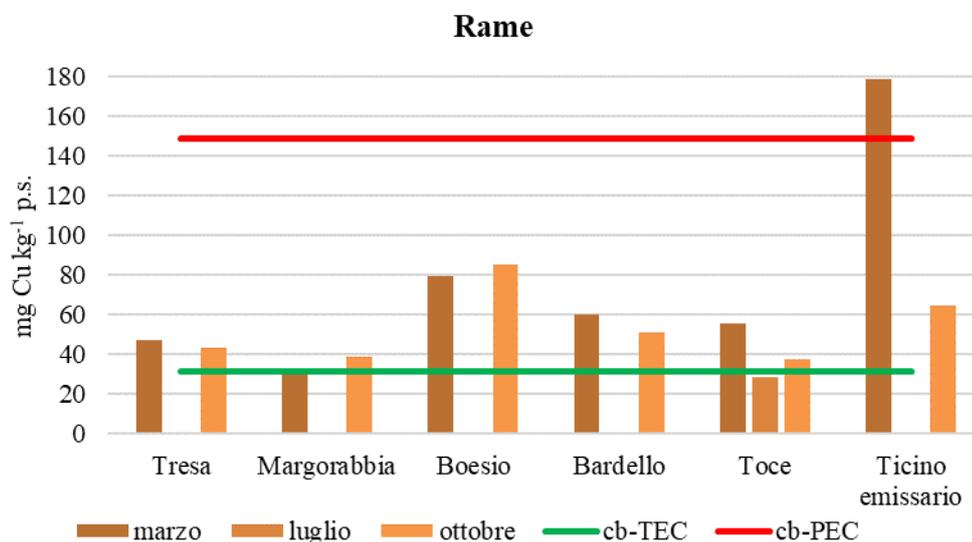


Fig. 4.11. Concentrazioni di rame riscontrate nel 2017 nei sedimenti dei tributari del Lago Maggiore. La linea verde rappresenta il cb-TEC (MacDonald et al., 2000), pari a 31,6 mg Cu kg<sup>-1</sup> p.s., la linea rossa il cb-PEC, pari a 149 mg Cu kg<sup>-1</sup> p.s.

Per quanto riguarda il cadmio (Figura 4.12), i valori più contenuti si osservano nel Tresa, nel Margorabbia, nel Boesio e nel Toce, con un massimo di 0,63 mg Cd kg<sup>-1</sup> p.s. nel Toce in ottobre. Tutti sono inferiori al cb-TEC. Valori prossimi a questa soglia sono stati riscontrati invece nel Bardello e nel Ticino emissario a marzo (rispettivamente 0,97 mg kg<sup>-1</sup> p.s. e 1,08 mg kg<sup>-1</sup> p.s.). Il Bardello è noto per una situazione generale di compromissione: è emissario del lago di Varese, già ricco di nutrienti e particolarmente compromesso; inoltre, riceve numerosi scarichi di acque reflue di tipo sia civile che industriale, che concorrono ad accentuare la scarsa qualità del corso d'acqua (ARPA Lombardia, 2014; CIPAIS, 2016). Nonostante una diminuzione della pressione del carico urbano rispetto agli scorsi decenni, deducibile dalla diminuzione del 28% dei cloruri nel ventennio 1990-2010 (Rogora et al., 2015), il Bardello annovera da tempo nel suo bacino un elevato carico industriale con concentrazioni di metalli nei sedimenti significative, tra cui il cadmio (Rossi et al., 1988).

I risultati sono in linea con le indagini precedenti e confermano che i valori primaverili per i metalli sono generalmente più alti rispetto a quelli autunnali (CIPAIS, 2013).

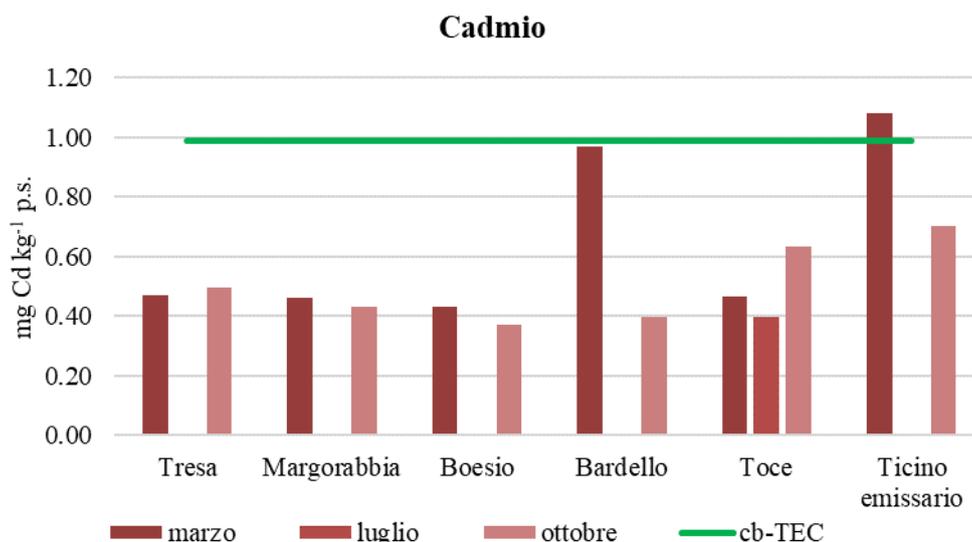


Fig. 4.12. Concentrazioni di cadmio riscontrate nel 2017 nei sedimenti dei tributari del Lago Maggiore. La linea verde rappresenta il cb-TEC (MacDonald et al., 2000), pari a 0,99 mg Cd kg<sup>-1</sup> p.s.

Nel caso del nichel (Figura 4.13), va ricordato che i livelli di fondo di questo elemento lungo l'arco alpino possono essere naturalmente elevati a causa della presenza di rocce mafiche ed ultramafiche (Amorosi et al., 2002). Questo determina valori generalmente superiori al cb-TEC e, in alcuni casi, prossimi al cb-PEC. Tuttavia l'origine prevalentemente naturale del metallo è confermata dalla relativa costanza di valori in tutti i tributari e anche nel Ticino emissario. Le concentrazioni sono in linea con quelle riscontrate in anni di relativa stabilità idrologica (CIP AIS, 2013).

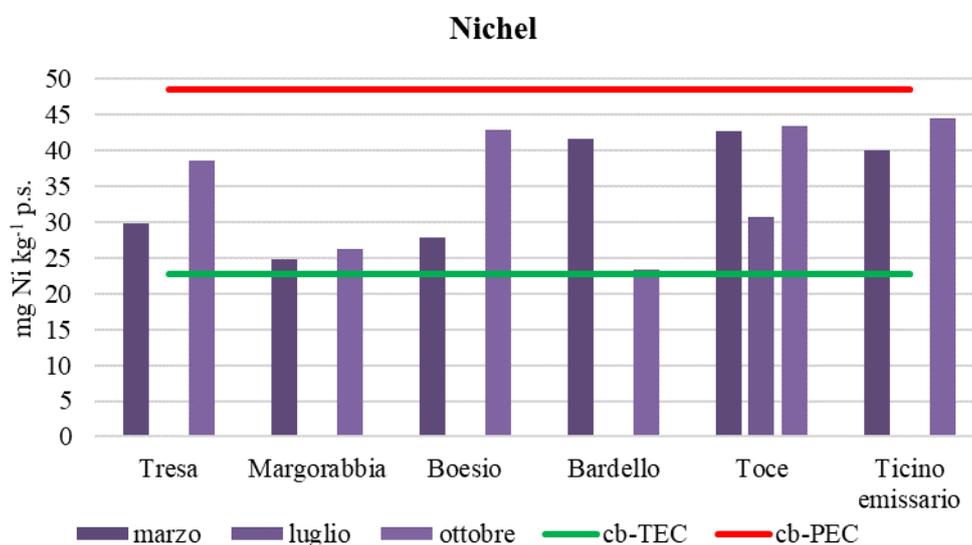


Fig. 4.13. Concentrazioni di nichel riscontrate nel 2017 nei sedimenti dei tributari del Lago Maggiore. La linea verde rappresenta il cb-TEC (MacDonald et al., 2000), pari a 22,7 mg Ni kg<sup>-1</sup> p.s., la linea rossa il cb-PEC, pari a 48,6 mg Ni kg<sup>-1</sup> p.s.

Il piombo (Figura 4.14) presenta valori sotto il cb-TEC per Tresa, Margorabbia, Bardello e Toce, dove la presenza del metallo potrebbe essere legata a deposizioni atmosferiche, oltre che al dilavamento di rocce contenenti l'elemento. La soglia di cb-TEC risulta invece superata per il Boesio: questo tributario potrebbe presentare valori di fondo più elevati degli altri tributari a causa della presenza nel bacino di piombo argentifero (sono note antiche attività estrattive in Valganna e Val Cuvia; Pipino, 2003), ma potrebbe veicolare una certa contaminazione antropica dovuta a specifiche attività produttive locali (ad esempio industria vetraria).

Nel Ticino emissario si osservano i valori più elevati, con un massimo di 158,2 mg Pb kg<sup>-1</sup> p.s. in marzo, che supera il cb-PEC. Questo risultato è tuttavia in linea con quanto rilevato nelle precedenti indagini (CIPAIS 2013).

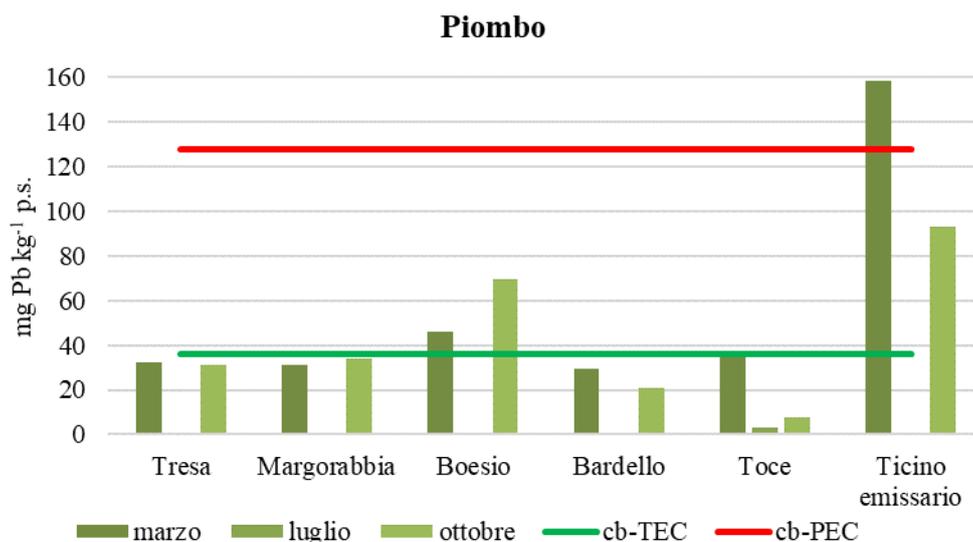


Fig. 4.14. Concentrazioni di piombo riscontrate nel 2017 nei sedimenti dei tributari del Lago Maggiore. La linea verde rappresenta il cb-TEC (MacDonald et al., 2000), pari a 35,8 mg Pb kg<sup>-1</sup> p.s., la linea rossa il cb-PEC, pari a 128 mg Pb kg<sup>-1</sup> p.s.

Le concentrazioni di mercurio totale (Fig. 4.15) presentano valori contenuti nel Margorabbia, così come nel Tresa: in quest'ultimo le concentrazioni sono ritornate in linea con la serie storica, dopo il picco registrato tra ottobre 2015 e marzo 2016 e imputabile probabilmente alla mobilizzazione di sedimenti lungo l'asta fluviale. Valori più elevati si riscontrano invece nel Boesio, nel Bardello e nel Toce, mentre i massimi si riscontrano nel Ticino emissario, con un picco di 0,35 mg Hg kg<sup>-1</sup> p.s. a marzo, per effetto del trasporto di particolato lungo l'asse nord-sud del lago verso la chiusura del bacino (Ambrosetti et al., 2012).

Come evidenziato dallo studio delle carote di sedimento lacustre (CIPAIS, 2013), la sorgente principale di contaminazione è il sedimento del Bacino di Pallanza, e quindi del Toce, che viene veicolato verso il Ticino emissario. Tuttavia, non è trascurabile l'apporto dal Boesio, che risente della contaminazione da mercurio dovuta a una conceria dismessa presso Cittiglio: indagini ambientali hanno infatti evidenziato la contaminazione nel suolo e nella falda (Comune di Cittiglio, 2015). Dati recenti indicano la presenza del contaminante nelle acque di questo tributario, con la conseguente classificazione dello stato chimico come "non buono" (es. ARPA Lombardia, 2014). Lo stesso vale per il Bardello, probabilmente a causa del dilavamento di terreni contaminati da mercurio (ARPA Lombardia, 2013), dove sorgevano, ad esempio, antiche concherie.

In generale, i valori primaverili sono maggiori rispetto a quelli autunnali e mostrano superamenti del cb-TEC per Bardello, Toce e Ticino emissario. I valori restano in linea con quanto rilevato nelle precedenti campagne CIPAIS (2013, 2014).

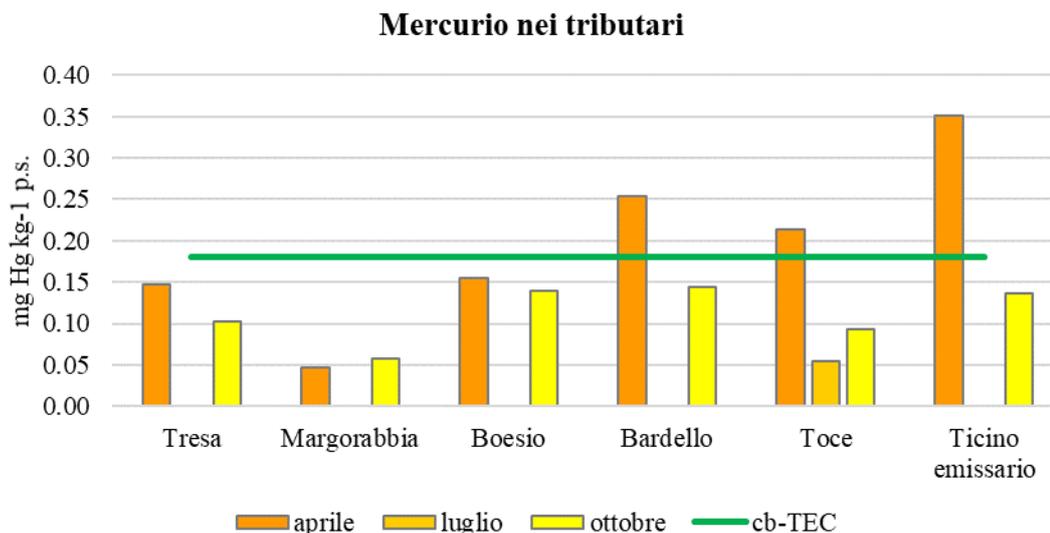


Fig. 4.15. Concentrazioni di mercurio riscontrate nel 2017 nei sedimenti dei tributari del Lago Maggiore. La linea rossa rappresenta il cb-TEC (MacDonald et al., 2000), pari a 0,18 mg Hg kg<sup>-1</sup> p.s.

Per quanto riguarda il Toce, le analisi di MeHg hanno mostrato una concentrazione sopra il limite di rilevabilità strumentale (LOD) solo per il campione di marzo, con un valore di 3,1 µg MeHg kg<sup>-1</sup> p.s., pari all'1,4% del mercurio totale (Fig. 4.16). Questo risultato è in linea con quanto riscontrato negli altri siti del Toce analizzati (Capitolo 6).

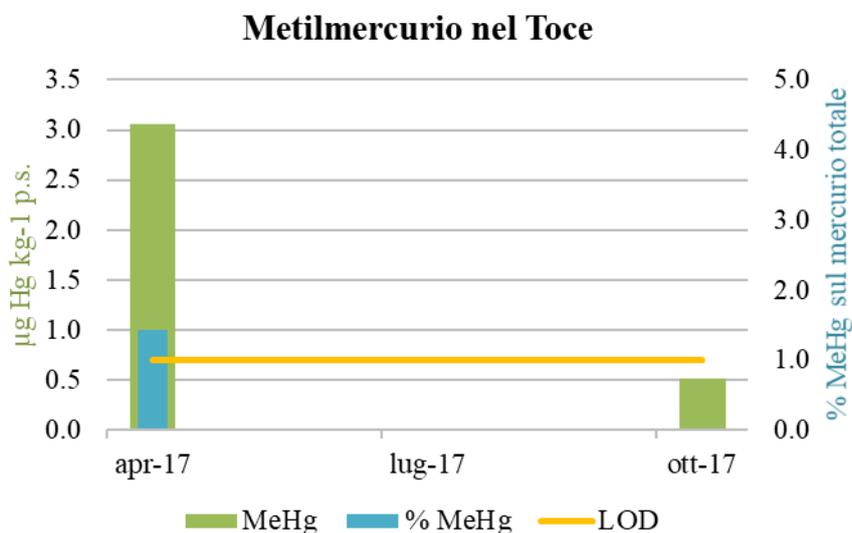


Fig. 4.16. Concentrazioni di MeHg riscontrate nel 2017 nei sedimenti campionati alla foce del Toce nelle 3 stagioni di campionamento del 2017. Viene riportato anche il limite di rilevabilità della metodica (LOD) e, sull'asse secondario, la percentuale di MeHg rispetto al mercurio totale.

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

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

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

Applicando l'approccio PEC-Q ai dati dell'anno 2017, si ottengono valori compresi tra 0,11 e 0,83 unità (Fig. 4.17). Il valore soglia di 0,5 (detto "tox. 15", corrispondente ad una probabilità di tossicità tra il 15% e il 40% per *Hyaella azteca* e di circa il 15% per *Chironomus dilutus* in test di laboratorio) è superato per il Ticino emissario in marzo: questo risultato è dovuto in particolare al superamento del  $cb-PEC$  per arsenico, piombo e rame. La soglia di 0,34, detta "tox. bent.", al di sopra della quale la contaminazione dei sedimenti può avere effetti sulla struttura della comunità bentonica locale, è superata, oltre che per il Ticino emissario, anche per il Toce in marzo: in quest'ultimo caso, il superamento si deve soprattutto all'arsenico. Per gli altri tributari non si osservano superamenti.

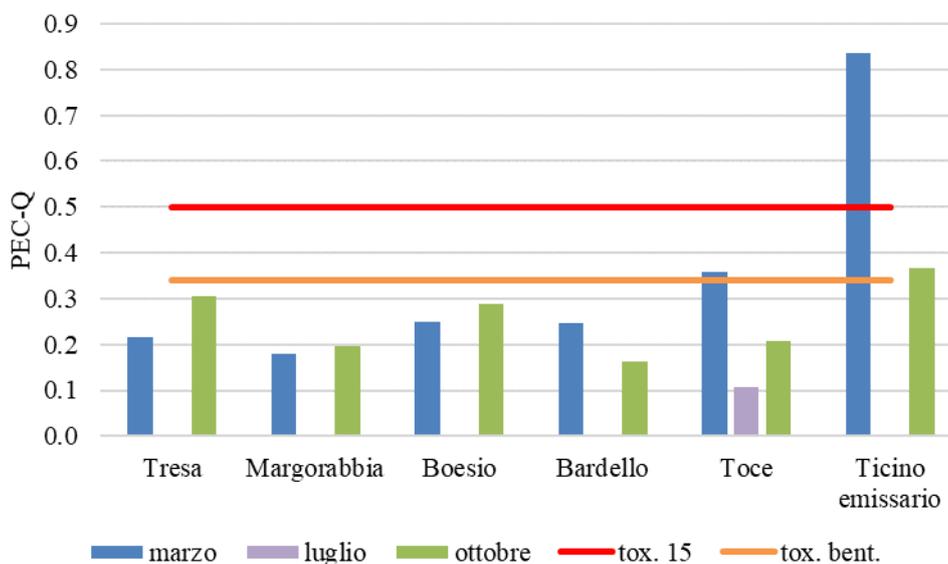


Fig. 4.17. Valori di *Probable Effect Concentration Quotients* (PEC-Q) calcolati per i sedimenti dei tributari del Lago Maggiore nei diversi periodi di campionamento del 2017. I valori di PEC-Q sono stati calcolati, prendendo in considerazione le concentrazioni di As, Cd, Cu, Hg e Pb. Non è stato considerato il Ni. Per *tox. 15* e *tox. bent.* = vedi testo.

## 5. INDAGINE SUI SEDIMENTI DEI LAGO MAGGIORE

### 5.1. CAMPIONAMENTO E DATAZIONE DELLE CAROTE

*Aldo Marchetto, Andrea Lami, Simona Musazzi, CNR-ISE, Verbania Pallanza*

Durante il mese di maggio 2017 sono state raccolte, con un carotatore a gravità (Fig. 5.1) 7 carote di sedimento nel Lago Maggiore, come previsto dal programma triennale, e destinate all'analisi degli inquinanti organici persistenti, dei metalli pesanti, dei carotenoidi e delle tossine algali.

In base alle conoscenze acquisite negli studi precedenti, per il Bacino di Pallanza (quello più vicino alla sorgente inquinante da DDT), sono state campionate cinque stazioni (1, 13, 16, 17 e B3) già considerate nelle ultime campagne. Come nel triennio scorso, tutte le carote sono state prelevate nella parte settentrionale del Bacino di Pallanza, dove il sedimento è tendenzialmente limoso.

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

Le coordinate delle stazioni di prelievo sono riportate nella tabella 5.1. e la loro localizzazione mostrata nella figura 5.2.

Tabella 5.1. Stazioni di prelievo delle carote di sedimento

Stazione	Latitudine	Longitudine
1	45° 56'	8° 30'
13	45° 55'	8° 33'
16	45° 55'	8° 32'
17	45° 56'	8° 32'
B3	45° 56'	8° 31'
28	45° 45'	8° 35'
57	45° 57'	8° 38'



Fig. 5.1. Prelievo di sedimento lacustre mediante carotatore a gravità.



Fig. 5.2. Stazioni di campionamento dei sedimenti.

Una volta raccolte le carote di sedimento sono state sezionate, fotografate (Fig. 5.3) e preparate per la datazione attraverso l'analisi delle diatomee.

Fig. 5.3. Carote prelevate nel 2017.



E' subito emerso all'osservazione visuale che tutte le carote prelevate in prossimità della stazione 57 non contenevano sedimento recente, ma la struttura del sedimento era molto simile a quella presentata dalle altre carote per il periodo precedente al 1950 circa. Lo stesso problema si era già manifestato nel triennio precedente e ci aveva portato a spostare verso nord il punto di prelievo. E' quindi evidente che questa parte del fondale, in una zona dove le

sponde sono molto ripide, è stata disturbata da un evento deposizionale probabilmente di spostamento del sedimento, e di conseguenza è stato deciso di abbandonare questa stazione

Tutte le altre carote di sedimento sono state poi analizzate per le diatomee sub-fossili nei primi 10-30 cm; è questo infatti l'intervallo entro il quale si è notato il sensibile cambiamento nei popolamenti a diatomee registrato a partire nel 1989 (Marchetto *et al.*, 2004). L'analisi delle diatomee ci ha fornito un modo semplice e affidabile di datare il sedimento, e di calcolare i tassi di sedimentazione relativi a queste carote sono riportati in tabella 5.2. Infatti l'analisi diatomologica si è dimostrata un valido strumento di datazione in quanto l'evoluzione temporale dei popolamenti a diatomee nel corso degli ultimi 50 anni è ben documentata sia dalla letteratura (Ruggiu, 1989, Ruggiu *et al.*, 1998), sia da uno studio recente sui sedimenti (Marchetto e Musazzi, 2001; Marchetto *et al.*, 2004) e quindi è possibile dai singoli profili riconoscere con un notevole grado di affidabilità i vari livelli in cui si sono verificate le principali modificazioni nella comunità planctonica. I lavori citati hanno anche mostrato che la composizione specifica dei campioni di diatomee in carote prelevate in varie parti del Lago Maggiore differiscono per la componente bentonica, ma sono molto omogenee per quanto riguarda le specie planctoniche. In questo caso è stata utilizzata la rapida transizione da popolazioni planctoniche dominate da piccoli *Stephanodiscus* a popolazioni dominate da *Cyclotella comensis* avvenuta nel 1989 e documentata anche dalle analisi mensili di fitoplancton.

Completata l'analisi delle diatomee, è emerso che per le carote prelevate nelle stazioni 1 e 17 il profilo delle abbondanze relative delle diatomee non corrispondeva a quelli presenti in tutte le carote prelevate precedentemente, tanto che non erano visibili chiaramente le transizioni dalla dominanza di *Cyclotella* a quella di *Stephanodiscus* e viceversa. Per questo motivo, si è provveduto a ripetere il campionamento nel mese di agosto, prelevando altre carote in queste stazioni.

Dopo aver ottenuto i tassi di sedimentazione (tabella 5.2), una carota per ogni stazione è stata subcampionata in modo da ottenere campioni che coprissero l'ultimo anno, il biennio e il triennio precedenti. per il periodo dal 1989 al 2017 e circa decennali per il periodo precedente (tabella 5.3).

Si deve comunque sottolineare che l'interpolazione tra il marker e la data di prelievo della carota si basa sull'assunzione di una sedimentazione regolare, che non è del tutto valida in questo ambiente. Quindi le date indicate in questo capitolo sono da ritenersi indicative e approssimate, e non rappresentano in modo preciso gli anni indicati.

Tabella 5.2. Datazione delle carote prelevate nel 2017 e utilizzate per le analisi

Carota	Profondità databile al 1989 (cm)	tasso di sedimentazione 1989-2014 (cm/anno)
LM17/8/1/1	12	0,43
LM17/5/13/1	12	0,43
LM17/5/16/2	15	0,54
LM17/8/17/3	13	0,46
LM17/5/B3/2	13	0,46
LM17/5/28 /1	10	0,36

Tabella 5.3. Sezioni prelevati dalle carote corte del 2017

Carota:		LM17/8/1/1		LM17/5/13/1		LM17/5/16/2		LM17/8/17/3		LM17/5/B3/2		LM17/7/28/1	
dal	al	da cm	a cm	da cm	a cm	da cm	a cm	da cm	a cm	da cm	a cm	da cm	a cm
2016	2017	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0	0,35
2014	2016	0,5	1,5	0,5	1,5	0,5	1,5	0,5	1,5	0,5	1,5	0,35	1,0
2011	2014	1,5	3,0	1,5	3,0	1,5	3,0	1,5	3,0	1,5	3,0	1,0	2,0

## 5.2. ANALISI DEGLI INQUINANTI ORGANICI

*Licia Guzzella, Claudio Roscioli, Stefano Novati, Veronica Zenaro, CNR-IRSA, Brugherio (MB)*

In base alle conoscenze acquisite negli studi precedenti, per il Baia di Pallanza (quello più vicino alla sorgente inquinante da DDT) sono state campionate le stesse cinque stazioni (13, 16, 17, 1 e B3) già considerate nell'ultima campagna del 2014 (CIPAIS, 2015), seguendo un transetto che partendo dalla foce del Toce (St. B3 e 1), si spinge al termine della Baia di Pallanza (St.13). Una sesta carota è stata prelevata a Sud, all'altezza di Arona (St. 28) lungo l'asse principale del Lago, come nelle campagne precedenti,

I dettagli relativi al campionamento e al calcolo della rata di sedimentazione sono riportati nel capitolo 3.1. In questa indagine sono state analizzate tre sezioni per ogni carota che corrispondono ad un periodo compreso tra il 2011 e il 2017, in modo da permettere il collegamento con i campioni di sedimento già raccolti negli stessi siti nel 2014.

Per il DDx le carote B3 (Baia di Pallanza) e 28 (Arona) erano state analizzate nel 2014 per periodi più antichi che raggiungono il 1910 per la carota B3 e il 1950 per la carota 28. In questo paragrafo sono riportati i risultati relativi alla determinazione dei principali contaminanti organoclorurati (PCB, DDT), dei PBDE, degli IPA e del carbonio organico.

Ai fini dell'analisi, i campioni di sedimento sono stati sottoposti allo stesso trattamento di estrazione ed analisi pubblicato in CIPAIS (2015). Per la validazione vedi il capitolo 4 sui Sedimenti dei tributari. Il carbonio organico (tabella 5.4) delle carote raccolte nella Baia è piuttosto stabile e contenuto con una media di  $4,45 \pm 0,46$  per le carote B3 e 1 e  $4,10 \pm 0,52$  per le carote 13, 16 e 17. Le eventuali differenze osservate tra le varie stazioni per quanto riguarda le concentrazioni degli inquinanti non saranno quindi imputabili ad una differenza nel carbonio organico del sedimento. Nella parte Sud del Lago (St. 28) si assiste ad un arricchimento in carbonio organico con un valore pari a  $8,60 \pm 0,21$  per la carota 28 (valore doppio rispetto a quello della Baia di Pallanza), in quanto in questa area del Lago si sedimenta il particolato più fine, in quanto la cuvetta lacustre risale verso l'uscita nel Fiume Ticino, favorendone la sedimentazione.

Tab 5.4. Percentuale di carbonio organico nelle sezioni di carote di sedimento del Lago Maggiore.

Nome carota	DATA (anni)	% CO	Nome carota	DATA (anni)	% CO
<b>LM B3</b>	2016-2017	<b>4,4</b>	<b>LM 16</b>	2016-2017	<b>4,8</b>
	2014-2016	<b>3,7</b>		2014-2016	<b>3,9</b>
	2011-2014	<b>3,7</b>		2011-2014	<b>3,7</b>
<b>LM 1</b>	2016-2017	<b>4,3</b>	<b>LM 13</b>	2016-2017	<b>4,6</b>
	2014-2016	<b>3,3</b>		2014-2016	<b>4,2</b>
	2011-2014	<b>3,0</b>		2011-2014	<b>4,4</b>
<b>LM 17</b>	2016-2017	<b>4,7</b>	<b>LM 28</b>	2016-2017	<b>8,7</b>
	2014-2016	<b>3,6</b>		2014-2016	<b>8,4</b>
	2011-2014	<b>3,4</b>		2011-2014	<b>8,8</b>

Per quanto riguarda le concentrazioni dei composti organoclorurati dei sedimenti raccolti nella Baia di Pallanza e nella parte sud del Lago Maggiore (St. 28) queste sono riportate nella figura 5.4, 5.5 e 5.6 per il DDX e nella figura 5.7 per i PCB. Ai dati del 2017 sono stati aggiunti quelli rilevati nelle carote campionate nel 2014 (CIPAIS, 2015) e 2012 (CIPAIS, 2013) nel caso in cui le stazioni di campionamento fossero le stesse.

Per quanto riguarda la contaminazione da DDX (figure 5.4, 5.5 e 5.6), si osserva in generale per la Baia di Pallanza un'ampia variabilità sia in termini temporali che spaziali. La carota B3 così come quella 28 è stata suddivisa in due grafici per meglio evidenziare la situazione attuale dai dati pregressi. Nei campioni recenti (1997-2017) sono stati inclusi anche i dati della carota campionata nel 2014. Per le due stazioni (B3 e 1) i campioni meno contaminati sono quelle superficiali (2014-2017) con un andamento decrescente dal 1997 al 2014 in accordo con quanto già pubblicato nel 2012 e 2014 (CIPAIS 2013 e 2015). Nella figura 5.4 che riporta i valori più antichi si evidenzia chiaramente un picco di contaminazione relativo agli anni 1967-86, quando il sito produttivo di Pieve Vergonte era alla sua massima attività.

La distribuzione media percentuale tra p,p'-DDT e i suoi metaboliti (p,p'-DDE e DDD) e congeneri (i relativi o,p'-DDx) sembra essere inalterata nei vari campioni con una prevalenza costante del p,p'-DDE e del p,p'-DDD.

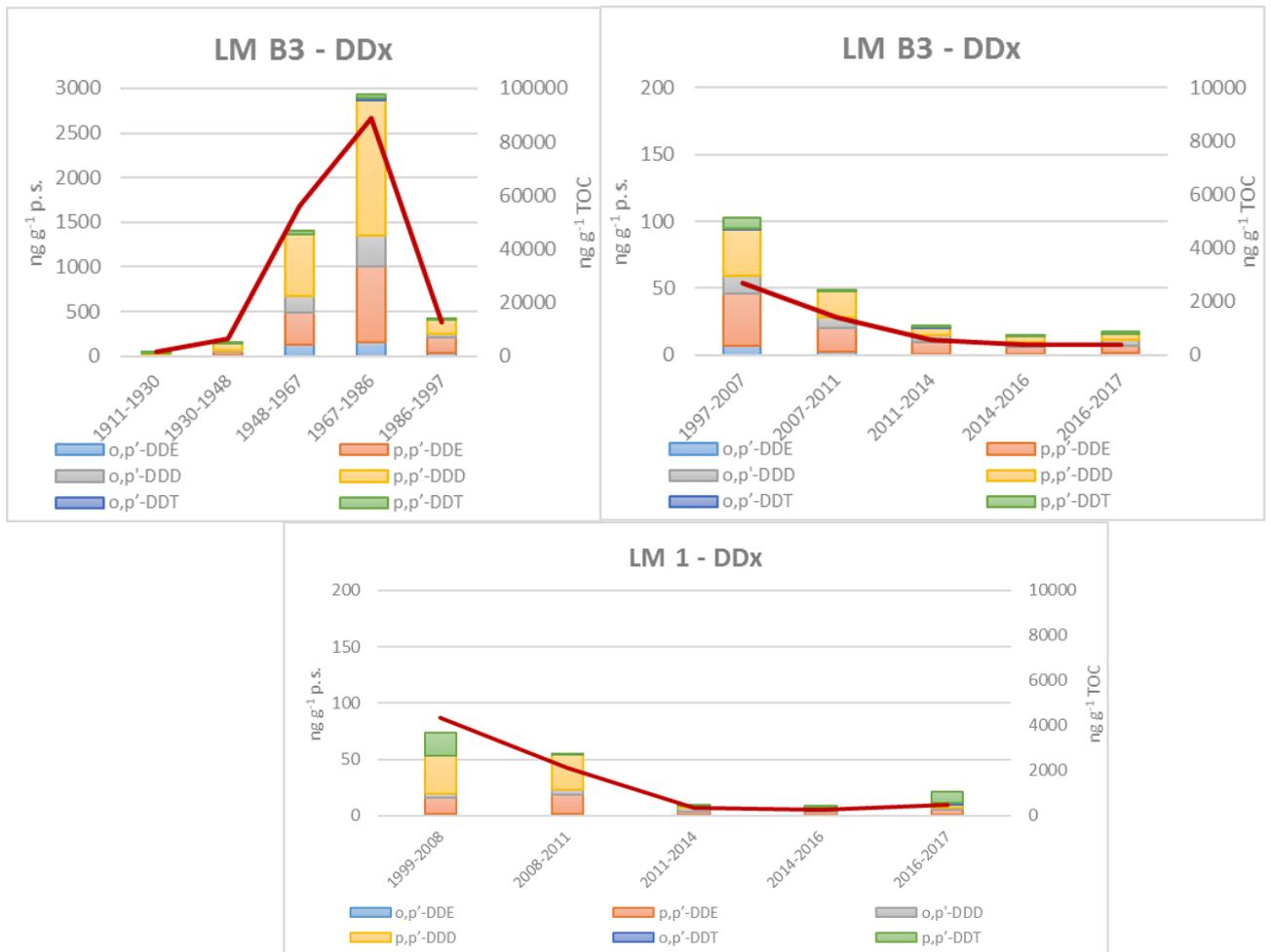


Fig. 5.4. Concentrazioni di DDX nelle sezioni delle carote B3 e 1 del Baia di Pallanza ( $\text{ng g}^{-1} \text{p.s.}$ ); con una linea rossa sono rappresentate le conc. normalizzate su carbonio organico ( $\text{ng g}^{-1} \text{TOC}$ ).

Come per le carote B3, 1, anche in quelle campionate nelle stazioni 16, 13 e 17 si evidenziano concentrazioni molto ridotte nei sedimenti superficiali (2011-2017). I valori massimi osservati di DDX si ritrovano nella sezione più profonda, relativa al periodo 1999-2008 che per la stazione 16 e per quella 17 raggiungono valori di 140 e di 550  $\text{ng g}^{-1} \text{p.s.}$  rispettivamente. Queste sezioni rappresentano la sedimentazione del materiale particellato trasportato dal Fiume Toce durante gli eventi di piena del 2000 e del 2004. In queste sezioni più antiche prevale il p,p'-DDD con percentuali sul totale comprese tra il 60 e il 70%, confermando che il fenomeno è dovuto al dilavamento di suoli contaminati.



Fig. 5.5. Concentrazioni di DDX nelle sezioni delle carote 16, 13 e 17 del Baia di Pallanza ( $\text{ng g}^{-1}$  p.s.); con una linea rosso sono rappresentate le conc. normalizzate su carbonio organico ( $\text{ng g}^{-1}$  TOC).

La carota 28, prelevata nella parte Sud del Lago mostra una contaminazione da DDX più elevata, soprattutto nel periodo antecedente al 2008, rispetto alle carote più contaminate della Baia. In quest'ultima carota la distribuzione percentuale dei vari composti del DDX cambia e il composto prevalente risulta essere il p,p'-DDE (mediamente il 50% del DDX totale), rilevando probabilmente un'origine dovuta non solo al trasporto diretto attraverso la movimentazione di sedimento contaminato dalla Baia di Pallanza, ma anche alla biodegradazione in condizione aerobiche (che trasformano il p,p'- DDT in p,p'-DDE).

Tale andamento è in accordo con i risultati pregressi relativi al periodo 2008-2011 (CIPAIS, CIPAIS, 2009; 2010; 2011; 2012; 2013) e 2002-2007 (CIPAIS, 2008).

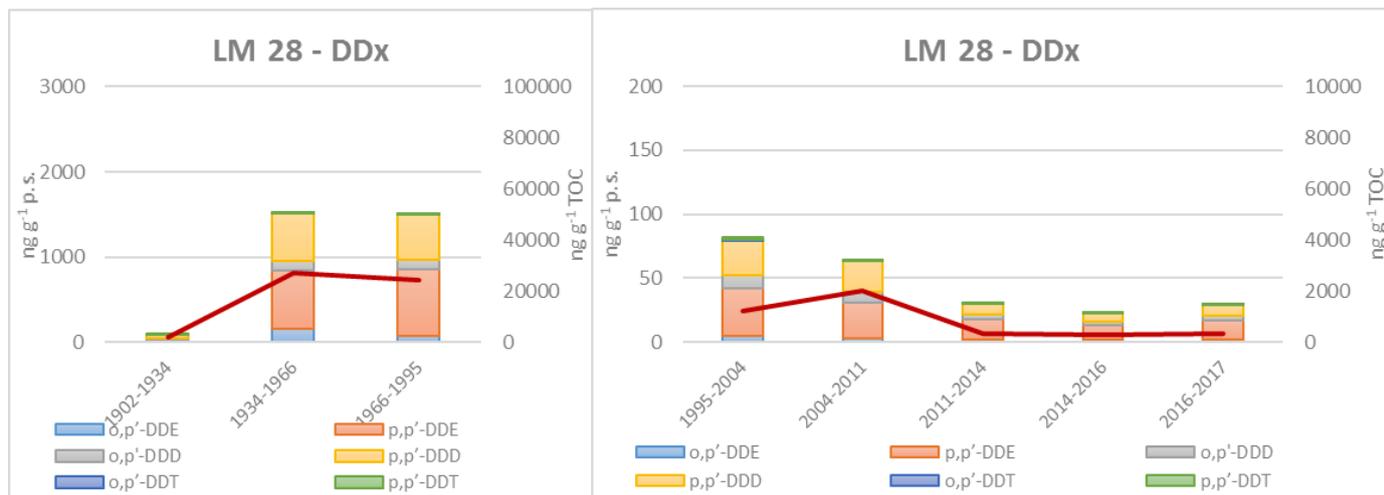


Fig. 5.6. Concentrazioni di DDX nelle sezioni della carota 28 nella parte Sud del lago con due diverse scale ( $\text{ng g}^{-1}$  p.s.); con una linea rossa sono rappresentate le conc. normalizzate su carbonio organico ( $\text{ng g}^{-1}$  TOC).

La normalizzazione sul contenuto di carbonio organico delle concentrazioni, indicata con una linea rossa nelle figure 5.4, 5.5 e 5.6, segue l'andamento delle concentrazioni non normalizzate, evidenziando come non sia il carbonio organico a determinare le concentrazioni osservate.

Infine, per quanto concerne i PCB (Figura 5.7), le concentrazioni sono riportate per il periodo temporale in cui sono state analizzate le carote che comprende il periodo 1997-2017, quindi vent'anni.

Le concentrazioni osservate nei sedimenti della Baia di Pallanza sono molto contenute e comprese tra 3 e 12  $\text{ng g}^{-1}$  p.s. in tutte e cinque le carote considerate e non si osservano differenze tra le varie stazioni della Baia, né tra i diversi periodi temporali considerati. Per quanto concerne la carota a Sud del Lago Maggiore, St.28, questa è caratterizzata da una contaminazione elevata compresa tra 12-42  $\text{ng g}^{-1}$  p.s. di PCB totale. Tale andamento è coerente con l'aumento in carbonio organico presente nei sedimenti e non evidenzia aree di contaminazione localizzate.

Le concentrazioni osservate di PCB nei sedimenti della Baia di Pallanza e della carota a Sud del Lago sono simili a quelle delle carote raccolte nel periodo 2008 e 2011 (CIPAIS, 2009; 2012).

Per quanto concerne i congeneri presenti, in generale il contributo percentuale dei vari congeneri è simile per tutti i sedimenti con una abbondanza prevalente dei PCB-138, PCB-153 e PCB-180 come prevedibile in base alla composizione della miscela commerciale utilizzata in passato (Aroclor 1256 e 1260).



Fig. 5.7. Concentrazioni di PCB nelle sezioni delle carote analizzate ( $\text{ng g}^{-1}$  p.s.); con una linea rossa sono rappresentate le conc. normalizzate su carbonio organico ( $\text{ng g}^{-1}$  TOC).

Considerando i valori misurati per gli IPA (figura 5.8), le 5 stazioni considerate della Baia di Pallanza mostrano concentrazioni molto variabili tra loro, raggiungendo i  $7200 \text{ ng g}^{-1}$  p.s. nella carota B3 (periodo 2011-2014), i  $2700 \text{ ng g}^{-1}$  p.s. nella carota 17 (2016-2017) e i  $1500 \text{ ng g}^{-1}$  p.s. nella carota 13 (2014-2017). I periodi considerati sono tutti molto recenti ed evidenziano un generale peggioramento della qualità dei sedimenti per questo gruppo di composti.

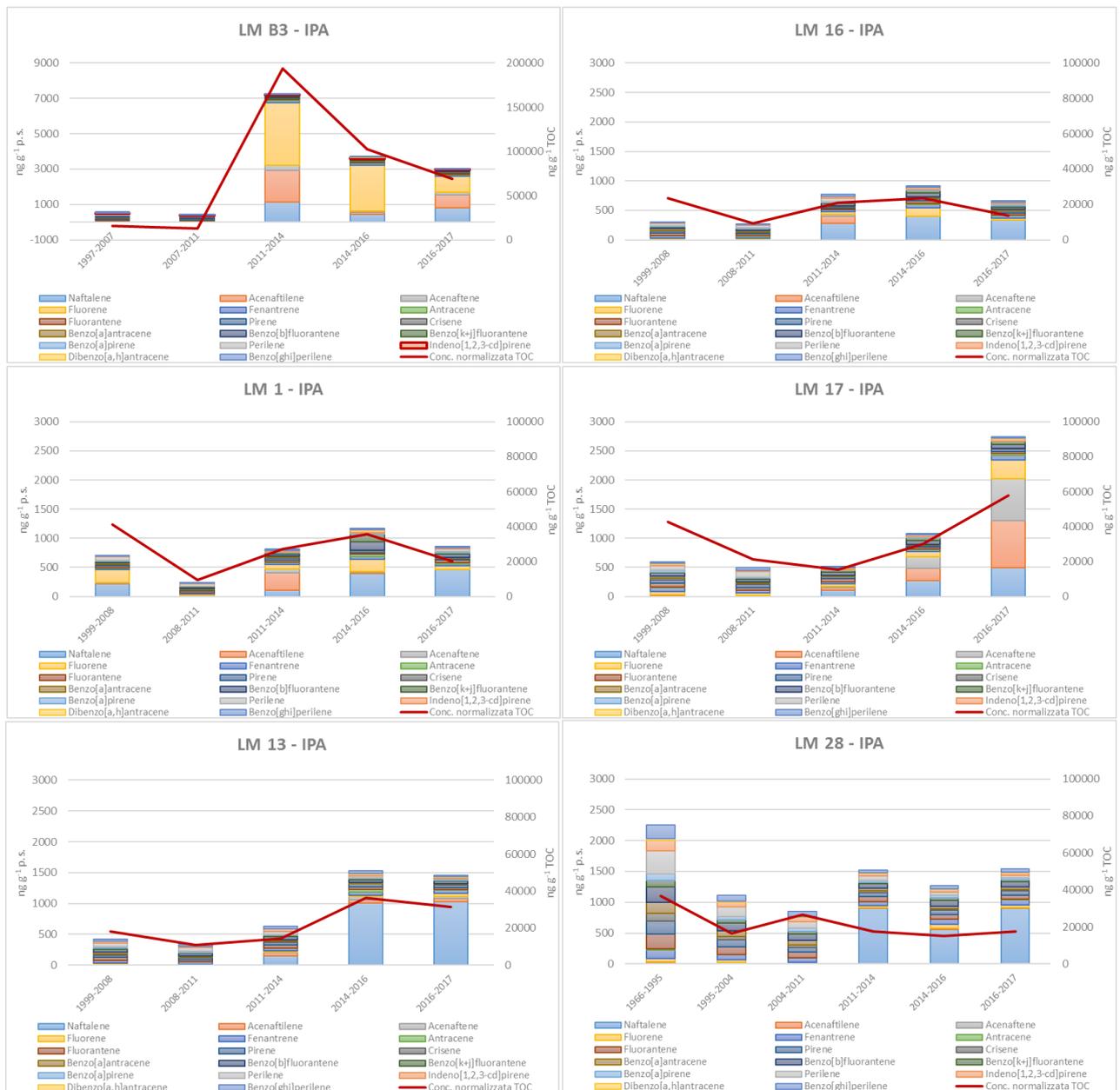


Fig. 5.8 Concentrazioni di IPA nelle sezioni delle carote analizzate ( $\text{ng g}^{-1}$  p.s.); con una linea rossa sono rappresentate le conc. normalizzate su carbonio organico ( $\text{ng g}^{-1}$  TOC).

Passando a considerare la stazione 28 che si colloca nella parte sud del Lago, gli IPA si mantengono costanti nel tempo con valori compresi tra i  $2500 \text{ ng g}^{-1}$  p.s. (1966-1995) e i  $1540 \text{ ng g}^{-1}$  p.s. (2016-2017, anni recenti), quindi con una scarsa variabilità del dato, probabilmente mediata da un arricchimento in particelle fini molto contaminate che tendono a fuoriuscire dalla cuvetta lacustre verso il Ticino emissario (vedi cfr. Analisi tributari). La normalizzazione sul contenuto in carbonio organico ripercorre gli stessi andamenti delle concentrazioni non normalizzate, evidenziando l'esistenza di un buon equilibrio di ripartizione tra carbonio organico e contaminanti.

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

Infine, per quanto riguarda i PBDE, la figura 5.9 illustra i risultati ottenuti. Per la Baia di Pallanza è evidente un trend temporale recente (2016-2017) in crescita che riguarda le carote 16 e 17 e un picco di contaminazione relativo agli anni 2007-2011 per le carote B3 e 13, quest'ultima raggiunge i 56 ng g<sup>-1</sup> p.s. , come già evidenziato nel rapporto del 2014 (CIPAIS, 2015). La stazione più contaminata (St. 28) raggiunge i 154 ng g<sup>-1</sup> p.s. nel periodo 2004-2011. Tale andamento non è spiegabile solo in base all'aumento del contenuto di sostanza organica dei sedimenti di questa carota, ma è senz'altro legato anche al contributo del trasporto di contaminati derivanti da alcuni tributari lombardi (es. Boesio e Bardello) (vedi capitolo 4).



Fig. 5.9. Concentrazioni di PBDE nelle sezioni delle carote analizzate (ng g<sup>-1</sup> p.s.) e con una linea rossa le conc. normalizzate su carbonio organico (ng g<sup>-1</sup> TOC)

La contaminazione da PBDE è principalmente legata alla presenza del BDE-209 (70-99% del totale a seconda del campione), seguita dal BDE-47, -99 e -100. La normalizzazione sul contenuto in carbonio organico ripercorre gli stessi andamenti delle concentrazioni non normalizzate, evidenziando l'esistenza di un buon equilibrio di ripartizione tra carbonio organico e contaminanti.

Per una valutazione sulla qualità dei sedimenti, non disponendo ancora di riferimenti italiani ufficiali, si è utilizzato lo stesso metodo riportato nel Rapporto CIP AIS 2017 che si riferisce ai Consensus Based SQG (Sediment Quality Guideline) sviluppati da MacDonald et al. (2000). Gli SQG per gli ecosistemi d'acqua dolce e marina, negli Stati Uniti sono stati applicati per stimare le concentrazioni ad effetto tossico di alcuni inquinanti prioritari. Tali valori permettono di definire la qualità dei sedimenti e di stimarne il rischio ecologico (Long e MacDonald, 1998).

La scelta dei valori guida più appropriati per la valutazione della qualità dei sedimenti risulta stimata da MacDonald et al. (2000) con due differenti parametri:

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

Questi due parametri sono stati determinati, utilizzando la media geometrica di diversi SQG, precedentemente elaborati da altri autori, applicando una combinazione di approcci teorici ed empirici, per questo vengono indicati come Consensus Based SQG.

Long *et al.* (2006) hanno, quindi, proposto l'applicazione della media dei quozienti PEC (concentrazione osservata/valore di TEC o PEC), ottenuta per più sostanze, allo scopo di prevedere la tossicità di miscele di contaminanti contenute nel sedimento. Utilizzando questo metodo di valutazione, i campioni di sedimento sono da considerarsi sicuramente non tossici, se il valore di Q-PEC medio è inferiore a 0,1, mentre per valori di  $Q-PEC \geq 0,5$  il rischio di tossicità viene considerato probabile e se  $\geq 1,0$  molto probabile. Il calcolo del valore di Q-PEC (Quoziente di PEC) per le diverse carote è riportato in tabella 5.5; sono stati considerati i dati del 2017, quindi la media delle prime tre sezioni per ogni carota. Non esistendo valori di riferimento per il BDE, questi sono stati quindi esclusi dal calcolo. Dalla tabella 5.4 si evidenzia un coerente superamento del valore 0,1 (rischio possibile di tossicità per il macrobenthos) per le carote della Baia di Pallanza B3 e 13; sempre nella Baia di Pallanza la stazione 16, quella più contaminata, supera anche il valore di 0,5, rendendo probabile il rischio di tossicità per la fauna macrobenthonica esposta al sedimento. Infine, la carota 28 (carota a Sud del Lago) non supera per poco la soglia 0,1. In questo calcolo risultano determinanti le concentrazioni dei metaboliti DDD e DDE e di alcuni IPA (Naphtalene e Fluorene), mentre nessuna criticità si evince per il contributo dei PCB .

Tabella 5.5 Valori guida di Q-PEC per sedimenti delle carote del Lago Maggiore (Long *et al.*, 2006)

Carota	Q-PEC Medio
LM B3	<b>0,49</b>
LM 1	<b>0,08</b>
LM 17	<b>0,10</b>
LM 16	<b>1,58</b>
LM 13	<b>0,15</b>
LM 28	<b>0,099</b>

### 5.3. MISURA DELLE CONCENTRAZIONI DI MERCURIO E DI ALTRI ELEMENTI IN TRACCIA NEI SEDIMENTI DI LAGO

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

La determinazione di arsenico, nichel, piombo, cadmio e rame è stata effettuata in spettroscopia di emissione al plasma (ICP-OES, Thermo Fisher, iCAP 7200 DUO). Aliquote di circa 0,15 g di campione liofilizzato sono state inserite in crogioli di Teflon con l'aggiunta di una miscela di 6 mL di HNO<sub>3</sub> concentrato ad elevata purezza + 2 mL di acqua ultrapura e mineralizzate in forno a microonde (Preekem EU Excel 2000). Al termine della mineralizzazione, le soluzioni risultanti sono state diluite a 50 mL con acqua ultrapura e conservate al buio a 4 °C fino al momento dell'analisi. Ogni campione è stato letto in triplo, con coefficienti di variazione  $\leq 5\%$ . Il recupero è stato calcolato utilizzando i materiali di riferimento GBW07305 del *National Standard Centre of China* e BCR-320R *Channel sediment* dell'*Institute for Reference Materials and Measurements, Joint Research Centre, European Commission* ed è risultato compreso tra il 69% e il 102% dei valori certificati per gli elementi analizzati.

L'analisi del mercurio è stata effettuata in doppio su aliquote (circa 0,15 g p.s.) di campioni liofilizzati e omogeneizzati tramite micromulino a biglie, utilizzando lo strumento AMA254 (Automated Mercury Analyzer, FKV). Il coefficiente di variazione è risultato  $\leq 5\%$ . Per la verifica dell'accuratezza è stato analizzato il materiale certificato BCR-320R *Channel sediment* dell'*Institute for Reference Materials and Measurements, Joint Research Centre, European Commission*: il valore medio è risultato  $0,823 \pm 0,001 \text{ mg kg}^{-1}$ , con un recupero medio del 97% rispetto al valore certificato.

La determinazione del metilmercurio è stata effettuata in gascromatografia accoppiata a massa (GC-MS) su nove strati selezionati, utilizzando circa 1 g p.s., secondo le modalità descritte nel capitolo 3. L'accuratezza è stata accertata utilizzando il materiale certificato ERM-CC580 *Estuarine Sediment* dell'*Institute for Reference Materials and Measurements, Joint Research Centre, European Commission*, per il quale si è ottenuto un valore medio (n=4) di  $84 \pm 9 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$  e un recupero medio del 94%.

I risultati sono riportati nelle figure 5.10-5.15, dove vengono rappresentati come prosecuzione della serie storica esistente derivante dalle precedenti indagini CIP AIS (CIP AIS 2013, 2015).

Per quanto riguarda l'arsenico, il risultato più evidente è il picco di  $265,2 \text{ mg kg}^{-1}$  p.s. registrato nello strato superficiale della carota B3, prelevata nella zona litorale di Fondotoce, nella zona di influenza del Fiume Toce: il valore è in linea con il picco evidenziato nello stesso sito per il periodo a cavallo tra la seconda metà del 1800 e l'inizio del 1900, che era stato attribuito alle attività estrattive delle miniere aurifere condotte nelle Valli Anzasca e Divedro e allo sfruttamento di sorgenti arsenicali presso il comune di San Carlo (CIP AIS, 2015). Tuttavia le concentrazioni negli strati intermedi tra i due periodi risultano generalmente in linea con il valore di fondo di  $34,3 \pm 3,0 \text{ mg kg}^{-1}$  p.s. stimato da Vignati e Guilizzoni (2011), e con quello di  $49\text{-}62 \text{ mg kg}^{-1}$  p.s. determinato da Viel e Damiani (1985). Per questa ragione, si ipotizza che il picco nello strato superficiale possa essere verosimilmente imputabile alla rimobilizzazione di strati profondi di sedimenti, forse a seguito dei recenti lavori condotti nella zona litorale tra Fondotoce e Pallanza. Questa ipotesi è supportata da un generale aumento delle concentrazioni di arsenico negli strati superficiali di tutte le carote del Bacino di Pallanza analizzate, in particolare nelle carote 1, 17 e 13: in questi casi i valori nello strato superficiale sono circa doppi rispetto a quelli riscontrati negli strati sottostanti. L'As mostra così estesi superamenti del cb-PEC (*consensus based-Probable Effect Concentration*, MacDonald et al., 2000;  $33,0 \text{ mg As kg}^{-1}$  p.s.), ossia della soglia al di sopra della quale sono probabili effetti tossici sugli organismi bentonici. Tuttavia, tenendo presente il valore di fondo

per il bacino, è possibile che tali effetti possano verificarsi dove le concentrazioni risultino significativamente più elevate del background, come ad esempio nella carota B3. La carota 28, che identifica la zona di chiusura del bacino lacustre, mostra invece nel periodo più recente valori di As in linea con quelli osservati nelle precedenti indagini.

Per quanto riguarda il rame, i valori nel Bacino di Pallanza sono risultati piuttosto omogenei e compresi tra 50,9 e 57,3 mg kg<sup>-1</sup> p.s., in linea con il valore di fondo (55,0 ± 1,7 mg kg<sup>-1</sup> p.s., Vignati e Guilizzoni, 2011) e con le concentrazioni rilevate negli strati più antichi. Lo stesso vale per il piombo, con concentrazioni comprese tra 13,0 e 20,7 mg kg<sup>-1</sup> p.s., in linea con il valore di fondo di 22,9 ± 2,9 mg kg<sup>-1</sup> p.s. (Vignati e Guilizzoni, 2011), e per il nichel, con valori compresi tra 41,7 e 54,6 mg kg<sup>-1</sup> p.s., paragonabili al background di 82,0 ± 2,0 mg kg<sup>-1</sup> p.s.. Nella carota 28, alla chiusura del bacino, le concentrazioni di nichel sono paragonabili a quelle riscontrate nel Bacino di Pallanza, a conferma dell'origine prevalentemente naturale del metallo, mentre rame e piombo mostrano valori più elevati per effetto del trasporto di contaminanti veicolati dai tributari verso la zona sud del lago (Ambrosetti et al., 2012).

Per quanto riguarda il cadmio, i valori nel Bacino di Pallanza risultano sempre al di sopra del valore di fondo stimato da Vignati e Guilizzoni (2011) di 0,163 mg kg<sup>-1</sup> p.s. (in linea con i dati pregressi) e variano tra 0,42 a 1,11 mg kg<sup>-1</sup> p.s.. In particolare, la carota 1 mostra valori circa doppi rispetto alle altre carote prelevate nel Bacino di Pallanza, probabilmente come effetto di un arricchimento dovuto ad attività produttive locali. Tuttavia nella presente indagine si rileva un aumento significativo di concentrazioni nella carota 16, corrispondente al periodo 2011-2017. Lo stesso vale per la carota 17, limitatamente allo strato subsuperficiale, corrispondente al periodo 2014-2016. Questi valori, attorno a 1 mg kg<sup>-1</sup> p.s., non erano mai stati riscontrati negli strati più antichi prelevati negli stessi siti e potrebbero quindi indicare nuove sorgenti di contaminazione legate ad attività locali. Per quanto riguarda la chiusura del bacino (carota 28), le concentrazioni risultano essere mediamente di 1,3 mg kg<sup>-1</sup> p.s., in linea con il trend storico.

Le analisi del mercurio confermano il trend temporale in diminuzione delle concentrazioni, grazie all'apporto di sedimenti non contaminati. Le concentrazioni nei tre strati più recenti delle carote nel Bacino di Pallanza sono comprese tra 0,17 e 0,32 mg kg<sup>-1</sup> p.s., ma restano comunque un ordine di grandezza superiore al valore di background di 0,044 ± 0,026 mg kg<sup>-1</sup> p.s. (Vignati e Guilizzoni, 2011). Sono anche superiori al cb-TEC di 0,18 mg kg<sup>-1</sup> p.s. (*consensus based-Threshold Effect Concentration* MacDonald et al., 2000), ossia la soglia al di sotto della quale non sono attesi effetti tossici sugli organismi bentonici. Nella carota 28, a chiusura bacino, le concentrazioni nei tre strati più recenti sono comprese tra 0,75 e 0,91 mg kg<sup>-1</sup> p.s. e, considerando i dati pregressi, emerge la generale tendenza alla diminuzione della contaminazione.

Poiché, tra gli strati analizzati quest'anno, i valori più elevati di mercurio sono stati riscontrati in quelli più profondi (corrispondenti al periodo 2011-2014), questi sono stati selezionati per l'analisi del metilmercurio. Inoltre, sono stati analizzati anche i due strati più recenti della carota 13, nonché lo strato superficiale della carota 16, per poter eventualmente evidenziare trend temporali nelle concentrazioni di MeHg. I valori sono risultati tutti inferiori al limite di rilevabilità della metodica (LOD), pari a 0,7 µg kg<sup>-1</sup> p.s., ad eccezione dello strato più profondo della carota B3: in questo campione la concentrazione è risultata di 8 µg MeHg kg<sup>-1</sup> p.s., che rappresenta il 2,6% del mercurio totale. Questo risultato è in linea con i dati di letteratura, che indicano percentuali di metilmercurio generalmente basse (< 5%) nei sedimenti lacustri Lambertsson & Nilsson, 2006; Castelle et al., 2014). La metilazione del mercurio è legata non solo alla disponibilità di mercurio inorganico, ma anche alle condizioni chimico-fisiche dell'ambiente che possono influenzare l'attività dei batteri solforiduttori responsabili di questo processo (Ullrich et al., 2001). Questo potrebbe spiegare perché nella carota 28, nella quale le concentrazioni di mercurio totale sono risultate maggiori rispetto a

quelle della carota B3, il MeHg non sia stato rilevato. La presenza di MeHg, sebbene con valori appena superiori al LOD, è stata riscontrata nei sedimenti del Toce (Bosco Tenso e foce, capitolo 6), che influenzano direttamente la zona del lago in cui è stata campionata la carota B3: questo potrebbe significare che nel fiume sussistono condizioni più favorevoli alla metilazione che non nel lago, e, quindi, che questa specie chimica viene veicolata al biota del lago principalmente attraverso le acque e il particolato del Toce. La pericolosità del MeHg non si esprime solo con una maggiore tossicità rispetto alle forme inorganiche del mercurio, ma anche e soprattutto con maggiori capacità di bioaccumulo e biomagnificazione nelle catene trofiche, come rilevato nella presente indagine sul MeHg negli invertebrati bentonici, nello zooplancton e nei pesci (capitoli 6, 3 e 1).

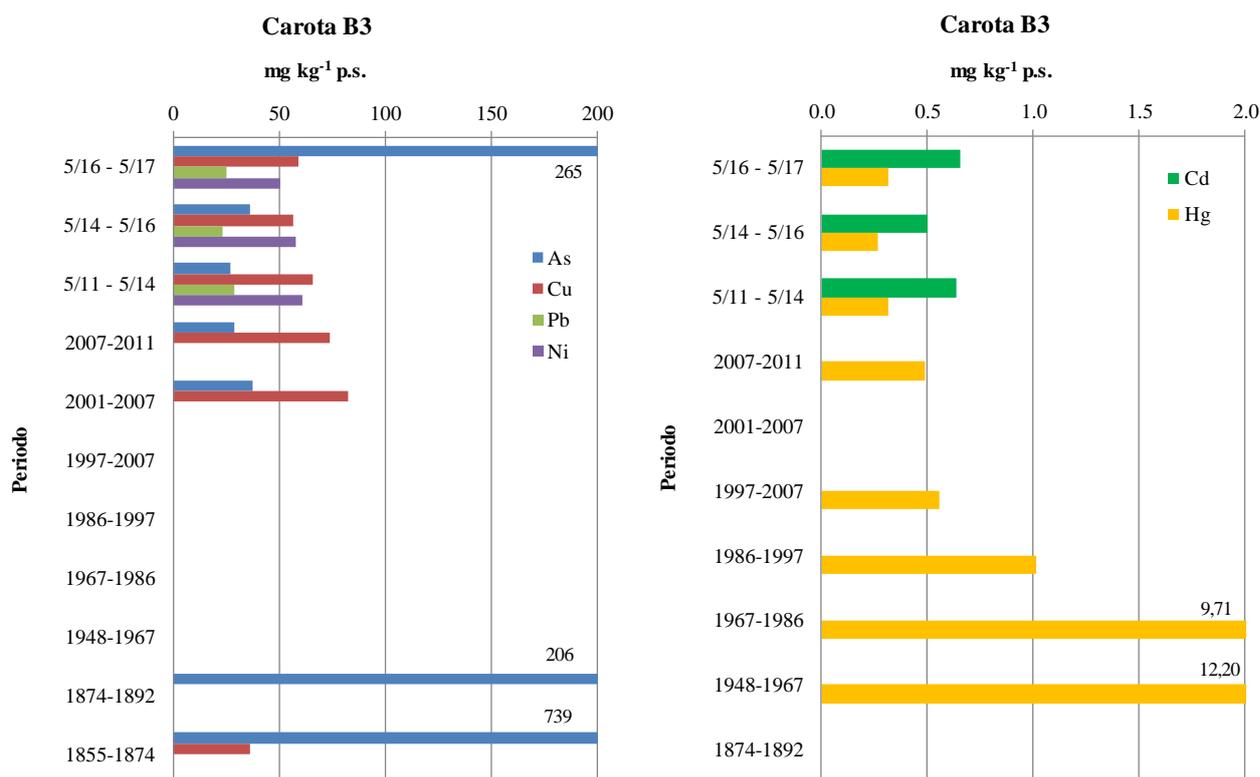


Fig 5.10. Concentrazioni di elementi in traccia nella carota B3 (Bacino di Pallanza).

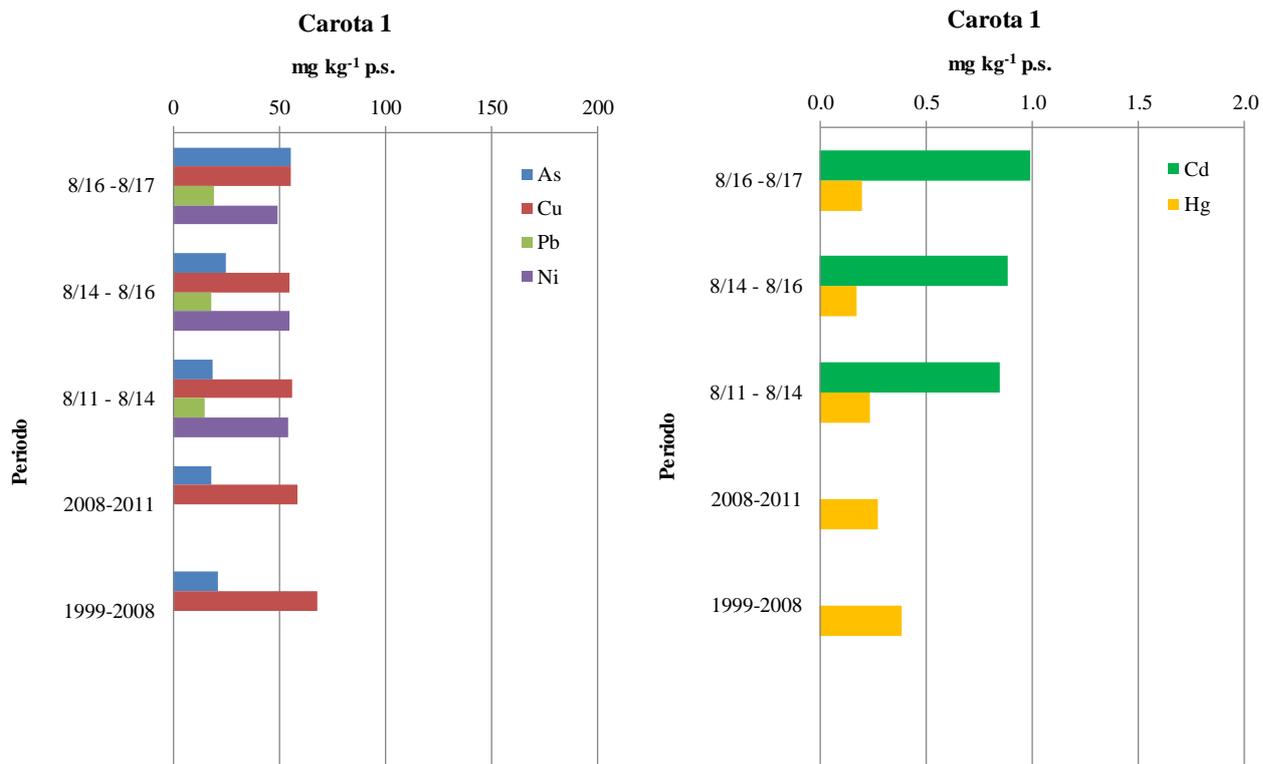


Fig 5.11. Concentrazioni di elementi in traccia nella carota 1 (Bacino di Pallanza).

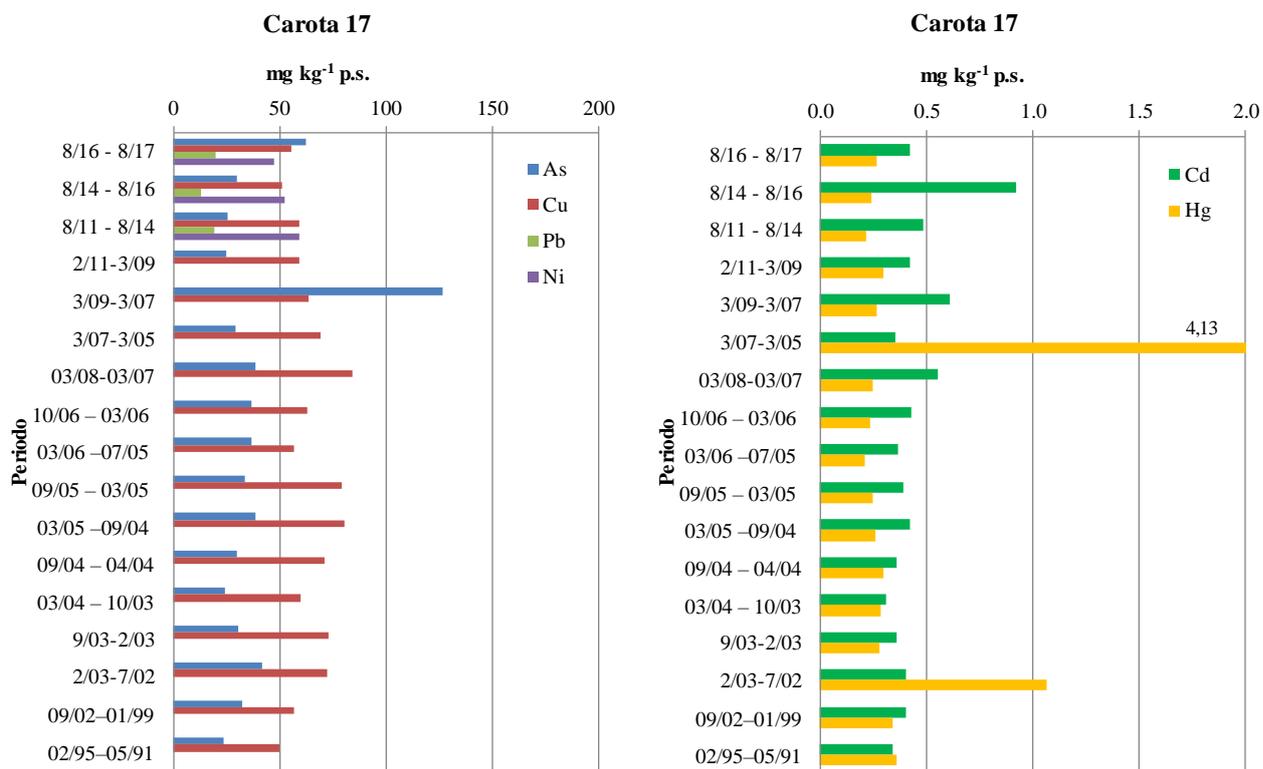


Fig. 5.12. Concentrazioni di elementi in traccia nella carota 17 (Bacino di Pallanza).

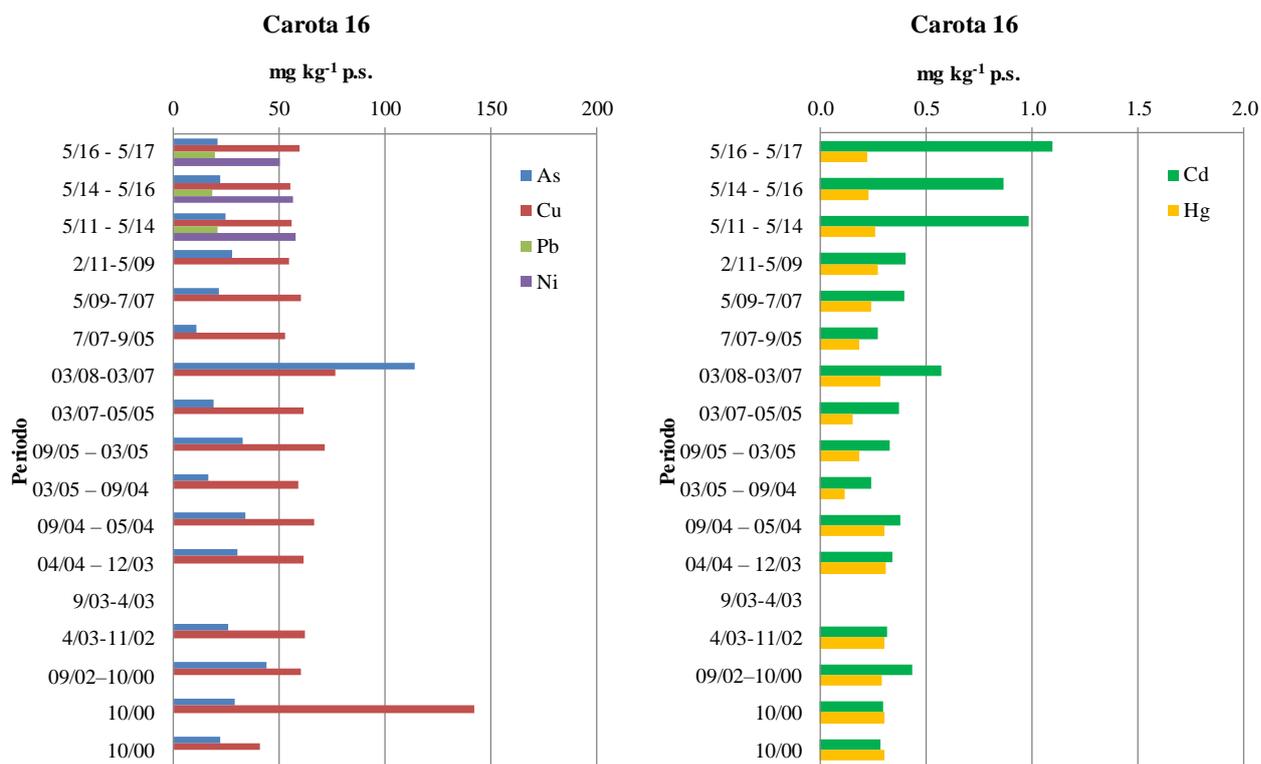


Fig. 5.13. Concentrazioni di elementi in traccia nella carota 16 (Bacino di Pallanza).

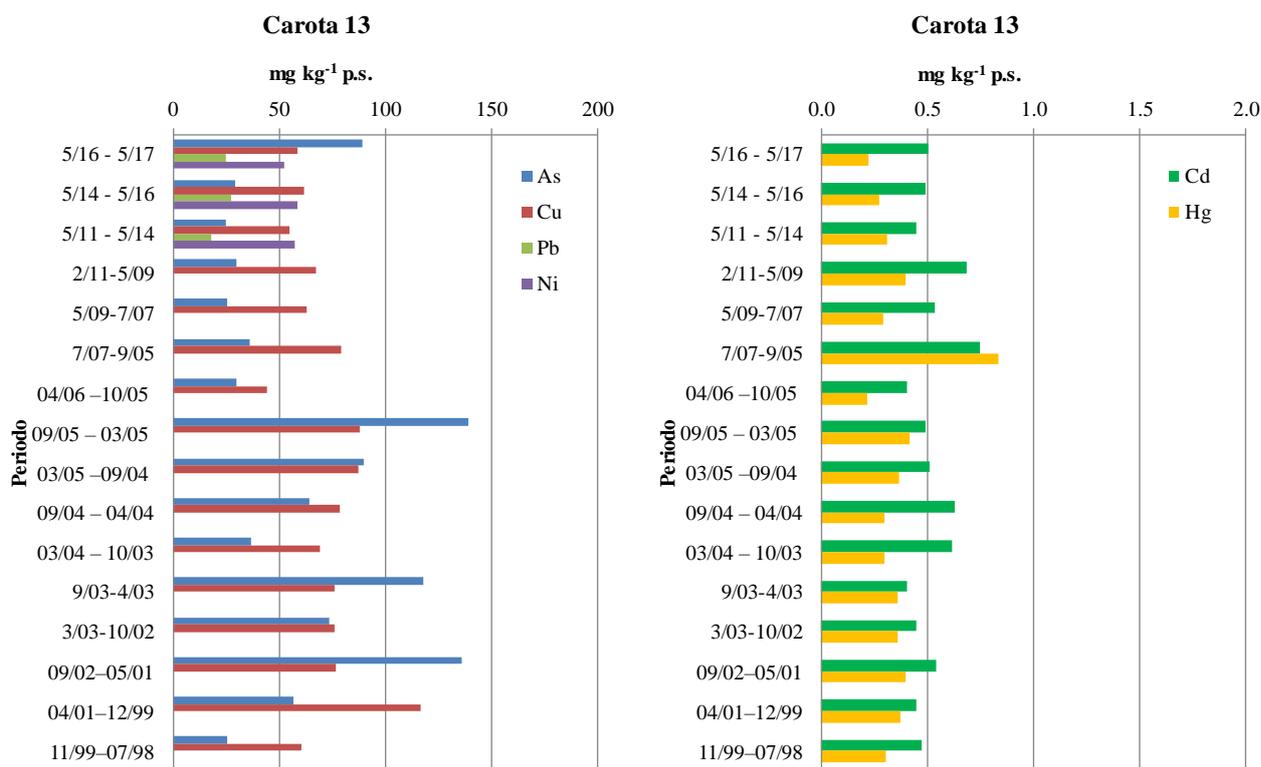


Fig. 5.14. Concentrazioni di elementi in traccia nella carota 13 (Bacino di Pallanza).

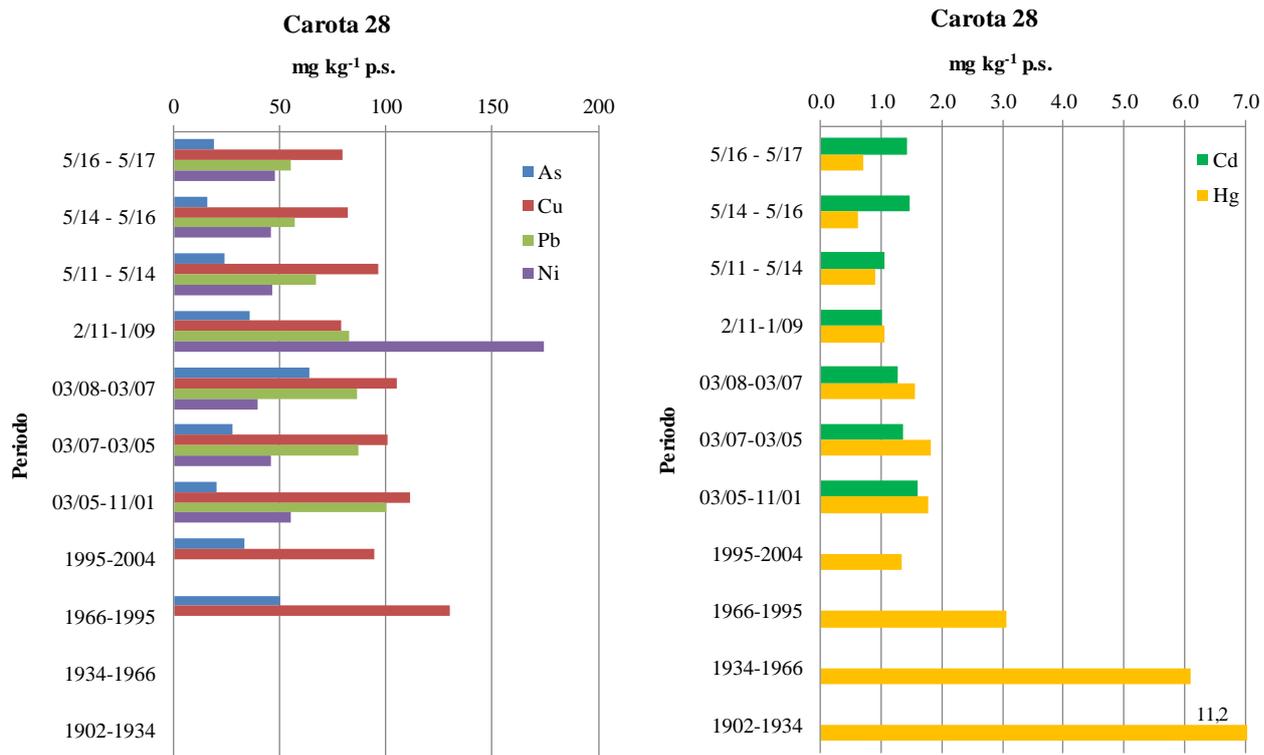


Fig 5.15. Concentrazioni di elementi in traccia nella carota 28, prelevata alla chiusura del Bacino (Arona).

## 6. INDAGINI LUNGO L'ASTA DEL FIUME TOCE: TOSSICITA' DEI SEDIMENTI E BIOACCUMULO IN MACROINVERTEBRATI BENTONICI

Laura Marziali, Lucia Valsecchi, Clara Zanini, Claudio Roscioli, Stefano Novati, Licia Guzzella, Alfredo Schiavon, Pietro Tirozzi, CNR-IRSA, Brugherio (MB)

### Campionamenti sedimenti

Data l'importanza del Fiume Toce nel veicolare al Lago Maggiore contaminanti quali il DDT e i suoi metaboliti e il mercurio (Hg), è iniziata un'indagine su tre anni per approfondire il ruolo di questo corso d'acqua come sorgente di contaminazione.

Sono stati indagati 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 di 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 primo anno del programma triennale CIP AIS (CIP AIS, 2017).

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) sono a valle (Fig. 6.1). La stazione di Domo viene 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. 6.1) sono riportate le coordinate geografiche e la distanza delle stazioni di campionamento dal sito industriale di Pieve Vergonte.



Fig. 6.1. Localizzazione delle stazioni di campionamento e dell'insediamento produttivo di Pieve Vergonte lungo il Fiume Toce.

Tab. 6.1. 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 4.

I risultati delle analisi del sedimento fine del Fiume Toce per i DDx sono riportate in figura 6.2; sono rappresentate le concentrazioni totali e i contributi dei singoli composti del DDx ottenuti per i campioni di aprile ed ottobre 2017 nelle stazioni considerate. Le colonne rappresentano le concentrazioni in  $\text{ng g}^{-1}$  p.s. e le linee blu le concentrazioni normalizzate sul contenuto di carbonio organico del sedimento ( $\text{ng g}^{-1}$  CO).

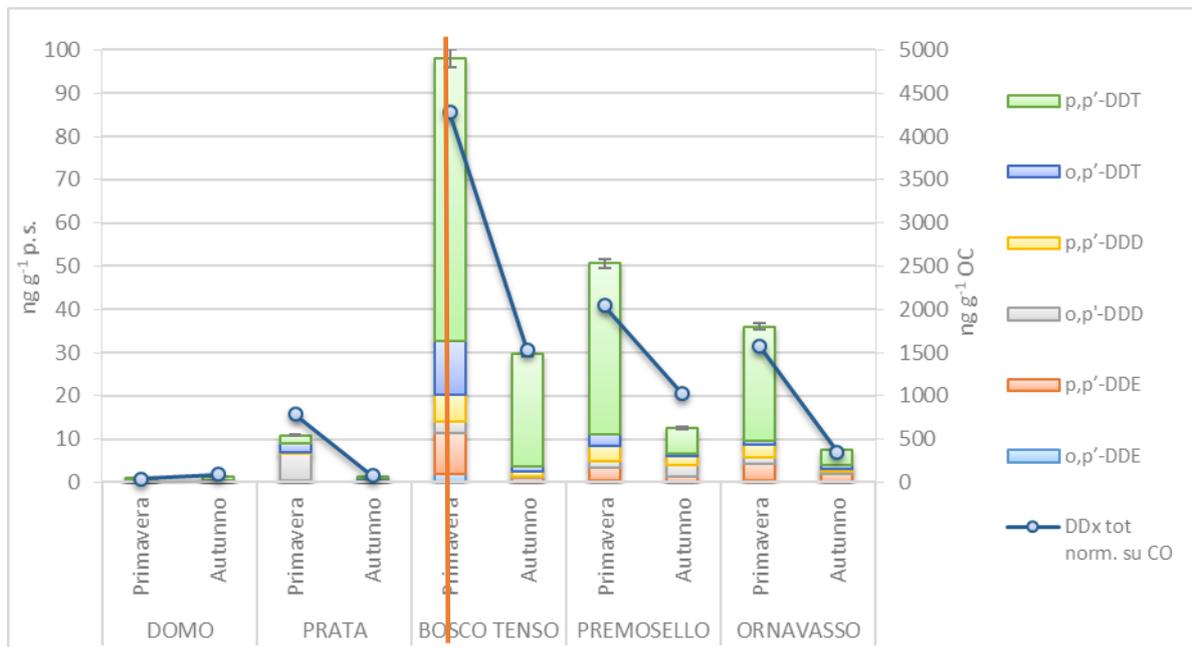


Fig. 6.2 - Concentrazioni di DDx nei sedimenti delle stazioni del Fiume Toce considerate ad aprile ed ottobre 2017 (esprese in  $\text{ng g}^{-1}$  p.s. e in  $\text{ng g}^{-1}$  CO). La linea rossa separa le stazioni a monte da quelle a valle del sito produttivo.

La stazione di Domo posta a circa 9 km a monte del sito industriale di Pieve Vergonte, è quella caratterizzata dalle concentrazioni più contenute di DDx ( $0,95\text{-}1,25 \text{ ng g}^{-1}$  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 primavera. La

sua contaminazione è associata principalmente alla presenza dell'o,p'-DDD (60% del totale) ed è probabilmente associata alla dispersione in aria e successiva ricaduta di particolato contaminato presente in tutta l'area.

Le tre stazioni di valle (Bosco Tenso, Premosello e Ornavasso) sono risultate maggiormente contaminate rispetto alle due stazioni di monte; in particolare, il picco di contaminazione più elevato si è riscontrato anche in questo caso nel campione primaverile, principalmente nella stazione di Bosco Tenso, subito a valle del sito industriale, con una concentrazione di DDx totale pari a  $97,97 \text{ ng g}^{-1} \text{ p.s.}$ . Il profilo dei metaboliti nei siti a valle presenta una costante prevalenza del p,p'-DDT, con percentuali comprese tra il 49% il 67% sul totale. I valori di DDx elevati osservati in aprile sono in accordo con lo stesso campionamento condotto alla foce del Toce ( $29 \text{ ng g}^{-1} \text{ p.s.}$  di cui 37% p,p'-DDT).

I dati normalizzati sul contenuto organico dei sedimenti (Fig. 6.2) non modificano l'andamento, ma evidenziano ancora più chiaramente le differenze tra stazioni a monte e a valle dello stabilimento e in particolare il picco a Bosco Tenso nell'aprile 2017.

### Misura delle concentrazioni di mercurio (Hg) e metilmercurio (MeHg) nei sedimenti

L'indagine ha riguardato gli stessi campioni utilizzati per l'analisi dei contaminanti organici. L'analisi del mercurio totale è stata effettuata direttamente su aliquote di campioni solidi precedentemente liofilizzati e omogeneizzati manualmente o tramite micromulino a biglie, mediante lo strumento AMA254 (*Automated Mercury Analyzer, FKV*), utilizzando come materiale certificato il BCR-320R *Channel sediment* dell'*Institute for Reference Materials and Measurements, Joint Research Centre, European Commission*, il cui recupero medio è stato del 102%. I campioni sono stati analizzati in triplo, ottenendo coefficienti di variazione  $\leq 5\%$ .

L'analisi del metilmercurio è stata effettuata su aliquote di campioni raccolti ad aprile 2017, secondo la metodica in GC-MS descritta nel capitolo 3. La verifica dell'accuratezza e precisione delle analisi è stata effettuata mediante analisi del materiale certificato ERM-CC580 *Estuarine Sediment* dell'*Institute for Reference Materials and Measurements, Joint Research Centre, European Commission*, ottenendo un recupero del 94% e un coefficiente di variazione  $\leq 13\%$ .

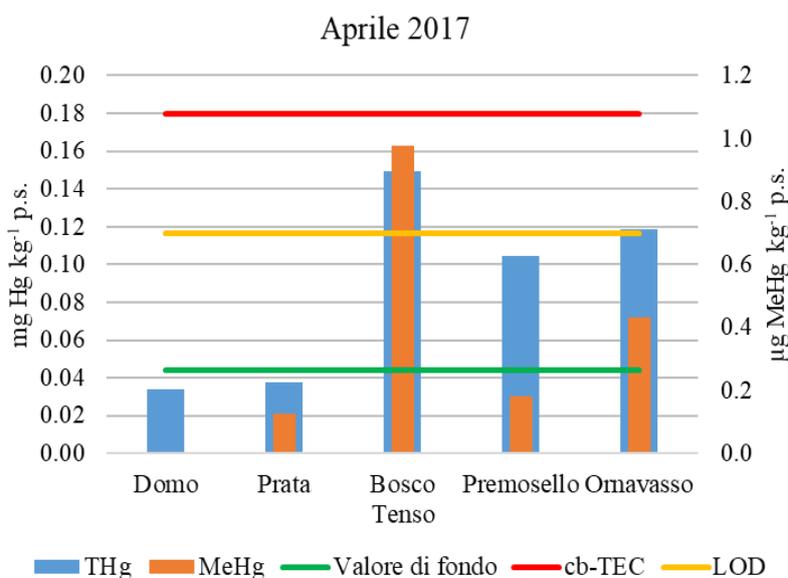


Fig. 6.3 - Concentrazioni di mercurio totale (THg) e metilmercurio (MeHg) nei sedimenti delle varie stazioni del Fiume Toce campionati ad aprile 2017. Le stazioni sono ordinate da monte verso valle.

La linea rossa rappresenta il valore di cb-TEC (*consensus based-Threshold Effect Concentration*, MacDonald et al., 2000), pari a  $0,18 \text{ mg Hg kg}^{-1} \text{ p.s.}$ ; la linea verde rappresenta il valore di fondo per il THg

stimato da Vignati e Guilizzoni (2011), pari a  $0,044 \pm 0,026$  mg Hg kg<sup>-1</sup> p.s.; la linea gialla rappresenta il limite di rilevabilità (LOD) calcolato per l'analisi del MeHg in GC-MS, pari a  $0,7$  µg MeHg kg<sup>-1</sup> p.s.

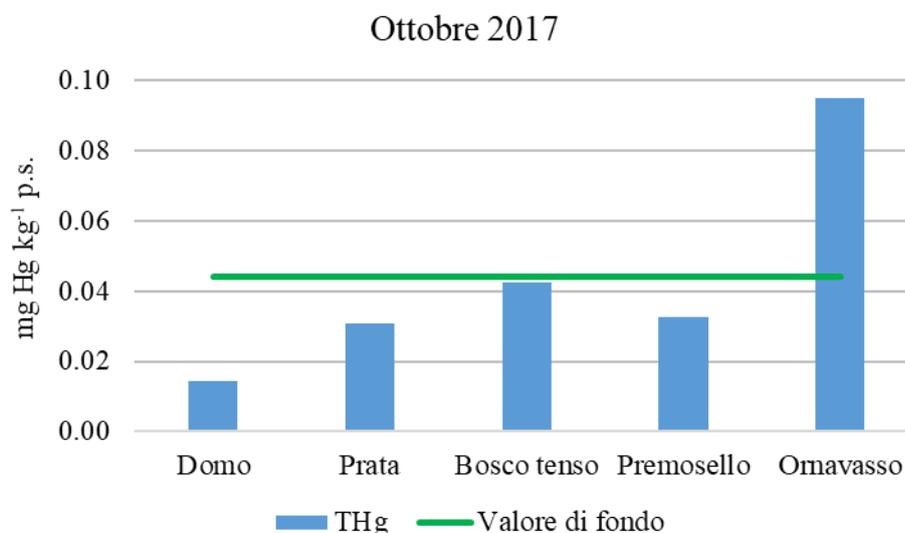


Fig. 6.4 - Concentrazioni di mercurio totale (THg) nei sedimenti delle varie stazioni del Fiume Toce campionati a ottobre 2017. Le stazioni sono ordinate da monte verso valle. La linea verde rappresenta il valore di fondo per il THg stimato da Vignati e Guilizzoni (2011), pari a  $0,044 \pm 0,026$  mg Hg kg<sup>-1</sup> p.s..

Le concentrazioni di mercurio (Fig. 6.3 e 6.4) totale mostrano un andamento crescente da monte verso valle, a partire dai valori più bassi, registrati a Domo ( $0,014$ - $0,034$  mg Hg kg<sup>-1</sup> p.s.), fino a concentrazioni significativamente più elevate a valle dell'insediamento produttivo, con un massimo a Bosco Tenso in aprile ( $0,149$  mg Hg kg<sup>-1</sup> p.s.) e a Ornavasso in ottobre ( $0,095$  mg Hg kg<sup>-1</sup> p.s.). In analogia con le analisi dei DDx, i valori misurati nei campioni primaverili sono risultati più elevati rispetto a quelli di ottobre, con concentrazioni superiori al valore di fondo nelle tre stazioni a valle. Tutti i valori sono in ogni caso inferiori al cb-TEC secondo MacDonald et al. (2000), ossia la soglia al di sotto della quale non sono attesi effetti avversi sugli organismi acquatici.

Per quanto riguarda il metilmercurio, solamente nel campione prelevato a Bosco Tenso, ossia il sito immediatamente a valle dell'insediamento produttivo di Pieve Vergonte, la concentrazione è risultata superiore al limite di rilevabilità della metodica analitica, con un valore di  $0,98$  µg MeHg kg<sup>-1</sup> p.s., pari allo 0,7% del mercurio totale. Questo risultato è in linea con altri studi, che riportano per ecosistemi fluviali percentuali di MeHg generalmente inferiori all'1% (es. Castelle et al., 2007; Razavi et al., 2013). Questo valore, sebbene contenuto, indica la presenza di forme organiche del mercurio, che sono quelle maggiormente bioaccumulabili e biomagnificabili nelle catene alimentari, nonché quelle maggiormente tossiche (Ullrich et al., 2001). L'analisi del MeHg negli organismi acquatici nell'ambito del presente programma di ricerca ha quindi l'obiettivo di verificare l'entità del trasferimento di queste specie chimiche dal comparto abiotico (sedimenti) al biota.

## Campionamento del macrobenthos indigeno del Fiume Toce

Il campionamento degli organismi bentonici è stato effettuato in aprile e ottobre 2017 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 (le stesse in cui è stato prelevato il sedimento) mediante retini immanicati. Gli organismi raccolti sono stati smistati nei principali taxa (mediante indagine visiva) direttamente in campo e lasciati spurgare per 6 ore in acqua di fiume, prima del congelamento a  $-20^{\circ}\text{C}$  in freezer da campo. I taxa considerati sono stati: Crostacei Gammaridae, Efemerotteri Baetidae e Heptageniidae, Ditteri (Tipulidae, Tabanidae e Limoniidae), già descritti in CIP AIS (2015). I campioni sono stati successivamente liofilizzati e omogeneizzati mediante micromulino a biglie.

### 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 aliquote inferiori, ma non inferiori a 0,2 g; il trattamento dei campioni è stato identico a quanto riportato nel capitolo "Indagini sul comparto ittico" Cfr. n. per quanto riguarda la determinazione dei DDx e del contenuto lipidico.

La validazione del metodo analitico per i macroinvertebrati e il controllo di qualità sono stati effettuati, analizzando bianchi e aliquote di materiale certificato, NIST-2974a (Freeze-dried mussel tissue - *Mytilus edulis*). Non esistendo sul mercato un CRM specifico per i macroinvertebrati, si è ritenuto che il tessuto di mollusco fosse il materiale più simile da utilizzare. Le concentrazioni medie dei DDx ottenute dalle repliche confrontate con il valore di riferimento sono mostrate in Figura 6.5. Dal confronto emerge che tutti i valori ottenuti rientravano ampiamente in una differenza di concentrazioni pari a  $\pm 30\%$  rispetto ai valori certificati.

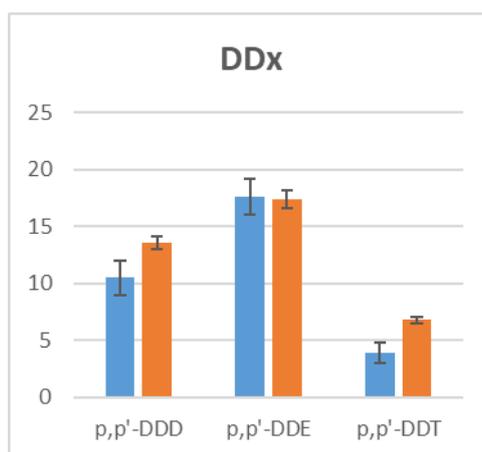


Fig. 6.5. Concentrazioni medie ( $\text{ng g}^{-1}$  p.s.) ottenute dalle repliche confrontate con il valore di riferimento NIST-2974a per i DDx.

La figura 6.6 mostra le concentrazioni totali di DDX e i contributi dei singoli composti per le stazioni del Toce, in entrambi i campionamenti, ordinate secondo un gradiente monte-valle. Le concentrazioni degli inquinanti analizzati aumentano significativamente da monte a valle di un fattore da due a dieci volte e le differenze sono significative ( $p < 0,01$ ). I taxa che accumulano maggiormente i DDX sono i Gammaridi e i Ditteri che raggiungono concentrazioni pari a 300-340 ng g<sup>-1</sup> p.s.. Una minor capacità di bioaccumulo, a parità di massa considerata, è stata osservata per Heptagenidi e Baetidi.

La distribuzione percentuale media dei vari composti e metaboliti del DDX 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 (40-73% del totale) rispetto agli altri composti del DDX per Ditteri, Heptagenidi e Baetidi, come avviene principalmente in tutte le matrici biologiche. Il p,p'-DDE, infatti, è un metabolita che deriva dalla degradazione del p,p'-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. Nei Gammaridi, invece, si osserva una presenza simile di p,p'-DDE (28-43% del totale) e di p,p'-DDT (15-37% del totale), probabilmente a causa dell'accumulo di quest'ultimo metabolita sulla superficie dello strato chitinoso esterno degli organismi.

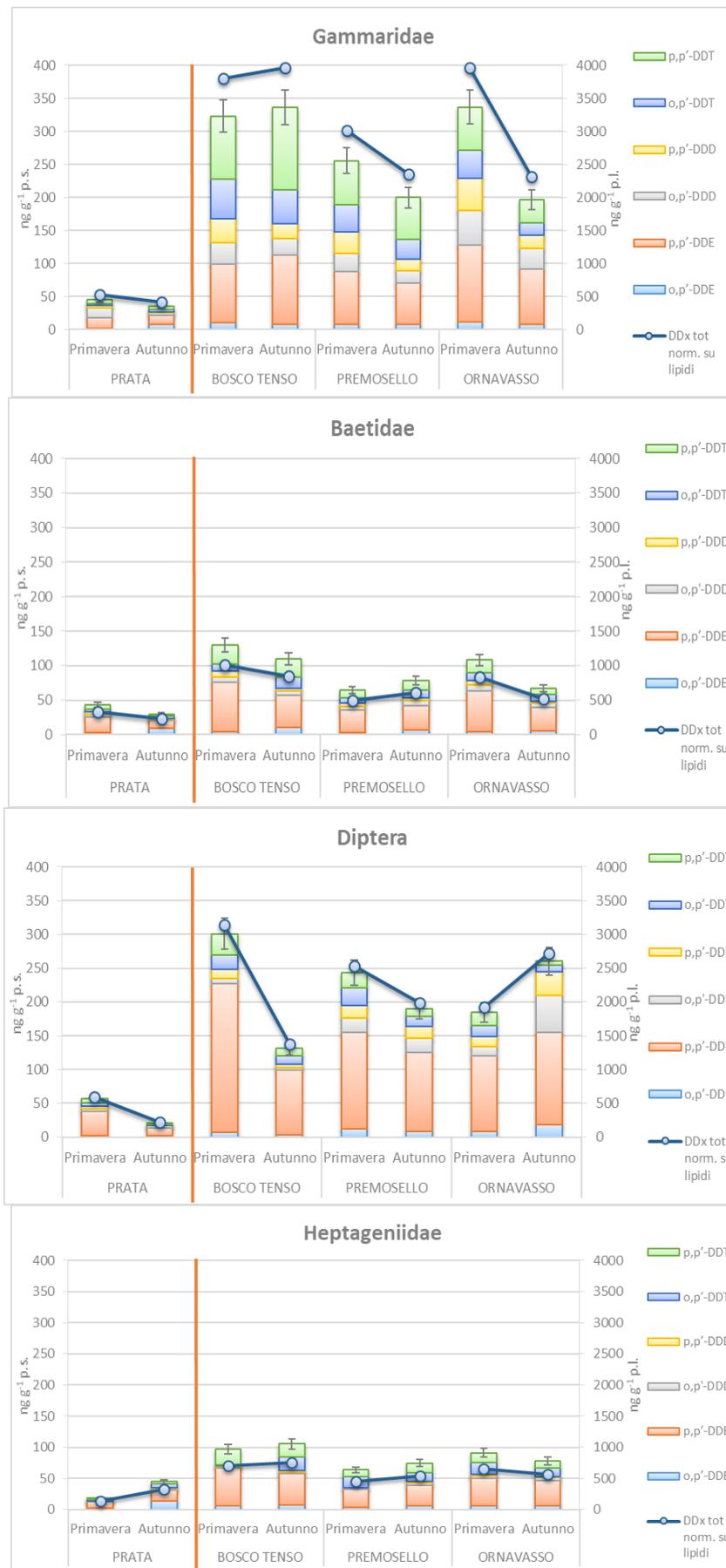


Fig. 6.6 – Concentrazioni di DDx ( $\text{ng g}^{-1}$  p.s.) nei diversi taxa di macrobenthos raccolti nelle quattro stazioni del Fiume Toce considerate ad aprile ed ottobre 2017. La linea rossa separa le stazioni di monte con le altre situate a valle del sito produttivo.

La normalizzazione su fase lipidica (linea blu della figura 6.6) mostra lo stesso andamento dei dati non normalizzati. Le differenze tra taxa confermano che Gammaridi e Ditteri sono gli organismi più contaminati da DDX ed evidenziano che i Gammaridi sono più contaminati dei Ditteri, 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.

È stato ampiamente dimostrato che in molti organismi si possono raggiungere concentrazioni di contaminanti molto 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 il DDX, a causa dei loro 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 valore di 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 6.2, suddivisi per taxa. Va sottolineato, tuttavia, che il campionamento dei sedimenti fornisce un dato puntuale, mentre l'analisi degli organismi fornisce un dato integrato nel tempo, quindi ci si aspetta una certa variabilità nei valori di BSAF, anche legata alle basse concentrazioni presenti nei sedimenti soprattutto nel caso di o,p'-DDD, -DDE e -DDT.

In generale si è potuto osservare valori di bioaccumulo molto elevati (> 10) nei taxa Gammaridi e Ditteri, soprattutto nelle stazioni di Prata, Bosco Tenso e Ornavasso per il p,p'-DDE e il o,p'-DDD, mentre sono risultati generalmente inferiori a 10 in Heptagenidi e Baetidi ( $BSAF < 5$ ), in buon accordo con quanto riportato per le concentrazioni misurate direttamente in questi organismi. Per quanto riguarda i diversi metaboliti, o,p'- e p,p'- DDD e DDE, il valore elevato di BSAF potrebbe essere legato alla trasformazione biologica del DDT in DDE o DDD che modifica quindi l'originale *fingerprint* dei sedimenti. Al contrario dello scorso anno (CIP AIS, 2017), non si sono osservati valori elevati di BSAF per i composti parentali (p,p'- e o,p'-DDT), indice di una riduzione della biodisponibilità di questi composti.

Tab. 6.2 – Valori di BSAF calcolati per i taxa campionati per i DDX (- = non quantificabile). In rosso sono evidenziati i valori maggiori di 10.

		GAMMARIDAE					
		o,p'-DDE	p,p'-DDE	o,p'-DDD	p,p'-DDD	o,p'-DDT	p,p'-DDT
PRATA	Primavera	4,5	<b>10,1</b>	0,4	1,9	0,2	0,6
	Autunno	-	<b>15,6</b>	2,0	1,3	8,3	2,5
BOSCO TENSO	Primavera	1,3	2,6	3,1	1,7	1,3	0,4
	Autunno	<b>17,2</b>	<b>24,2</b>	<b>26,2</b>	4,7	<b>10,2</b>	1,1
PREMOSELLO	Primavera	5,1	8,1	5,4	2,7	4,6	0,5
	Autunno	4,9	8,4	1,0	1,2	7,7	1,6
ORNAVASSO	Primavera	8,0	7,8	<b>10,2</b>	4,6	<b>12,5</b>	0,7
	Autunno	9,5	<b>12,4</b>	<b>20,5</b>	7,8	5,7	2,4
		DITTERI					
		o,p'-DDE	p,p'-DDE	o,p'-DDD	p,p'-DDD	o,p'-DDT	p,p'-DDT
PRATA	Primavera	3,7	<b>20,2</b>	0,1	2,1	0,3	0,5
	Autunno	-	<b>11,7</b>	1,6	0,7	2,1	0,9
BOSCO TENSO	Primavera	0,8	5,6	0,6	0,6	0,4	0,1
	Autunno	8,0	<b>19,5</b>	4,1	0,8	2,2	0,1
PREMOSELLO	Primavera	7,2	<b>12,9</b>	3,5	1,4	2,6	0,1
	Autunno	4,5	<b>14,1</b>	0,9	1,1	3,5	0,2
ORNAVASSO	Primavera	5,2	6,6	2,5	1,2	4,4	0,2
	Autunno	<b>19,8</b>	<b>18,0</b>	<b>31,6</b>	<b>12,7</b>	2,6	0,3
		BAETIDAE					
		o,p'-DDE	p,p'-DDE	o,p'-DDD	p,p'-DDD	o,p'-DDT	p,p'-DDT
PRATA	Primavera	5,6	9,4	0,1	1,4	0,2	0,4
	Autunno	-	9,3	0,6	0,4	5,5	0,9
BOSCO TENSO	Primavera	0,4	1,4	0,5	0,2	0,1	0,1
	Autunno	<b>16,7</b>	7,1	4,4	0,5	2,1	0,1
PREMOSELLO	Primavera	1,3	2,2	0,7	0,3	0,5	0,1
	Autunno	2,8	3,2	0,2	0,2	2,0	0,2
ORNAVASSO	Primavera	2,0	2,6	1,2	0,4	2,2	0,1
	Autunno	4,0	3,4	2,7	0,6	1,9	0,4
		HEPTAGENIIDAE					
		o,p'-DDE	p,p'-DDE	o,p'-DDD	p,p'-DDD	o,p'-DDT	p,p'-DDT
PRATA	Primavera	3,5	3,8	0,0	0,2	0,1	0,1
	Autunno	-	12,7	0,8	0,7	8,0	1,1
BOSCO TENSO	Primavera	0,4	1,1	0,2	0,0	0,0	0,1
	Autunno	9,8	7,1	2,0	0,3	2,5	0,1
PREMOSELLO	Primavera	1,6	1,8	0,2	0,0	1,2	0,0
	Autunno	2,2	2,8	0,1	0,1	2,3	0,2
ORNAVASSO	Primavera	2,3	1,8	0,5	0,1	3,4	0,1
	Autunno	4,5	3,6	1,8	0,5	2,4	0,5

## Misura delle concentrazioni di mercurio (Hg) e metilmercurio (MeHg) negli organismi

L'analisi del mercurio totale è stata condotta mediante analizzatore AMA254 (*Automated Mercury Analyzer*, FKV). 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 116% rispetto al valore certificato.

L'analisi del metilmercurio è stata effettuata sui campioni di aprile, utilizzando la metodica in GC-MS descritta nel capitolo 3. La verifica dell'accuratezza e precisione delle analisi è stata effettuata mediante analisi del materiale certificato BCR-CRM414 del *Community Bureau of Reference*, ottenendo un recupero dell'86% e un coefficiente di variazione  $\leq 5\%$ .

I risultati sono riportati nei grafici 6.7 e 6.8.

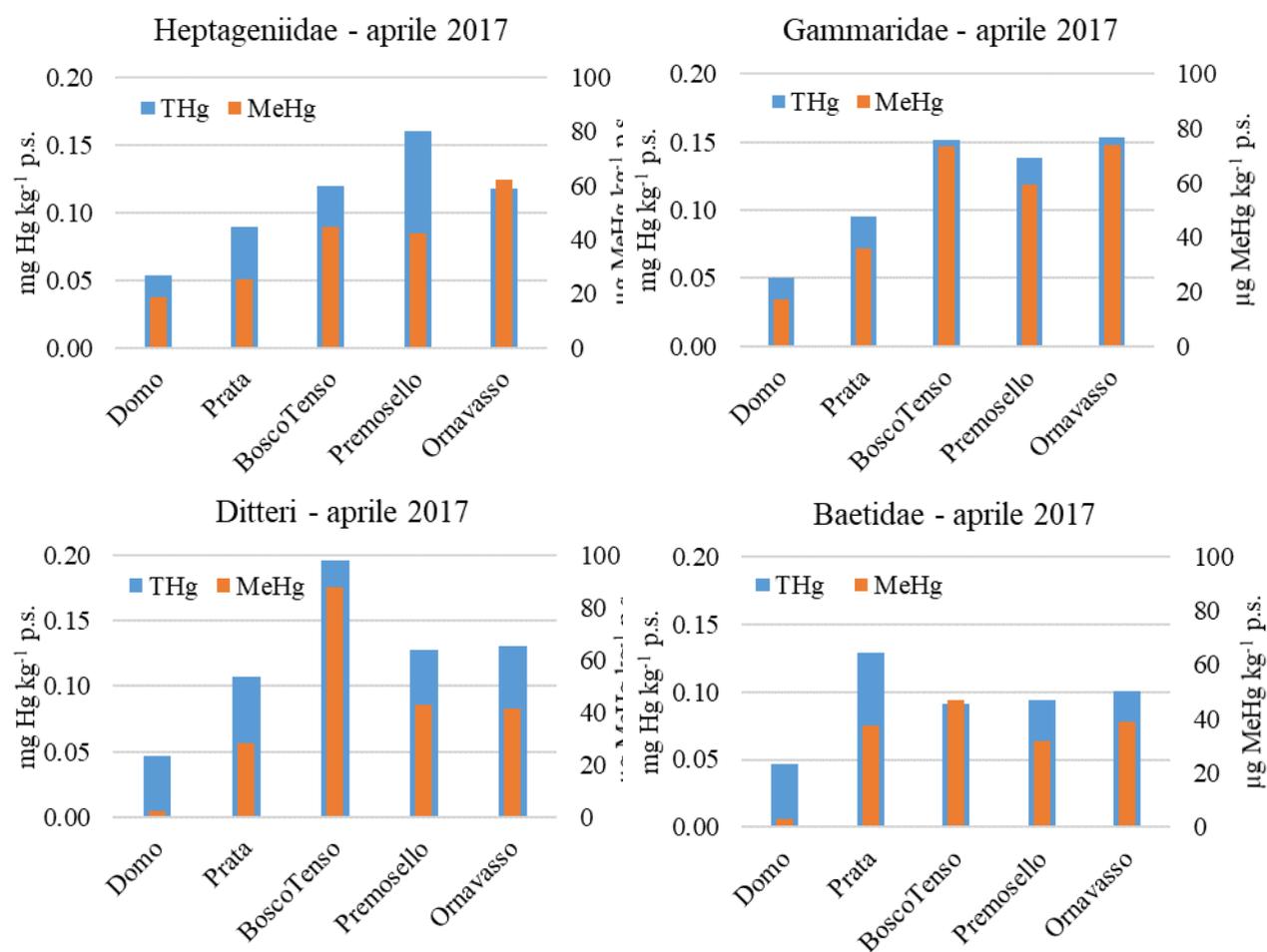


Fig. 6.7 Concentrazioni di mercurio totale (THg) e metilmercurio (MeHg) nei campioni di benthos indigeno prelevati in 5 stazioni del Toce ad aprile 2017. I siti sono ordinati da monte a valle.

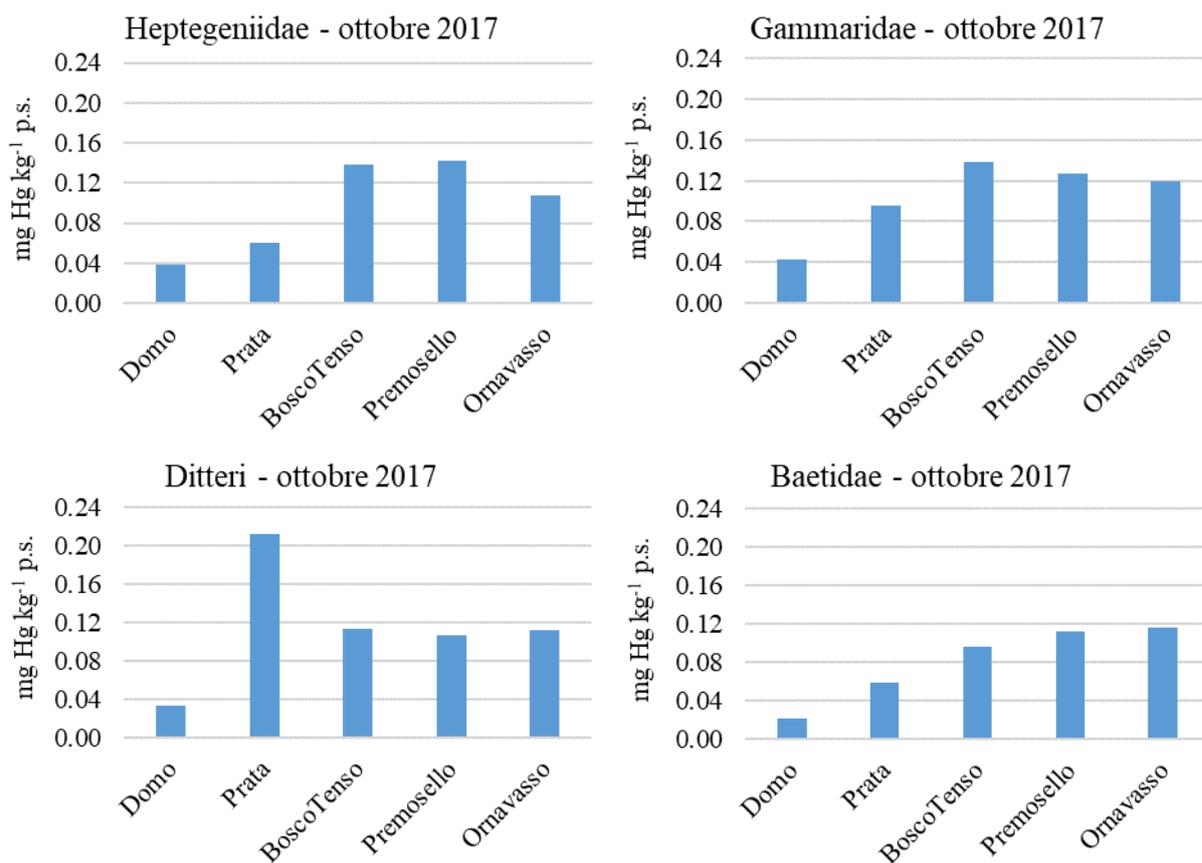


Fig. 6.8 Concentrazioni di mercurio totale (THg) nei campioni di benthos indigeno prelevati in 5 stazioni del Toce a ottobre 2017. I siti sono ordinati da monte a valle.

Per quanto riguarda il mercurio totale, le concentrazioni nei quattro taxa risultano essere paragonabili, con valori generalmente più alti nei Ditteri e 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 presentano generalmente un gradiente crescente di concentrazione verso valle, come già evidenziato nelle campagne precedenti (CIP AIS, 2015, 2017). Inoltre si osserva tendenzialmente una maggiore contaminazione nel periodo primaverile rispetto a quello autunnale, in linea con le concentrazioni di mercurio nei sedimenti. Il picco di 0,212 mg Hg kg<sup>-1</sup> p.s. per i Ditteri campionati in ottobre 2017 a Prata risulta eccezionalmente alto e non è giustificato dalle concentrazioni nei sedimenti, né dai valori di DDX: per questa ragione, in assenza di evidenze future a supporto, può essere considerato un *outlier*.

È stato inoltre calcolato il *Biota-Sediment Accumulation Factor* (BSAF) (Tab. 6.3), ossia il rapporto tra la concentrazione del contaminante nell’organismo e quella nei sedimenti. I valori variano da 0,6 a 4,4 in linea con quelli riscontrati nelle campagne precedenti (CIP AIS, 2015, 2017), ad eccezione del valore anomalo registrato per i Ditteri a Prata in Ottobre: anche questa evidenza supporta l’interpretazione del dato come *outlier*. I valori di BSAF 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.

Tabella 6.3 - Valori di BSAF calcolati per il mercurio per i diversi taxa di macroinvertebrati del Toce campionati ad aprile e ottobre 2017 nelle 5 stazioni del Toce.

<b>Aprile 2017</b>	Heptagenidae	Gammaridae	Ditteri	Baetidae
Domo	1,6	1,5	1,4	1,4
Prata	2,4	2,5	2,9	3,4
Bosco Tenso	0,8	1,0	1,3	0,6
Premosello	1,5	1,3	1,2	0,9
Ornavasso	1,0	1,3	1,1	0,9
<b>Ottobre 2017</b>	Heptagenidae	Gammaridae	Ditteri	Baetidae
Domo	2,7	3,0	2,3	1,5
Prata	1,9	3,1	6,9	1,9
Bosco Tenso	3,2	3,2	2,6	2,3
Premosello	4,4	3,9	3,3	3,5
Ornavasso	1,1	1,3	1,2	1,2

Per quanto riguarda il metilmercurio, le analisi effettuate sui campioni di aprile 2014 (Fig. 6.7) evidenziano concentrazioni due ordini di grandezza maggiori rispetto a quelle riscontrate nei sedimenti, a conferma della capacità di questo composto di bioaccumulare. I valori risultano correlati a quelli di mercurio totale ( $r = 0,89$ ,  $p < 0,05$ ) e mostrano un analogo gradiente crescente verso valle per tutti i taxa. La capacità dei singoli taxa di accumulare MeHg risulta diversa rispetto a quella osservata per il mercurio totale: infatti, i Gammaridae risultano i più efficienti nel bioaccumulo di MeHg, con una percentuale media di MeHg del 42,4% rispetto al THg, seguiti dagli Heptagenidi (36,0%), dai Baetidae (32,1%) e, infine, dai Ditteri (28,4%). Queste differenze potrebbero essere imputabili non solo al bioaccumulo e al tipo di risorse trofiche utilizzate dagli organismi, ma anche alla biomagnificazione all'interno delle comunità macrobentoniche stesse (Riva-Murray et al., 2011).

## 7. BIOMONITORAGGIO DEI PRINCIPALI TRIBUTARI MEDIANTE FAUNA ITTICA

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

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

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

Il prelievo dei pesci è avvenuto nel mese di maggio 2017 nei seguenti tributari: Bardello, Boesio, Erno, San Giovanni, Toce e Vevera. L'attività di campionamento ha coinvolto 3 operatori e ha previsto l'utilizzo di un elettrostorditore spallabile (modello ELT60IIGI, *Scubla aquaculture*, 1300 W, 600 v) con corrente continua. Come anodo è stato utilizzato un anello metallico (diametro 35 cm) montato su un manico in vetroresina della lunghezza di 2 metri, mentre come catodo è stata impiegata una treccia in rame della lunghezza di 2 metri.

Per tutti e sei i corpi idrici il campionamento è stato effettuato lungo il gradiente valle-monte per una lunghezza complessiva di 200 metri circa ogni transetto. La scelta del transetto ha tenuto conto della maggior eterogeneità d'habitat possibile (raschi, pozze, rifugi, ecc.) al fine di poter catturare tutte le specie presenti.

Una volta in laboratorio, per ogni singolo individuo sono stati registrati lunghezza totale (cm) e peso totale (g). Infine, per ogni individuo sono state prelevate alcune scaglie necessarie a determinarne l'età, montando le scaglie su un vetrino e mediante successiva lettura tramite apposito visore (ingrandimento 33x). L'elenco dei pesci reperiti nei diversi tributari con relativa classe di età è riportato in tabella 7.1.

Tab. 7.1 Esemplari prelevati nei diversi tributari con le relative classi di taglia

TRIBUTARIO	SPECIE	NUMERO ESEMPLARI	ETÀ O PESO
<b>BARDELLO</b>	Cavedano	5	1-3 anni
	Gardon	3	2 anni
	Gobione	5	1-2 anni
	Siluro	2	1-1,5 kg
		2	0,5 kg
<b>BOESIO</b>	Barbo	4	6-9 anni
		4	3-4 anni
		3	1-2 anni
	Cavedano	4	1-2 anni
		2	3-4 anni
		3	7-10 anni
	Trota fario	2	4 anni
4		2 anni	
<b>ERNO</b>	Trota fario	6	2-3 anni
		4	1 anno
<b>SAN GIOVANNI</b>	Cavedano	4	8-9 anni
	Trota fario	2	2-4 anni
		2	1 anno
		1	età sconosciuta
<b>TOCE</b>	Barbo	2	2-3 anni
	Cavedano	5	3-5 anni
	Trota fario	3	1-3 anni
	Trota Marmorata	2	1 anno
	Vairone	3	4 anni
<b>VEVERA</b>	Cavedano	2	3 anni
	Trota fario	8	2-3 anni

Questo campionamento è stato condotto al fine di ottenere le prime informazioni che rappresentino lo stato dell'arte della contaminazione della fauna ittica residente nei tributari del Lago Maggiore. Sono state, perciò, reperite diverse specie ittiche e taglie differenti, al fine di caratterizzare nel modo più esaustivo i livelli di alcuni contaminanti prioritari nel comparto ittico e poter individuare la specie e la classe di età maggiormente rappresentativa, su cui focalizzare le indagini che verranno svolte negli anni successivi.

I filetti di ciascun esemplare sono stati liofilizzati e uniti in pool come indicato in tabella 1, per un totale di 26 campioni analizzati. I composti prioritari analizzati per ciascun campione sono stati: il p,p'-DDT e i cinque rispettivi composti omologhi, 13 policlorobifenili (PCB) e 14 PBDE (polibromodifenileteri).

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

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

Per quanto riguarda la percentuale lipidica, espressa sul peso secco, i valori rilevati sono compresi tra il 3,3% misurato nel siluro prelevato nel fiume Bardello e il 16,6% nelle trote fario di 4 anni campionate nel fiume Boesio (tabella 7.2). Data la variabilità del contenuto lipidico tra le varie specie e classi di età, tutti i risultati sono stati normalizzati sulla frazione lipidica, così da consentire un confronto sia tra le diverse specie, sia tra le stazioni di campionamento.

Tab 7.2 Peso lipidico calcolato nei pool di filetto analizzati

<b>TRIBUTARIO</b>	<b>SPECIE</b>	<b>ETÀ O PESO</b>	<b>PESO LIPIDICO (G)</b>	<b>FRAZIONE LIPIDICA (% SU PESO SECCO)</b>
<b>BARDELLO</b>	Cavedano	1-3 anni	0,0956	4,8
	Gardon	2 anni	0,2334	11,5
	Gobione	1-2 anni	0,1187	5,9
	Siluro	1-1,5 kg	0,0661	3,3
		0,5 kg	0,1157	5,8
<b>BOESIO</b>	Barbo	6-9 anni	0,2409	12,0
		3-4 anni	0,1534	7,7
		1-2 anni	0,1797	8,8
	Cavedano	1-2 anni	0,1533	7,7
		3-4 anni	0,2425	11,8
		7-10 anni	0,2679	13,1
	Trota fario	4 anni	0,2506	16,6
		2 anni	0,1231	8,8
<b>ERNO</b>	Trota fario	2-3 anni	0,1648	8,2
		1 anno	0,2127	10,4
<b>SAN GIOVANNI</b>	Cavedano	8-9 anni	0,25091	12,3
	Trota fario	2-4 anni	0,2045	10,2
		1 anni	0,1790	8,8
		età sconosciuta	0,0733	8,4
<b>TOCE</b>	Barbo	2-3 anni	0,2662	13,2
	Cavedano	3-5 anni	0,1582	7,9
	Trota fario	1-3 anni	0,1101	5,5
	Trota marmorata	1 anno	0,1681	8,4
	Vairone	4 anni	0,1935	9,6
<b>VEVERA</b>	Cavedano	3 anni	0,2894	14,3
	Trota fario	2-3 anni	0,1061	5,3

## Contaminazione da DDT

### Torrente Bardello

I risultati non evidenziano una contaminazione rilevante a carico del DDT e suoi omologhi nelle specie ittiche campionate nel torrente Bardello, in quanto le concentrazioni totali di DDx hanno presentato valori oscillanti tra 208 ng g<sup>-1</sup> lipidi nei gobioni, a 704,7 ng g<sup>-1</sup> lipidi nei cavedani (Figura 7.1).

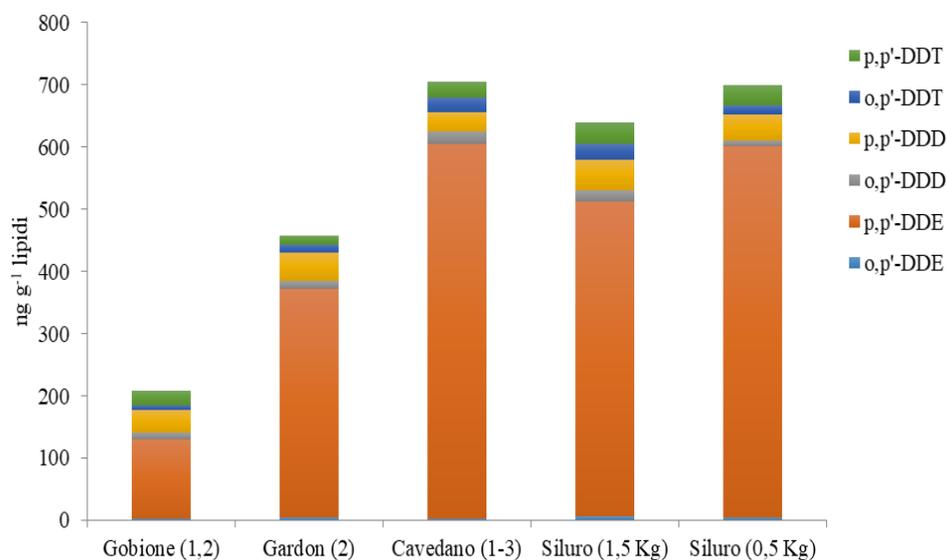


Fig. 7.1 Concentrazione dei DDx totali misurata nelle specie ittiche prelevate nel torrente Bardello nel mese di maggio 2017, con i rispettivi valori isomerici.

L'impronta della contaminazione, riportata in figura 7.2, si è dimostrata abbastanza omogenea nelle diverse specie, ad eccezione del gobione, nel quale è stata rilevata una percentuale di p,p'-DDT non trascurabile, pari al 10,8% dei DDx totali. Nelle altre specie analizzate, invece, il composto parentale è risultato poco rappresentato, con valori che si attestano tra il 3,1% nel gardon e il 5,3% nel siluro di taglia maggiore. Ciò indica la mancanza di input recenti di contaminazione per questo tributario, evidenziando comunque una certa variabilità per le specie considerate, probabilmente legata a età e/o *home-range* differenti. Il p,p'-DDE è risultato l'omologo maggiormente presente, con percentuali variabili tra il 61% nei gobioni e 85% nei cavedani e nel siluro più piccolo. Il p,p'-DDD presenta valori che variano tra il 4,4% nei cavedani di 1-3 anni fino al 18% nei gobioni di 1-2 anni. Ciò conferma la capacità di tutte le specie ittiche indagate di metabolizzare il composto parentale, suggerendo però per il gobione un meccanismo di metabolizzazione differente rispetto alle altre specie indagate. I restanti omologhi o,p'-sostituiti mostrano percentuali trascurabili.

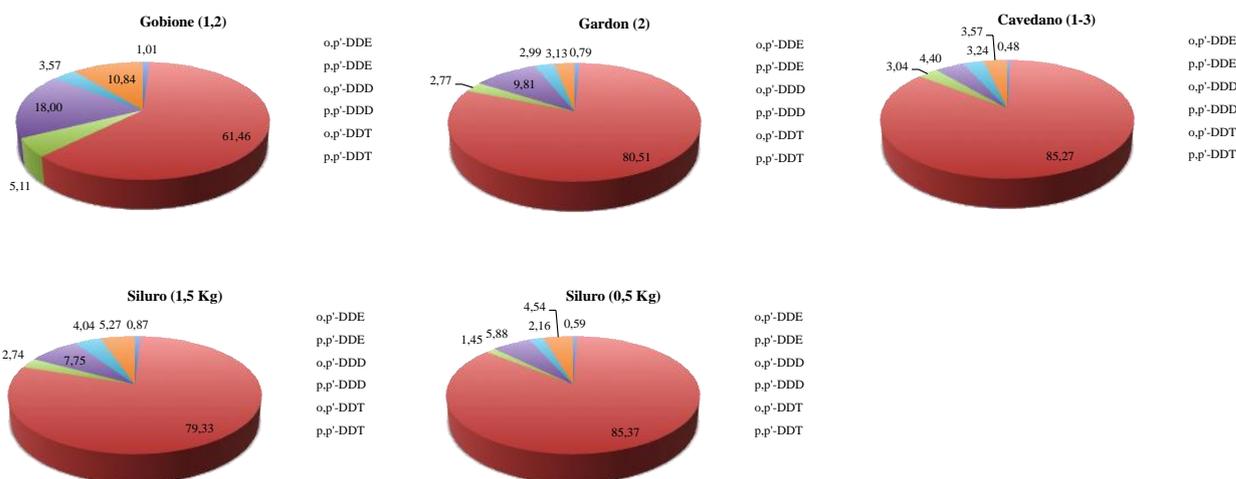


Fig. 7.2. Percentuale media dei DDx misurati nelle diverse specie prelevate nel torrente Bardello

Per ogni campione è stato calcolato il rapporto isomerico p,p'-DDT/p,p'-DDE per valutare se la contaminazione da DDT è pregressa o recente. Il rapporto isomerico p,p'-DDT/p,p'-DDE risulta inferiore a 0,33 in tutti i campioni analizzati (Tabella 7.3), mostrando che tale tributario non è interessato da una contaminazione recente da parte di questa classe di composti.

	Gobione (1,2)	Gardon (2)	Cavedano (1-3)	Siluro (1,5 kg)	Siluro (0,5 kg)
p,p' -DDT/p,p' -DDE	0,18	0,04	0,04	0,07	0,05

Tab 7.3 Rapporti isomerici calcolati per i pesci prelevati nel torrente Bardello

Le concentrazioni totali del DDT e suoi omologhi espresse in  $\text{ng g}^{-1}$  peso fresco, sono state confrontate con lo Standard di Qualità Ambientale per il biota imposto dalla normativa italiana per il monitoraggio degli ecosistemi acquatici (DL n.172/2015). I risultati mostrano livelli abbondantemente inferiori al limite legislativo per tutte le specie analizzate (Figura 7.3).

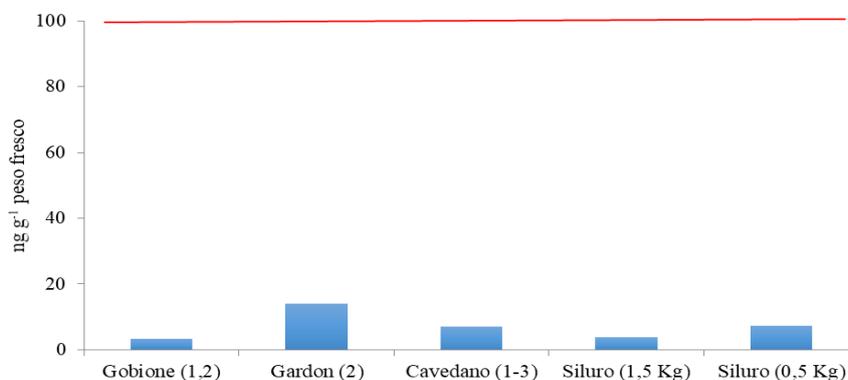


Fig.7.3 Concentrazione totale dei DDx per le specie prelevate nel torrente Bardello. In rosso: standard di qualità ambientale per il biota ( $\text{SQA}_{\text{biota}}$ ) pari a  $100 \text{ ng g}^{-1}$  p.f.

## Torrente Boesio

I risultati non evidenziano una contaminazione rilevante a carico del DDT e suoi omologhi nelle specie ittiche campionate neppure nel torrente Boesio, in quanto le concentrazioni totali di DDX hanno presentato valori oscillanti tra 392 ng g<sup>-1</sup> lipidi nei cavedani di età 3-4 anni, fino ai 1922 ng g<sup>-1</sup> lipidi nei barbi di età compresa tra 6-9 anni (Figura 7.4).

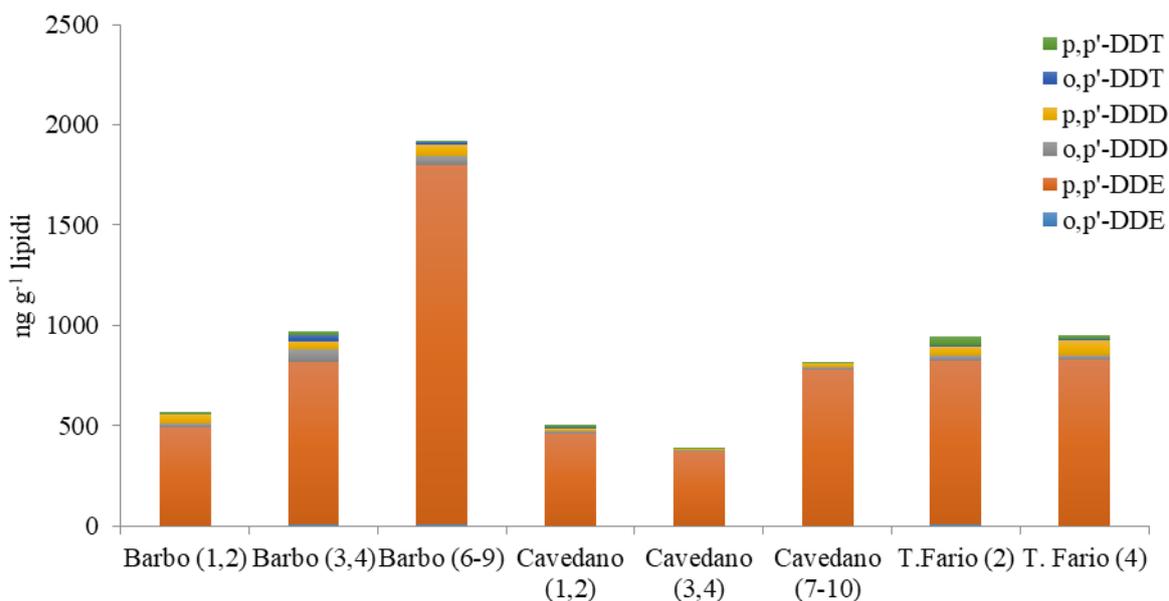


Fig 7.4 Concentrazione dei DDT totali misurata nelle specie ittiche prelevate nel torrente Boesio nel mese di maggio 2017, con i rispettivi valori isomerici.

L'impronta della contaminazione, riportata in figura 7.5, si è dimostrata abbastanza omogenea nelle diverse specie. Il confronto tra differenti classi di età ha, inoltre, evidenziato un profilo di contaminazione estremamente omogeneo all'interno della stessa specie. Il composto parentale è risultato poco rappresentato, con valori che si attestano tra lo 0,35% nei barbi di 6-9 anni e il 4,8% nelle trote fario di 2 anni. Il p,p'-DDE è risultato l'omologo maggiormente presente, con percentuali variabili tra 84 % nei barbi di 3-4 anni e 96 % nei cavedani di età compresa tra 7 e 10 anni. Il p,p'-DDD presenta valori che variano tra 1,7% nei cavedani di 3-4 anni fino a 8,2% nei barbi di 1-2 anni. Ciò indica, da una parte, il potenziale uptake di omologhi attraverso la dieta, variabile a seconda delle specie, e conferma inoltre la capacità di tutte le specie ittiche indagate di metabolizzare il composto parentale. I restanti omologhi o,p'-sostituiti mostrano percentuali trascurabili, a cui fa eccezione l'op'-DDD nei Barbi di età 3-4 anni pari a 6,2%.

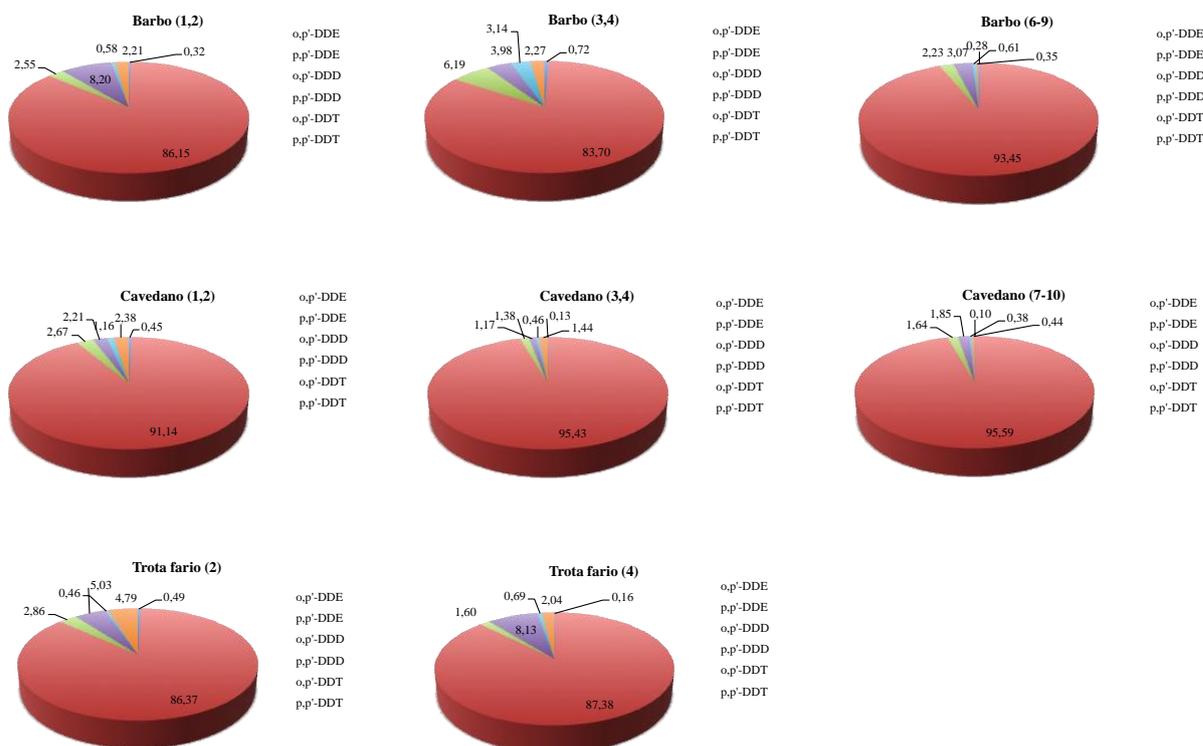


Fig 7.5 Percentuale media dei DDx misurati nelle diverse specie prelevate nel torrente Boesio

Il rapporto isomerico  $p,p'$ -DDT/ $p,p'$ -DDE (Tab. 7.4), risulta inferiore a 0,33 in tutti i campioni analizzati. Si può, quindi, affermare che questo tributario non è interessato da una contaminazione recente.

	Barbo (1,2)	Barbo (3,4)	Barbo (6-9)	Cavedano (1,2)	Cavedano (3,4)	Cavedano (7-10)	Trota fario (2)	Trota fario (4)
$p,p'$ -DDT/ $p,p'$ -DDE	0,03	0,03	0,00	0,03	0,02	0,00	0,06	0,02

Tab. 7.4 Rapporti isomerici calcolati per i pesci prelevati nel torrente Boesio

Le concentrazioni totali del DDT e suoi omologhi espresse in  $ng\ g^{-1}$  peso fresco, sono state confrontate con lo Standard di Qualità Ambientale per il biota imposto dalla normativa italiana per il monitoraggio degli ecosistemi acquatici (DL n.172/2015). I risultati mostrano livelli abbondantemente inferiori al limite legislativo per tutte le specie analizzate (figura 7.6).

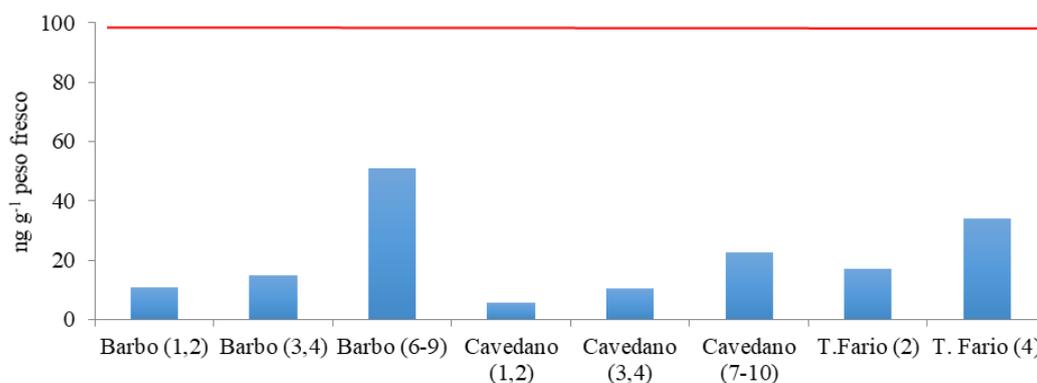


Fig 7.6 Concentrazione totale dei DDx per le specie prelevate nel torrente Boesio. In rosso: standard di qualità ambientale per il biota ( $SQA_{biota}$ ) pari a  $100\ ng\ g^{-1}\ p.f.$

## Torrente Erno

In questo torrente le concentrazioni totali di DDx hanno presentato valori pari a 861 ng g<sup>-1</sup> lipidi nelle trote di età 2-3 anni, e 896 ng g<sup>-1</sup> lipidi nelle trote di 1 anno (Figura 7.7).

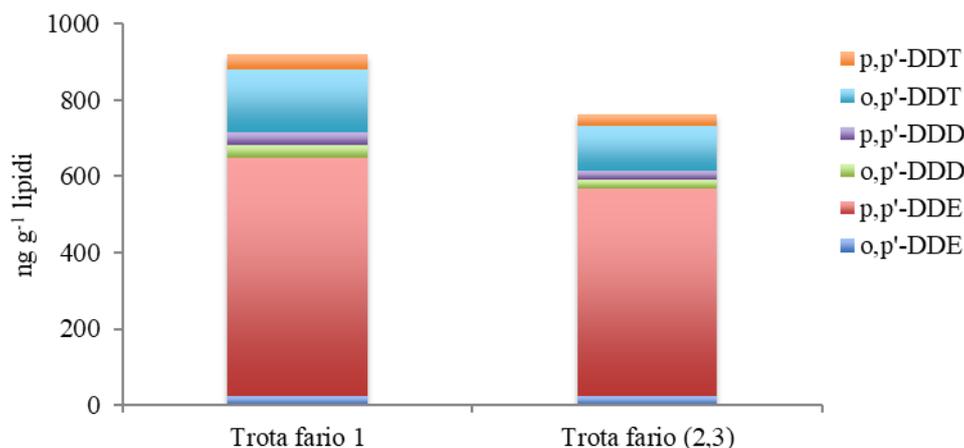


Fig 7.7 Concentrazione dei DDT totali misurata nelle specie ittiche prelevate nel torrente Erno nel mese di maggio 2017, con i rispettivi valori isomerici.

L'impronta della contaminazione, riportata in figura 7.8, ha evidenziato un profilo di contaminazione estremamente omogeneo tra le due classi di età. Come già osservato per altri tributari, il p,p'-DDE è risultato l'omologo maggiormente presente, con percentuali variabili pari a 68 % nelle trote di 1 anno e 71 % nelle trote di 2-3 anni. Il p,p'-DDD presenta valori pari a 3,55 % nelle trote di 1 anno e pari a 3,2% in quelle di 2-3 anni. Il composto parentale è risultato poco rappresentato, con valori pari a 4% negli esemplari di 1 anno e 4% in quelli di 2-3 anni. Ciò evidenzia la mancanza di input recenti di contaminazione per questo tributario. Tuttavia, è stata rilevata una percentuale stranamente elevata di op'-DDT pari al 18% negli esemplari di 1 anno e 16% in esemplari di 2-3 anni. I restanti omologhi o,p'-sostituiti mostrano comunque percentuali trascurabili, suggerendo un input recente, seppur limitato, di questo composto, forse collegato agli eventi di magra che hanno caratterizzato il torrente prima del campionamento.

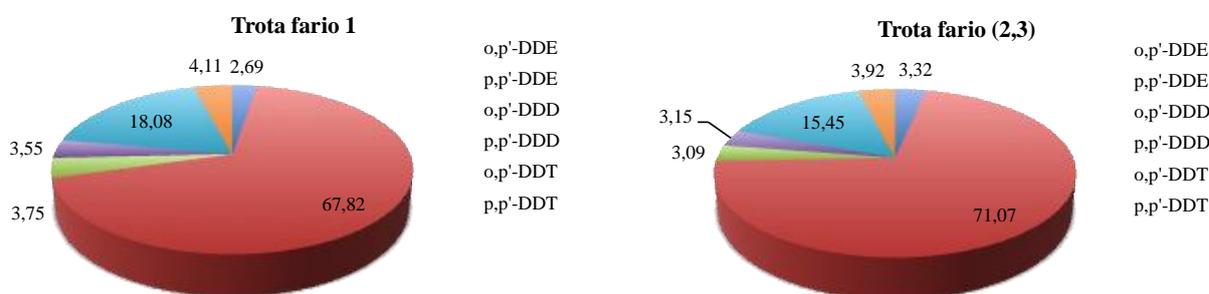


Fig 7.8 Percentuale media dei DDX misurati nelle trote fario prelevate nel torrente Erno

Il rapporto isomerico p,p'-DDT/p,p'-DDE, risulta inferiore a 0,33 in entrambi i campioni analizzati. Tale dato evidenzia come questo tributario non sia interessato da una contaminazione recente (tabella 7.5).

	Trota fario 1	Trota fario (2,3)
p,p'-DDT/p,p'-DDE	0,061	0,055

Tab 7.5 Rapporti isomerici calcolati per i pesci prelevati nel torrente Erno

Anche per questo tributario il confronto delle concentrazioni totali del DDT e suoi omologhi espresse in  $\text{ng g}^{-1}$  peso fresco, con lo Standard di Qualità Ambientale per il biota ha evidenziato livelli abbondantemente inferiori al limite legislativo per tutte le specie analizzate (figura 7.9).

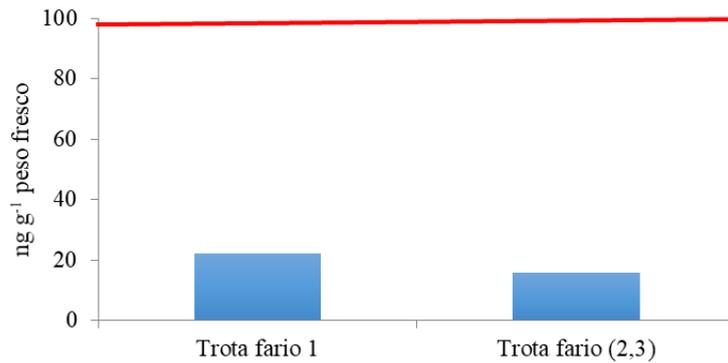


Fig 7.9 Concentrazione totale dei DDx per gli esemplari di trota prelevati nel torrente Erno. In rosso: standard di qualità ambientale per il biota (SQA<sub>biota</sub>) pari a  $100 \text{ ng g}^{-1}$  p.f.

Le concentrazioni totali di DDx misurati negli esemplari di trota fario di diverse classi di età sono risultati simili, con valori variabili a seconda della specie. In questo torrente le concentrazioni totali di DDx hanno presentato valori oscillanti tra 532 ng g<sup>-1</sup> lipidi e 734 ng g<sup>-1</sup> lipidi. I cavedani di 8-9 anni hanno presentato valori di DDx decisamente maggiori, pari a 1619 ng g<sup>-1</sup> lipidi, rispetto alle altre specie ittiche (Figura 7.10). Questa differenza è sicuramente ascrivibile alla maggiore età dei cavedani rispetto alle trote.

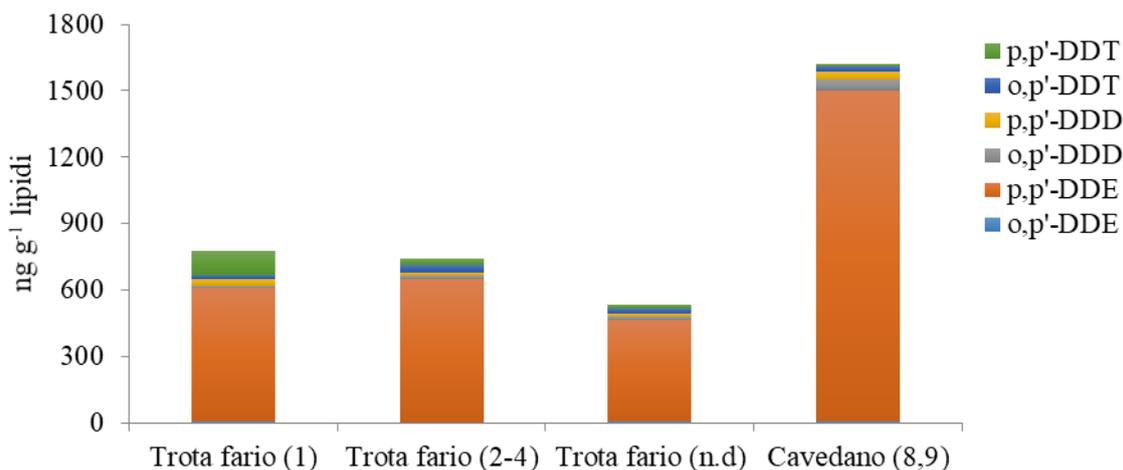


Fig 7.10 Concentrazione dei DDT totali misurata nelle specie ittiche prelevate nel torrente San Giovanni nel mese di maggio 2017, con i rispettivi valori isomerici.

L'impronta della contaminazione, riportata in figura 7.11, si è dimostrata estremamente omogenea nelle due specie e simile a quanto già osservato in altri tributari. Il confronto tra differenti classi di età per la trota fario ha, inoltre, evidenziato un profilo di contaminazione sovrapponibile come già evidenziato in altri tributari. Il composto parentale è risultato poco rappresentato, ad eccezione degli esemplari di trota fario di un anno, in cui i valori si sono attestati al 13,7%. Attualmente non abbiamo alcuna spiegazione plausibile per spiegare questa evidente anomalia, se non il sospetto che possano essere state introdotte da poco nel corpo idrico, facendo rilevare una contaminazione non rappresentativa del torrente stesso.

Il p,p'-DDE è risultato l'omologo maggiormente presente, con percentuali variabili tra il 77% nelle trote fario di 1 anno e 96% nei cavedani di età 8-9 anni. Il p,p'-DDD presenta valori che variano tra il 2% nei cavedani e il 3,6% nelle trote fario di 1 anno. I restanti omologhi o,p'-sostituiti mostrano percentuali trascurabili.

Il rapporto isomerico p,p'-DDT/p,p'-DDE, risulta inferiore a 0,33 in tutti i campioni analizzati. Si può, quindi, affermare che questo tributario non è interessato da una contaminazione recente (tabella 7.6).

	Trota fario (1)	Trota fario (2-4)	Trota fario (n.d)	Cavedano (8,9)
p,p'-DDT/p,p'-DDE	0,18	0,05	0,04	0,01

Tab 7.6 Rapporti isomerici calcolati per i pesci prelevati nel torrente San Giovanni

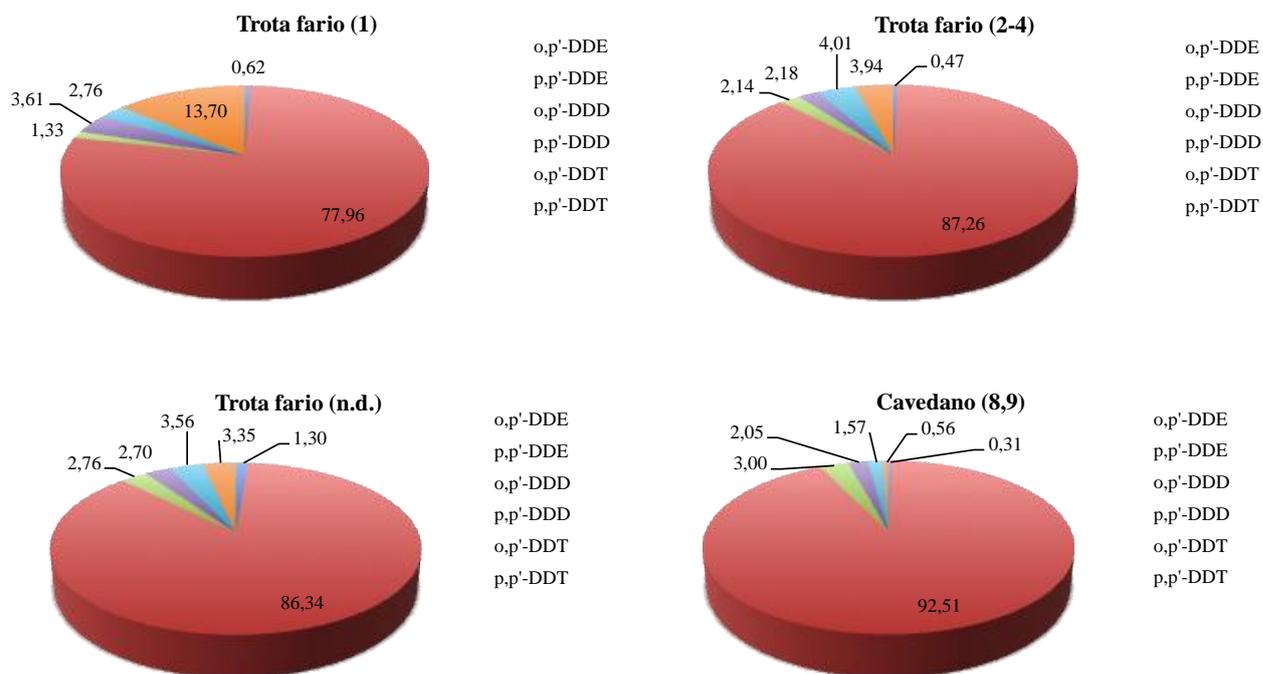


Figura 7.11 Percentuale media dei DDx misurati nelle specie prelevate nel torrente San Giovanni

Le concentrazioni totali del DDT e suoi omologhi espresse in  $\text{ng g}^{-1}$  peso fresco, sono state confrontate con lo Standard di Qualità Ambientale per il biota. I risultati mostrano livelli abbondantemente inferiori al limite legislativo per tutte le specie analizzate (figura 7.12).

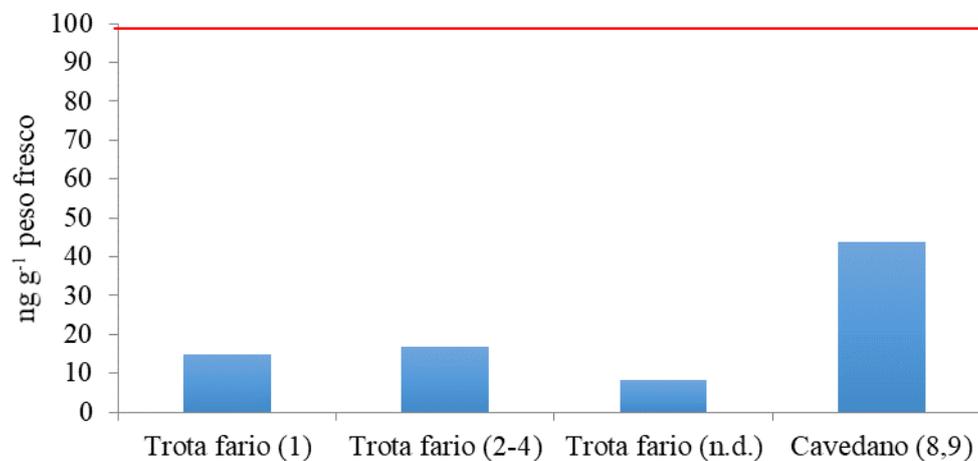


Fig 7.12 Concentrazione totale dei DDx per le specie prelevate nel torrente San Giovanni. In rosso: standard di qualità ambientale per il biota (SQA<sub>biota</sub>) pari a 100  $\text{ng g}^{-1}$  p.f.

## Fiume Toce

I risultati mostrano in modo evidente come vi sia una criticità legata alla contaminazione da DDT nel fiume Toce rispetto agli altri tributari. Le concentrazioni totali di DDT sono risultate, inoltre, estremamente variabili nelle diverse specie campionate, presentando valori che hanno oscillato da 3622 ng g<sup>-1</sup> lipidi nel Barbo, fino a 46254 ng g<sup>-1</sup> lipidi nel Vairone (figura 7.13).

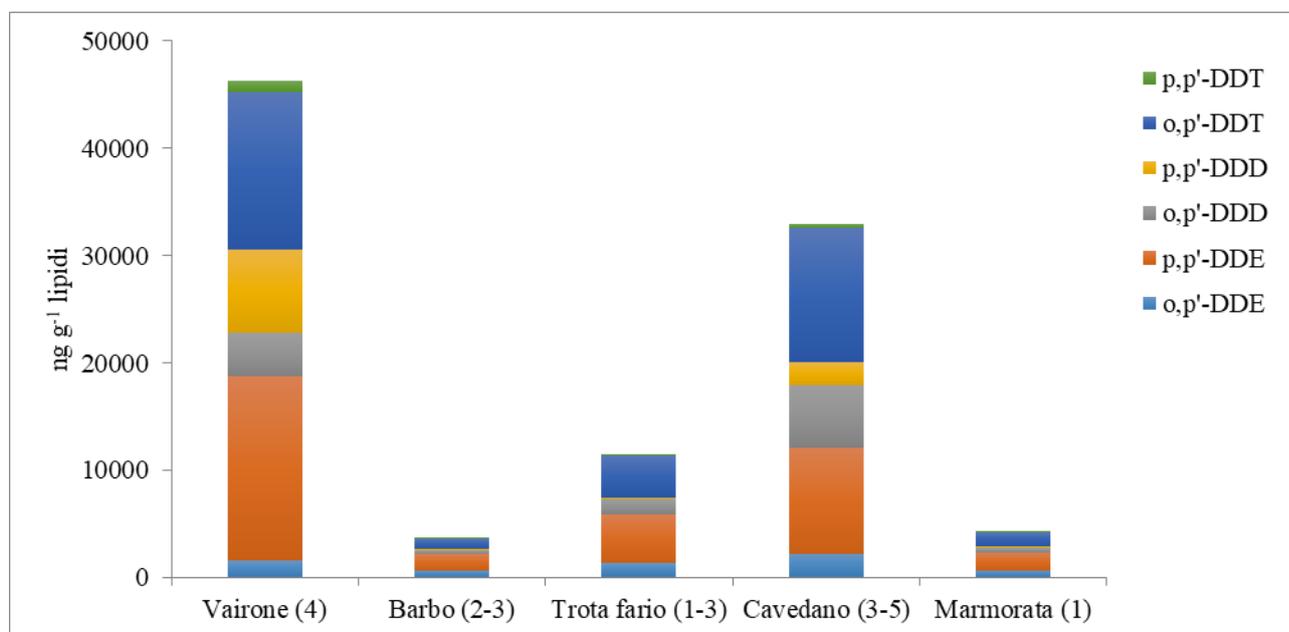


Fig 7.13 Concentrazione dei DDT totali misurata nelle specie ittiche prelevate nel fiume Toce nel mese di maggio 2017, con i rispettivi valori isomerici.

L'impronta della contaminazione, riportata in figura 7.14, si è dimostrata, invece, piuttosto omogenea per le diverse specie. Tuttavia le due specie maggiormente contaminate, il vairone e il cavedano, hanno presentato percentuali più elevate di p,p'-DDD (16,7 e 6,6% rispettivamente) rispetto alle altre specie, che hanno presentato percentuali molto basse, comprese tra 1,31% e 1,73%. In generale, il p,p'-DDE è risultato il congenere più abbondante, con percentuali variabili tra 30% nel cavedano e 41% nel barbo. Il composto parentale p,p'-DDT è risultato poco rappresentato, con valori che si attestano tra lo 0,5% nel barbo e 2,3% nel vairone. Al contrario, risulta estremamente interessante notare la presenza di o,p'-DDT in percentuali significative in tutte le specie. Ciò può essere dovuto agli eventi di magra che hanno caratterizzato il fiume Toce nel periodo antecedente al campionamento, con conseguente richiamo di acqua dalla falda acquifera, in cui effettivamente tale isomero risulta maggiormente presente rispetto all'isomero p,p'-DDT. Nel dettaglio, l'o,p'-DDE ha presentato valori rilevanti, che variano tra il 27% nel barbo e il 38% nel cavedano e sono state rilevate percentuali non trascurabili anche di o,p'-DDD, che variano da 8,9% nel vairone fino a 18% nel cavedano.

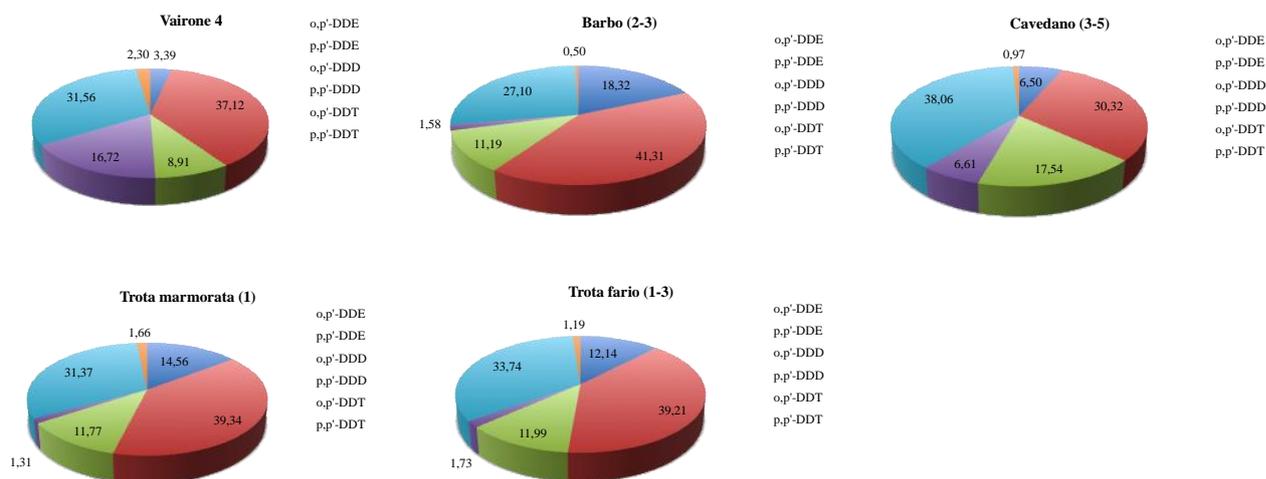


Fig 7.14 Percentuale media dei DDx misurati nelle specie prelevate nel fiume Toce

Il rapporto isomerico p,p'-DDT/p,p'-DDE, risulta inferiore a 0,33 in tutti i campioni analizzati, indicando quindi che la contaminazione a carico di p,p'-DDT non è recente (tabella 7.7).

	Vairone (4)	Barbo (2-3)	Trota fario (1-3)	Cavedano (3-5)	Trota marmorata (1)
p,p'-DDT/p,p'-DDE	0,06	0,01	0,03	0,03	0,04

Tab 7.7 Rapporti isomerici calcolati per i pesci prelevati nel fiume Toce

Le concentrazioni totali del DDT e suoi omologhi espresse in ng g<sup>-1</sup> peso fresco, sono state confrontate con lo Standard di Qualità Ambientale per il biota. I risultati mostrano il superamento di tale limite per il vairone, la trota fario e il cavedano, mentre le altre due specie presentano livelli molto prossimi allo Standard di Qualità, anche se inferiori (figura 7.15).

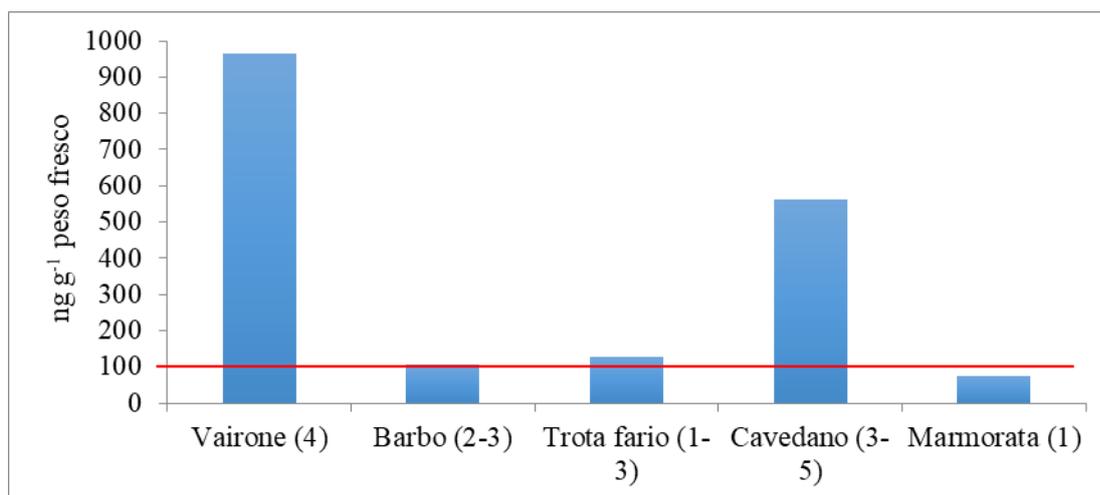


Fig 7.15 Concentrazione totale dei DDx per le specie prelevate nel fiume Toce. In rosso: standard di qualità ambientale per il biota (SQA<sub>biota</sub>) pari a 100 ng g<sup>-1</sup> p.f.

## Torrente Vevera

In questo torrente le concentrazioni totali di DDx hanno presentato valori pari a 428 ng g<sup>-1</sup> lipidi nei cavedani e 646 ng g<sup>-1</sup> lipidi nelle trote fario (Figura 7.16).

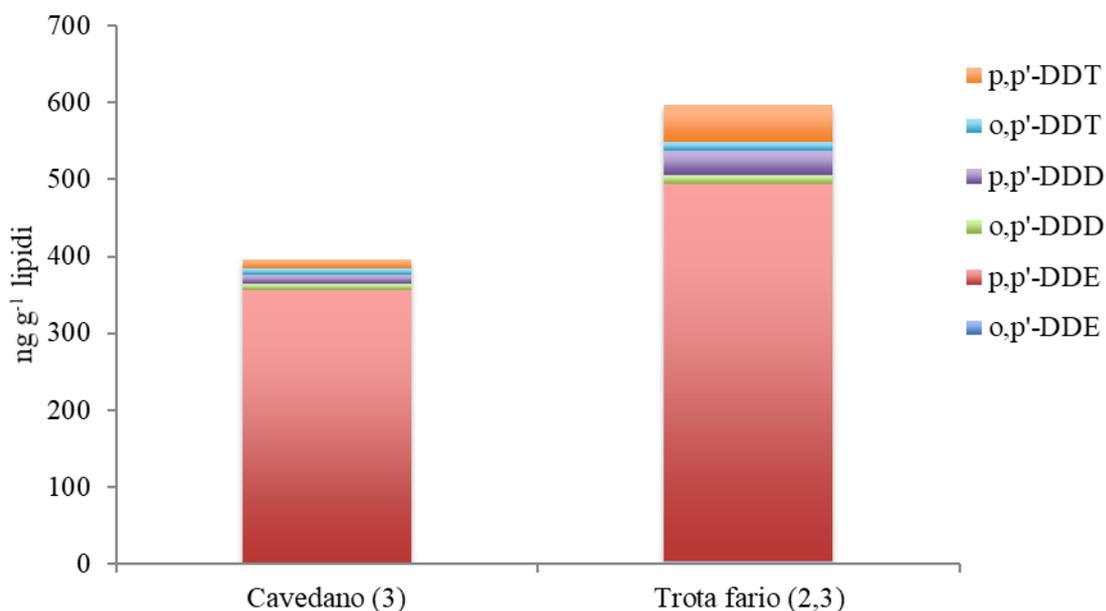


Fig 7.16 Concentrazione dei DDT totali misurata nelle specie ittiche prelevate nel torrente Vevera nel mese di maggio 2017, con i rispettivi valori isomerici.

L'impronta della contaminazione, riportata in figura 7.17, ha inoltre evidenziato un profilo di contaminazione estremamente omogeneo tra le due diverse specie. Come già osservato per altri tributari, il p,p'-DDE è risultato l'omologo maggiormente presente, con percentuali pari a 90% nei cavedani e 82% nelle trote. Il p,p'-DDD presenta valori pari a 2,7% nei cavedani e 5,2% nelle trote. Il composto parentale è risultato poco rappresentato, con valori pari al 2,8% nei cavedani e 7,9% nelle trote, confermando l'assenza di input recenti di contaminazione anche per questo tributario. I restanti omologhi o,p'-sostituiti mostrano percentuali trascurabili.

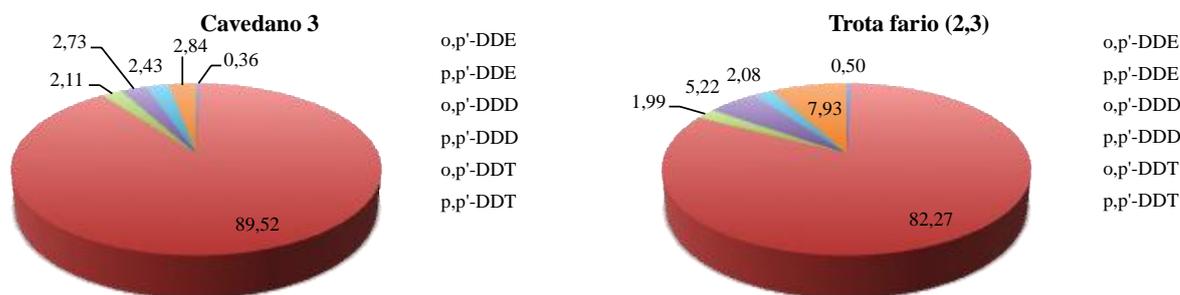


Fig 7.17 Percentuale media dei DDx misurati nelle specie prelevate nel torrente Vevera

Il rapporto isomerico p,p'-DDT/p,p'-DDE, risulta inferiore a 0,33 in entrambi i campioni analizzati. Tale dato evidenzia come questo tributario non sia interessato da una contaminazione recente (tabella 7.8).

	Cavedano 3	Trota fario (2,3)
p,p' -DDT/p,p' -DDE	0,032	0,096

Tab 7.8 Rapporti isomerici calcolati per i pesci prelevati nel torrente Vevera

Anche per questo tributario il confronto delle concentrazioni totali del DDT e suoi omologhi espresse in  $\text{ng g}^{-1}$  peso fresco, con lo Standard di Qualità Ambientale ha evidenziato livelli abbondantemente inferiori al limite legislativo per le due specie analizzate (figura 7.18).

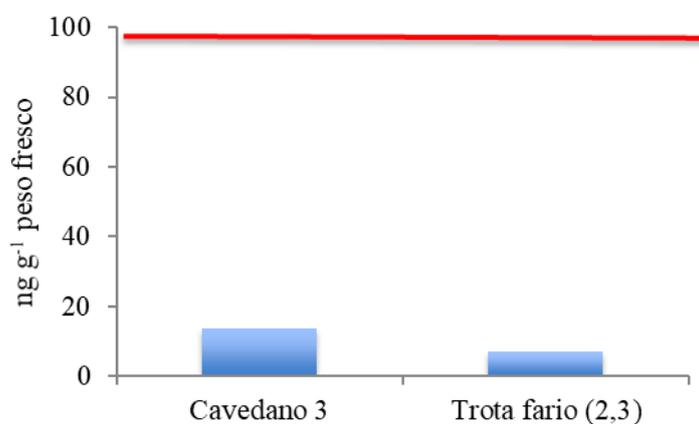


Fig 7.18 Concentrazione totale dei DDx per le specie prelevate nel torrente Vevera. In rosso: standard di qualità ambientale per il biota ( $\text{SQA}_{\text{biota}}$ ) pari a  $100 \text{ ng g}^{-1}$  p.f.

## Contaminazione da PCB

### Torrente Bardello

I risultati relativi alle specie prelevate nel Torrente Bardello non evidenziano una contaminazione rilevante a carico del PCB. In questo torrente le concentrazioni totali di PCB hanno presentato valori variabili da 1100 ng g<sup>-1</sup> lipidi nei gobioni a 3130 ng g<sup>-1</sup> lipidi nei cavedani (Figura 7.19).

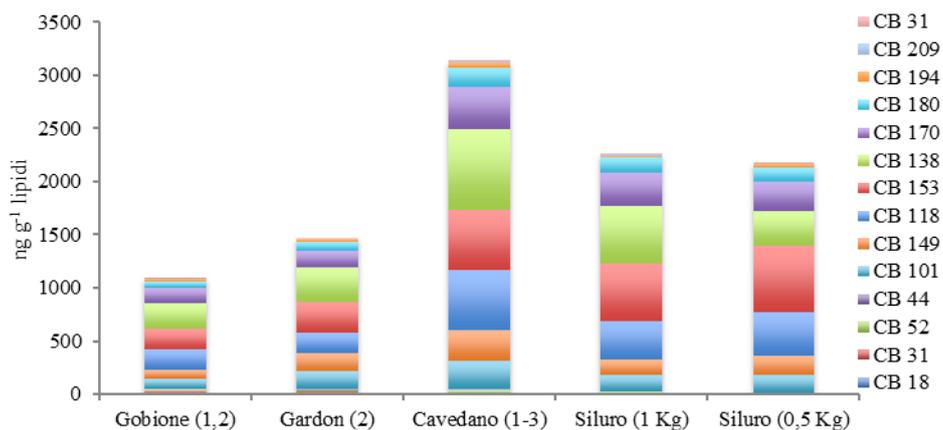


Fig 7.19 Concentrazione dei PCB totali misurata nelle specie ittiche prelevate nel torrente Bardello, con i relativi rapporti tra congeneri.

Il pattern di contaminazione è risultato omogeneo nelle diverse specie e i congeneri più rappresentati sono il CB-153, il CB-118 e il CB-138. I composti esa-clorurati sono stati i più abbondanti, con percentuali variabili tra 64% nei gobioni e 71% nei siluri di entrambe le dimensioni. Anche gli epta- e penta-clorurati hanno presentato percentuali non trascurabili intorno al 20% e 9% rispettivamente. I tri- e tetra-clorurati, così come gli otto-clorurati sono stati, invece, rilevati a livelli trascurabili in tutti i campioni analizzati (Figura 7.20).



Fig 7.20 Percentuale media dei diversi congeneri di PCB misurati nelle diverse specie prelevate nel torrente Bardello

Le concentrazioni di PCB espresse in  $\text{ng g}^{-1}$  p.f. sono state confrontate con il rispettivo  $\text{SQA}_{\text{biota}}$ . Per i PCB la normativa italiana (D.L. 172/2015), riprendendo il Regolamento UE 1259/2011, prevede che la somma delle concentrazioni dei PCB-28, 52, 101, 138, 153 e 180, ritenuti i PCB indicatori, non superi i  $125 \text{ ng g}^{-1}$  p.f. Come mostrato in figura 7.21 questa classe di contaminanti risulta abbondantemente sotto tale soglia.

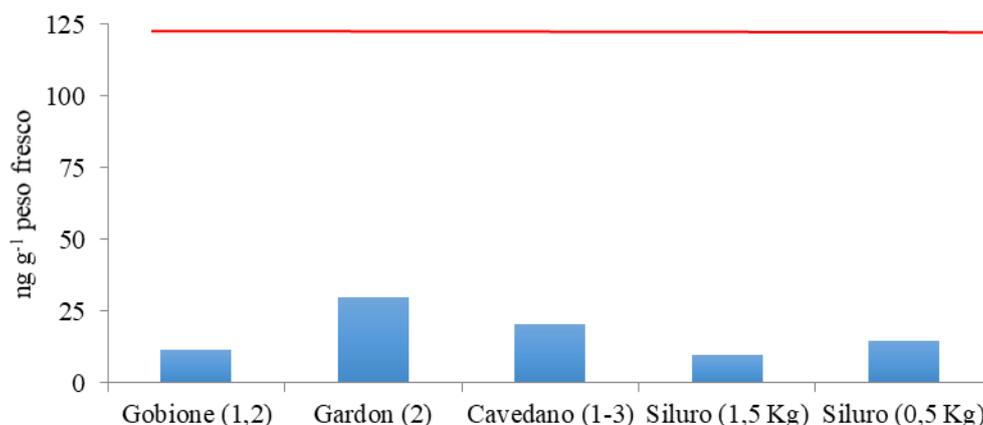


Fig 7.21 Concentrazione totale dei PCB indicatori per le specie prelevate nel torrente Bardello. In rosso: standard di qualità ambientale per il biota ( $\text{SQA}_{\text{biota}}$ ) pari a  $125 \text{ ng g}^{-1}$  p.f.

### Torrente Boesio

Le concentrazioni totali di PCB hanno presentato valori variabili da circa  $1200 \text{ ng g}^{-1}$  lipidi nei cavedani di entrambe le classi di età a  $3348 \text{ ng g}^{-1}$  lipidi nei barbi con età compresa tra 6 e 9 anni (Figura 7.22), paragonabili a quelle rilevate nel torrente Bardello.

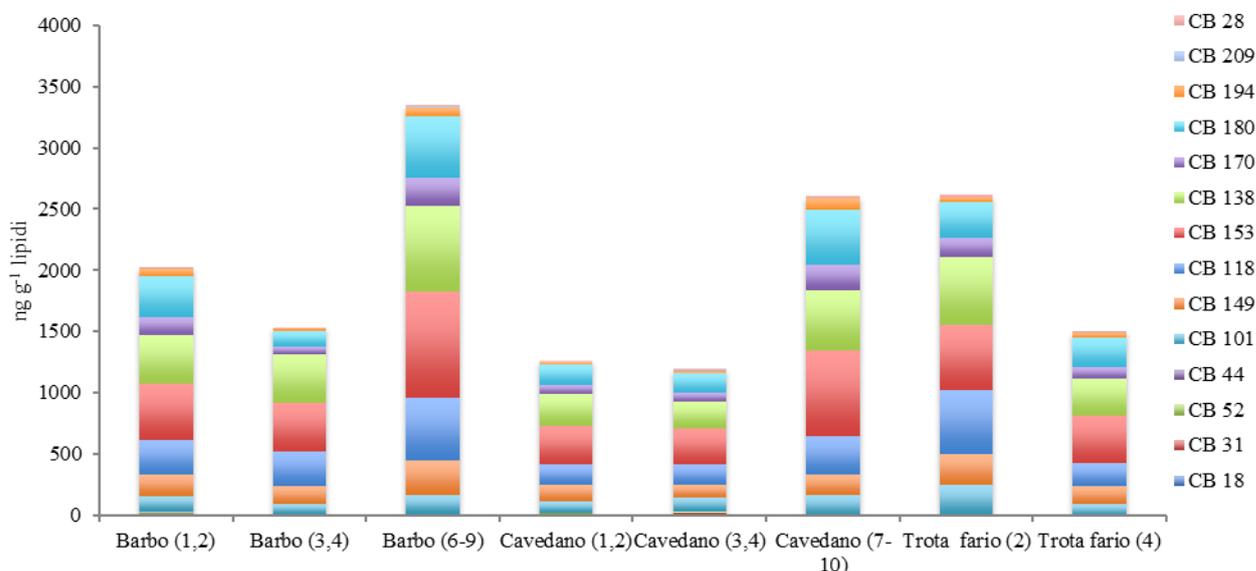


Fig 7.22 Concentrazione dei PCB totali misurata nelle specie ittiche prelevate nel torrente Boesio, con i relativi rapporti tra congeneri.

Il pattern di contaminazione è risultato abbastanza omogeneo nelle diverse specie e classi di età, pur con alcune variazioni. I congeneri più rappresentati sono il CB-153 e il CB-118, seguiti dal CB-101 e il CB-138. I composti esa-clorurati sono stati i più abbondanti, con percentuali variabili tra 65 % nei barbi di 1-2 anni e nei cavedani di 3,4 anni al 70 % circa nei cavedani di 1,2 anni e nelle trote fario di 2 anni. Da queste percentuali si discosta leggermente il barbo con età compresa tra 2,4 anni in cui la percentuale si attesta a 80%. Gli epta-clorurati hanno presentato percentuali variabili tra il 12,3% nei barbi di 3,4 anni fino al 25% nei

cavedani di 7-10 anni. Per quanto concerne invece i CB penta-clorurati le percentuali sono variate dal 4,6% nei barbi di età compresa tra 6-9 anni al 9,4% nelle trote fario da 2 anni. I tri- e tetra-clorurati rilevati a livelli trascurabili in tutti i campioni analizzati, così come gli otto-clorurati ad eccezione dei cavedani di 7-10 anni, per cui le percentuali si sono attestate a 4,29% (Figura 23). Tali differenze suggeriscono un potenziale uptake attraverso la dieta di PCB con diversi livelli di clorurazione sia nelle diverse specie, che per le diverse taglie, sebbene non sia possibile evidenziare chiaramente un trend legato alla classe di età.

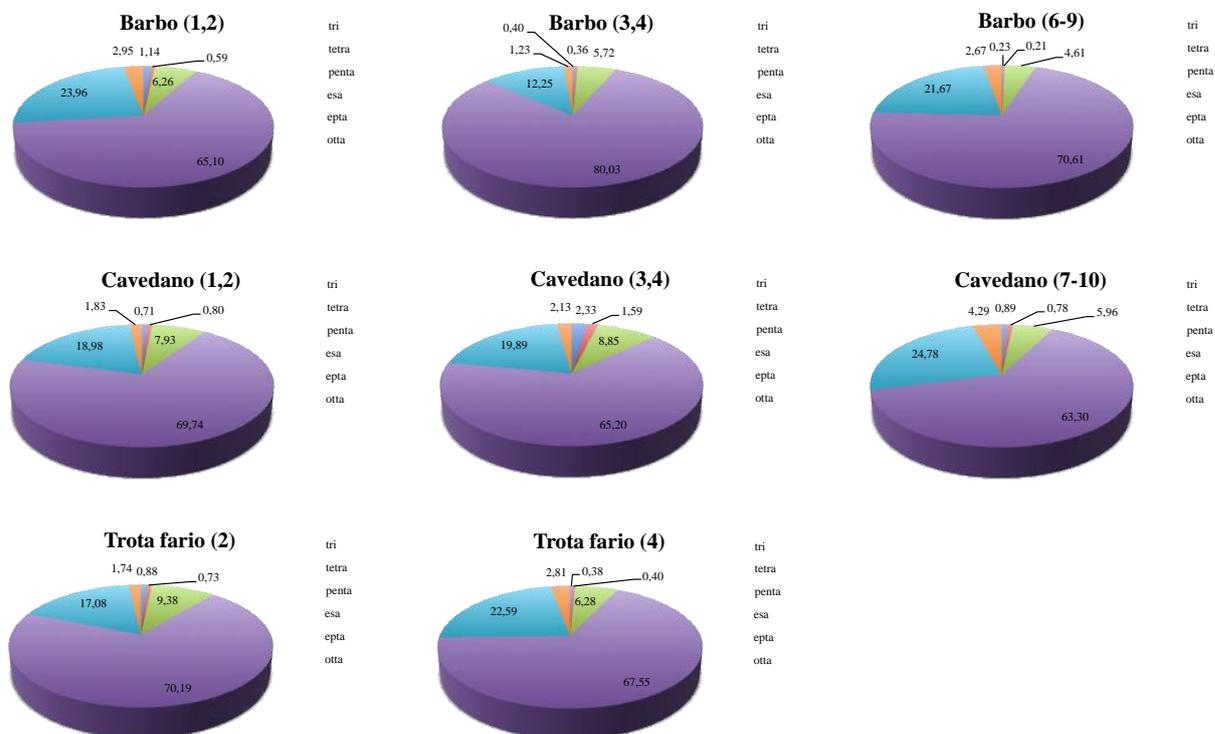


Fig 7.23 Percentuale media dei diversi congeneri di PCB misurati nelle diverse specie prelevate nel torrente Boesio

Le concentrazioni di PCB espresse in  $\text{ng g}^{-1}$  p.f., confrontate con il rispettivo  $\text{SQA}_{\text{biota}}$  mostrano anche per questo tributario livelli abbondantemente sotto la soglia (figura 7.24).

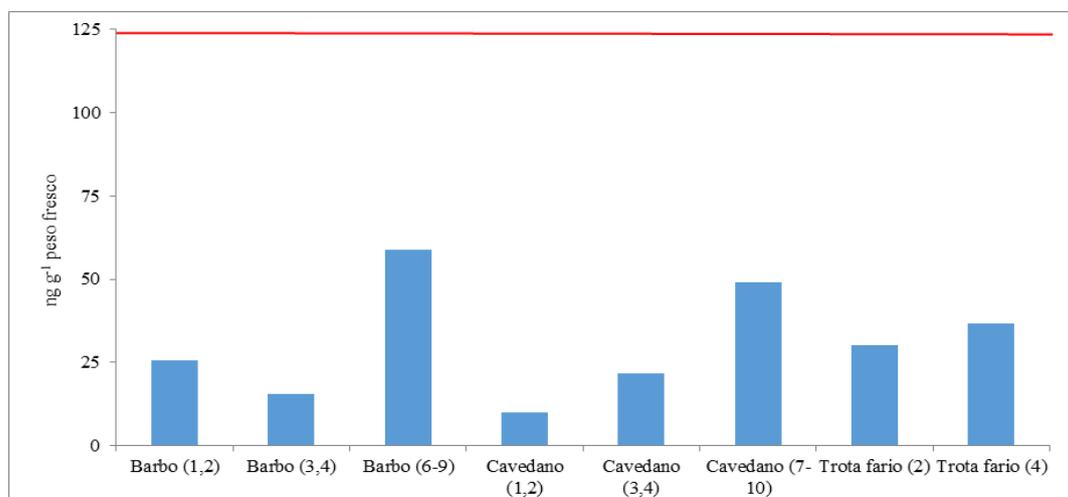


Fig 7.24 Concentrazione totale dei PCB indicatori per le specie prelevate nel torrente Boesio. In rosso: standard di qualità ambientale per il biota ( $\text{SQA}_{\text{biota}}$ ) pari a  $125 \text{ ng g}^{-1}$  p.f.

## Torrente Erno

I risultati relativi alle trote fario prelevate nel Torrente Erno mostrano bassi livelli di PCB, inferiori rispetto agli altri tributari, con concentrazioni pari a  $581 \text{ ng g}^{-1}$  lipidi nelle trote di 1 anno e pari a  $604 \text{ ng g}^{-1}$  lipidi in quelle di 2,3 anni (Figura 7.25).

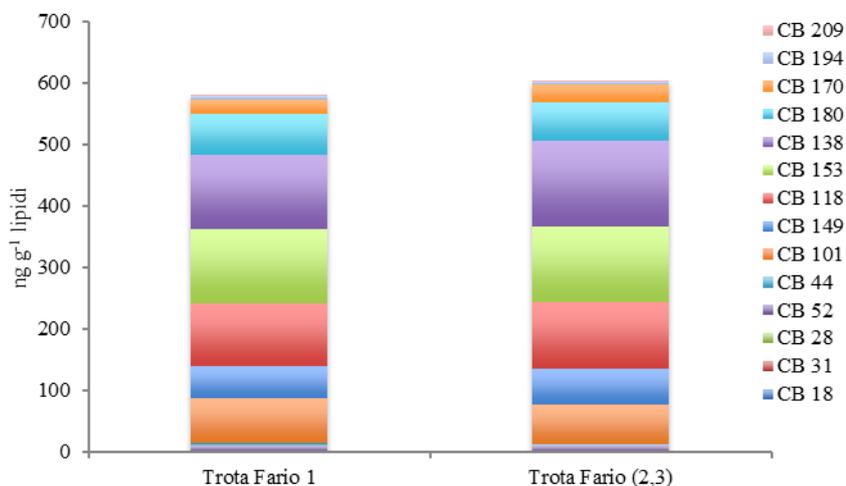


Fig 7.25 Concentrazione dei PCB totali misurata nelle specie ittiche prelevate nel torrente Erno, con i relativi rapporti tra congeneri.

Il pattern di contaminazione è risultato sovrapponibile per le diverse taglie e i congeneri più rappresentati sono il CB-153, il CB-118 e il CB-138. I composti esa-clorurati sono stati i più abbondanti, con percentuali pari a 68% nelle trote di 1 anno e 71% in quelle di 2,3 anni. Anche gli epta- e penta-clorurati hanno presentato percentuali non trascurabili intorno al 15% e 10% rispettivamente. I tri- e tetra-clorurati, così come gli otto-clorurati sono stati, invece, rilevati a livelli trascurabili in entrambi i campioni analizzati (Figura 7.26).

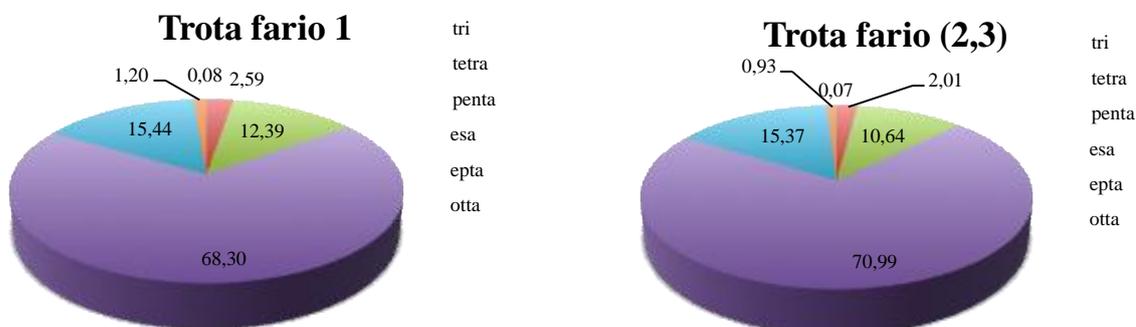


Fig 7.26 Percentuale media dei diversi congeneri di PCB misurati nelle trote fario prelevate nel torrente Erno

Le concentrazioni di PCB espresse in  $\text{ng g}^{-1}$  p.f., confrontate con il rispettivo  $\text{SQA}_{\text{biota}}$  mostrano anche per questo tributario livelli abbondantemente sotto la soglia (figura 7.27).

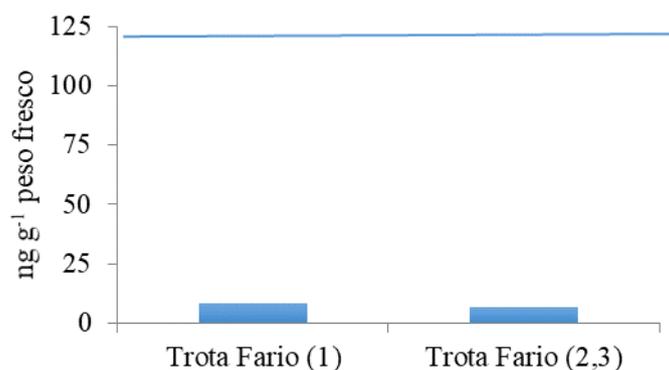


Fig 7.27 Concentrazione totale dei PCB indicatori per le trote fario prelevate nel torrente Erno. In rosso: standard di qualità ambientale per il biota ( $SQA_{biota}$ ) pari a  $125 \text{ ng g}^{-1} \text{ p.f.}$

### Torrente San Giovanni

I risultati relativi alle specie prelevate presso il Torrente San Giovanni mostrano livelli di PCB per variabili da  $762 \text{ ng g}^{-1}$  lipidi nelle trote di età non definita fino a  $2703 \text{ ng g}^{-1}$  lipidi nei cavedani di 8,9 anni (Figura 7.28). Tali valori risultano in media inferiori rispetto ai tributari Bardello e Boesio.

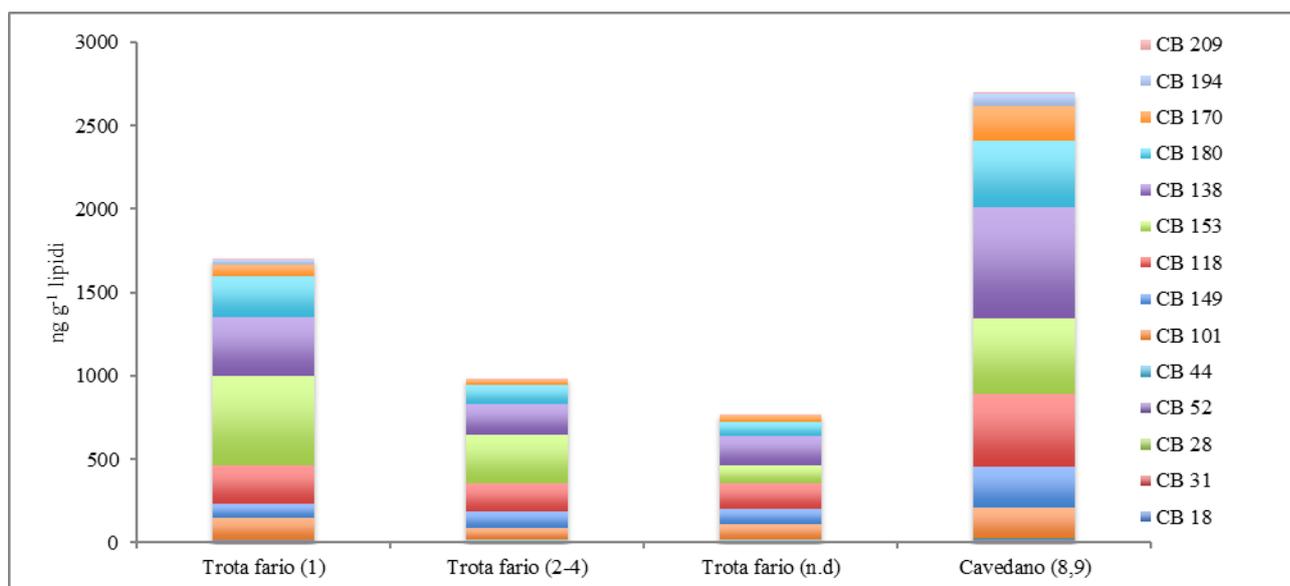


Fig 7.28 Concentrazione dei PCB totali misurata nelle specie ittiche prelevate nel torrente San Giovanni, con i relativi rapporti tra congeneri.

Il pattern di contaminazione è risultato abbastanza omogeneo per le diverse specie. In generale il congener più rappresentato è risultato il CB-138, e in misura inferiore il CB-118, il CB-153 e il 180. Tuttavia per le trote fario di 2-4 anni e in quelle di età non determinata si sono riscontrate differenze minori nelle percentuali relative dei diversi congeneri analizzati. I composti esa-clorurati sono stati i più abbondanti, con percentuali variabili da 66% nei cavedani a 76% nella trota di età non determinata. Gli epta-clorurati hanno presentato percentuali non trascurabili variabili tra il 14,6% nella trota e 22,4% nel cavedano, mentre i penta-clorurati si sono attestati su percentuali pari a circa 7% eccetto la trota fario di 1 anno per cui è stata rilevata una percentuale di 13%. I tri- e tetra-clorurati, così come gli otto-clorurati sono stati, invece, rilevati a livelli trascurabili in entrambi i campioni analizzati (Figura 29).

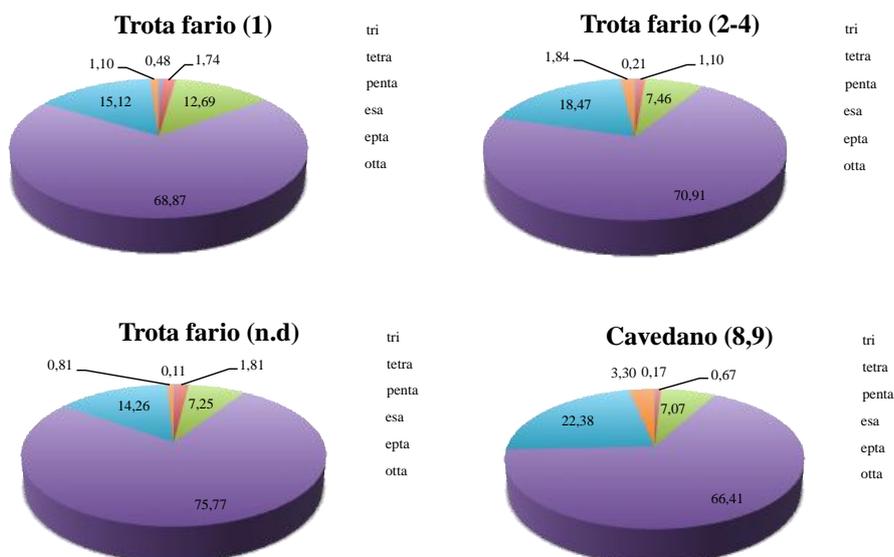


Fig 7.29 Percentuale media dei diversi congeneri di PCB misurati nelle diverse specie prelevate nel torrente San Giovanni

Le concentrazioni di PCB espresse in  $\text{ng g}^{-1}$  p.f., confrontate con il rispettivo  $\text{SQA}_{\text{biota}}$  mostrano anche per questo tributario livelli sotto la soglia (figura 7.30).

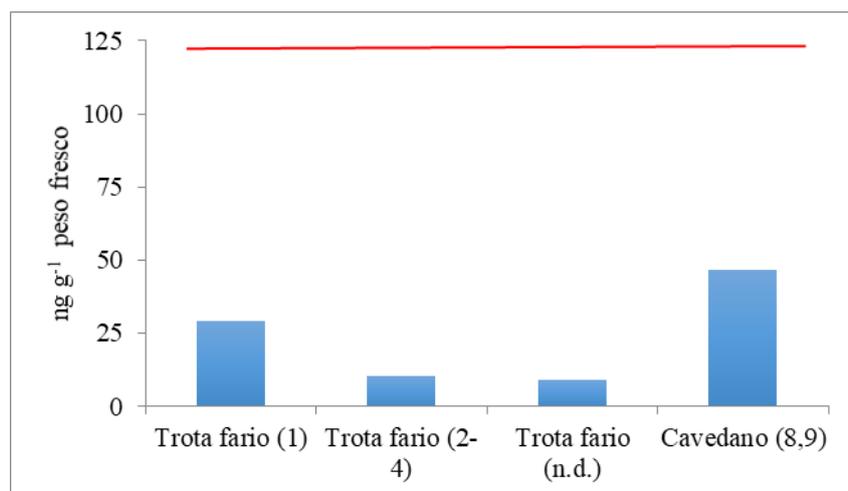


Fig 7.30 Concentrazione totale dei PCB indicatori per le specie prelevate nel torrente San Giovanni. In rosso: standard di qualità ambientale per il biota ( $\text{SQA}_{\text{biota}}$ ) pari a  $125 \text{ ng g}^{-1}$  p.f.

## Torrente Toce

I risultati relativi alle specie prelevate presso il Torrente Toce mostrano livelli di PCB per variabili da 971 ng g<sup>-1</sup> lipidi nelle trote marmorate fino a 1894 ng g<sup>-1</sup> lipidi nei cavedani di 3-5 anni, in linea con quanto rilevato negli altri tributari (Figura 7.31).

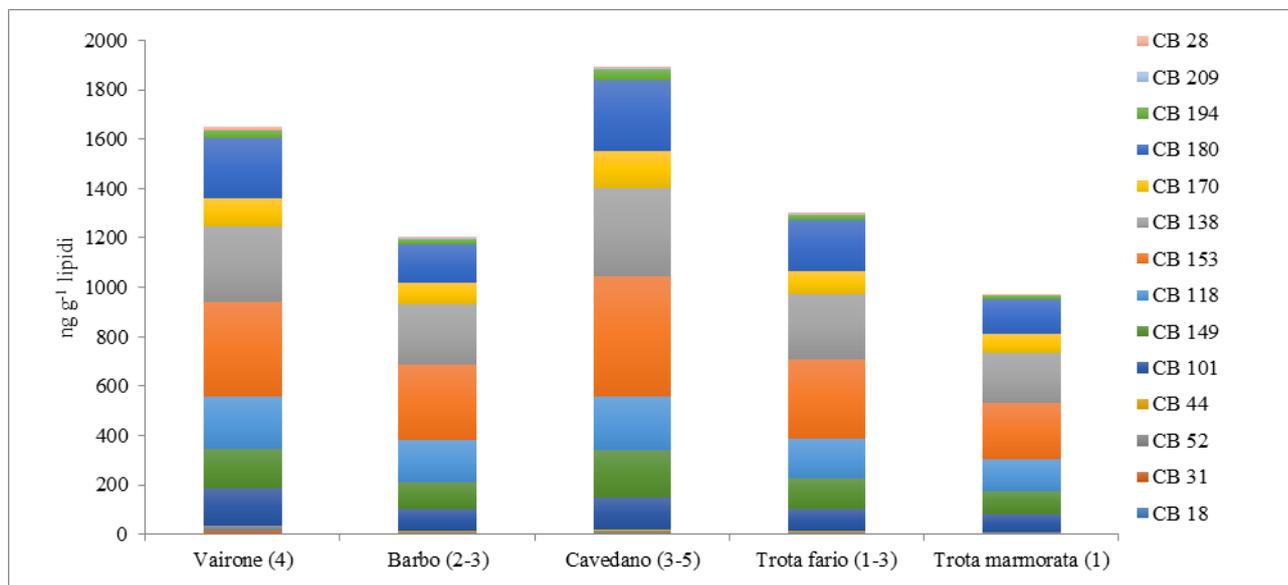


Fig 7.31 Concentrazione dei PCB totali misurata nelle specie ittiche prelevate nel torrente Toce, con i relativi rapporti tra congeneri.

Il pattern di contaminazione è risultato estremamente omogeneo per le diverse specie e i congeneri più rappresentati sono il CB-153, il CB-138 e il CB-180. I composti esa-clorurati sono stati i più abbondanti, con percentuali variabili tra 64% e 69%. Anche gli epta- e penta-clorurati hanno presentato percentuali non trascurabili intorno al 20% e 7% rispettivamente. I tri- e tetra-clorurati, così come gli otto-clorurati sono stati, invece, rilevati a livelli trascurabili in entrambi i campioni analizzati (Figura 7.32).

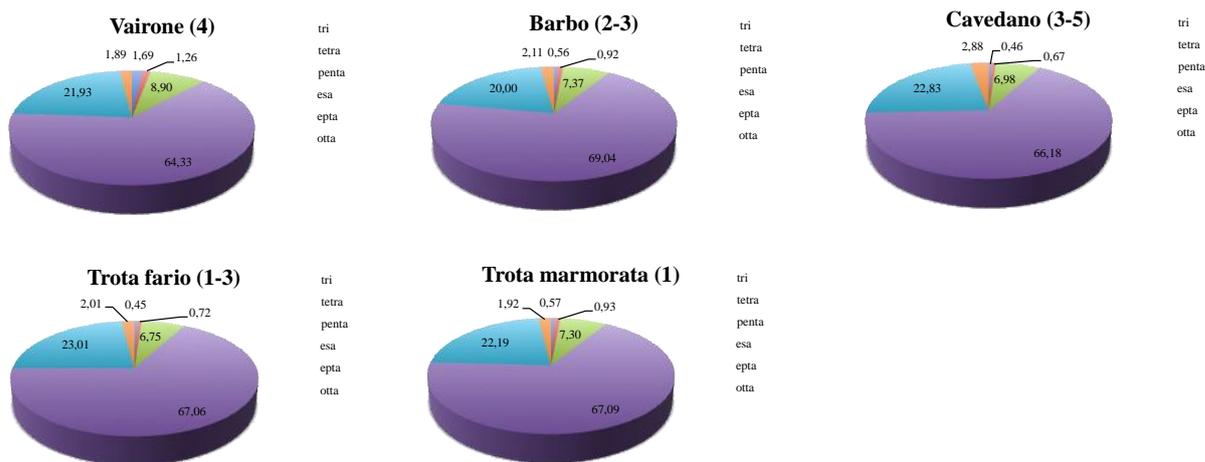


Fig 7.32 Percentuale media dei diversi congeneri di PCB misurati nelle diverse specie prelevate nel torrente Toce

Le concentrazioni di PCB espresse in  $\text{ng g}^{-1}$  p.f., confrontate con il rispettivo  $\text{SQA}_{\text{biota}}$  mostrano anche per questo tributario livelli sotto tale soglia (figura 7.33).

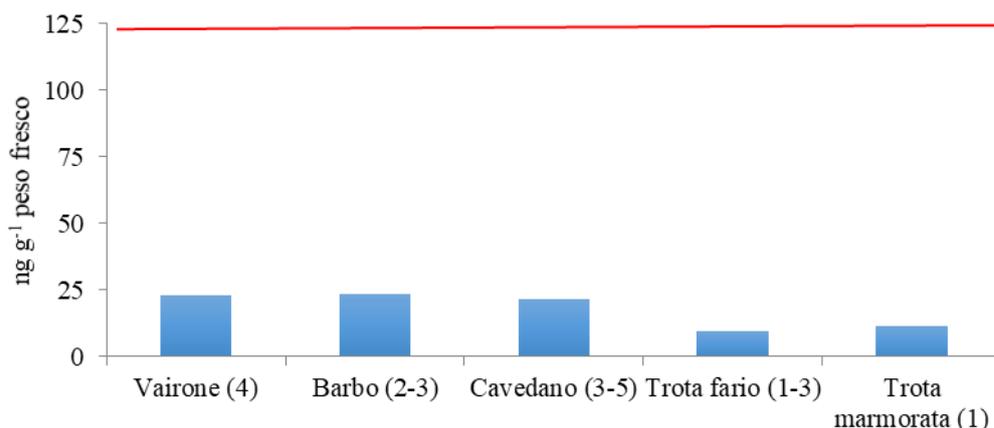


Fig 33 Concentrazione totale dei PCB indicatori per le specie prelevate nel torrente Toce. In rosso: standard di qualità ambientale per il biota ( $\text{SQA}_{\text{biota}}$ ) pari a  $125 \text{ ng g}^{-1}$  p.f.

### Torrente Vevera

I risultati relativi alle due specie prelevate nel Torrente Vevera mostrano livelli di PBC comparabili ai tributari Boesio e Bardello, con concentrazioni pari  $1760 \text{ ng g}^{-1}$  lipidi nel cavedano e  $2953 \text{ ng g}^{-1}$  lipidi nella trota (Figura 7.34).

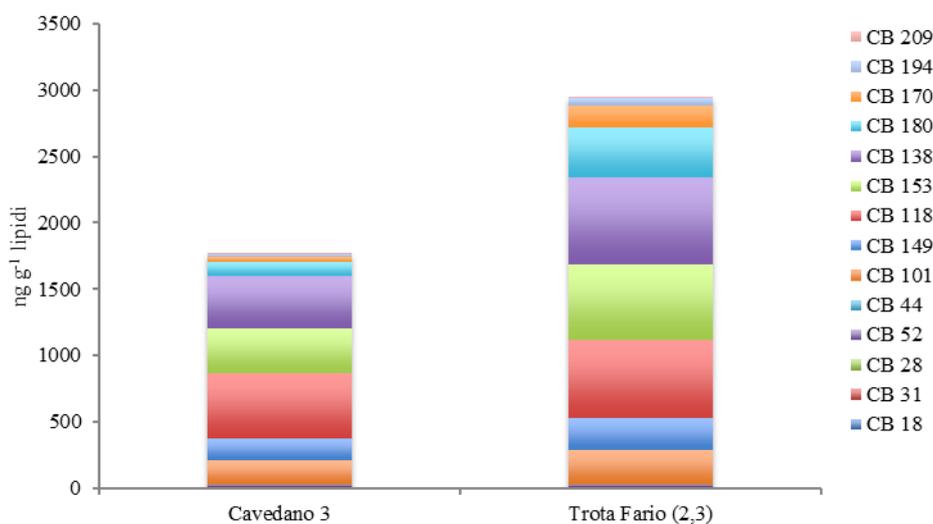


Fig 7.34 Concentrazione dei PCB totali misurata nelle due specie ittiche prelevate nel torrente Vevera, con i relativi rapporti tra congeneri.

Il pattern di contaminazione è risultato abbastanza omogeneo per le due specie e i congeneri più rappresentati sono il CB-118, il CB-138 e CB-153. I composti esa-clorurati sono stati i più abbondanti, con percentuali pari a 79% nei cavedani e 70% nelle trote fario. Per gli epta-clorurati sono state misurate percentuali variabili pari a 8,4% nel cavedano e 18,4% nella trota fario. Tale differenza è probabilmente ascrivibile ad un input diverso legato alla diversa dieta delle due specie. I penta-clorurati hanno presentato percentuali simili pari al 11% e 8,74% nei cavedani e nelle trote fario, rispettivamente. I tri- e tetra-clorurati, così come gli otto-clorurati sono stati, invece, rilevati a livelli trascurabili in entrambe le specie analizzate (Figura 7.35).

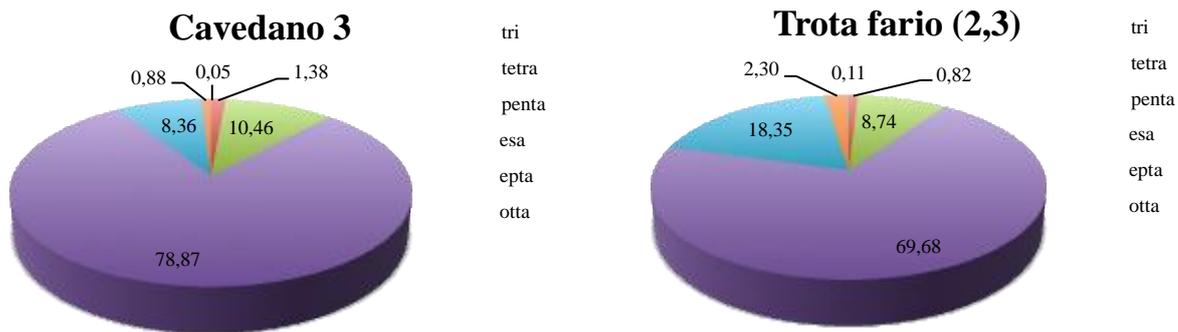


Fig 7.35 Percentuale media dei diversi congeneri di PCB misurati nelle due specie prelevate nel torrente Vevera

Le concentrazioni di PCB espresse in  $\text{ng g}^{-1}$  p.f., confrontate con il rispettivo  $\text{SQA}_{\text{biota}}$  mostrano anche per questo tributario livelli abbondantemente sotto tale soglia (figura 7.36).

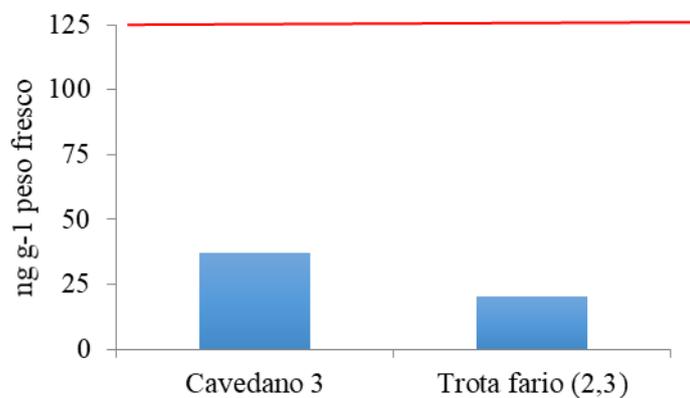


Fig 7.36 Concentrazione totale dei PCB indicatori per le due specie prelevate nel torrente Vevera. In rosso: standard di qualità ambientale per il biota ( $\text{SQA}_{\text{biota}}$ ) pari a  $125 \text{ ng g}^{-1}$  p.f.

## Contaminazione da PBDE

### Torrente Bardello

I risultati relativi alle specie prelevate nel Torrente Bardello mostrano livelli di PBDE variabili da concentrazioni pari 367 ng g<sup>-1</sup> lipidi nel gardon a 787 ng g<sup>-1</sup> lipidi nei cavedani (Figura 7.37).

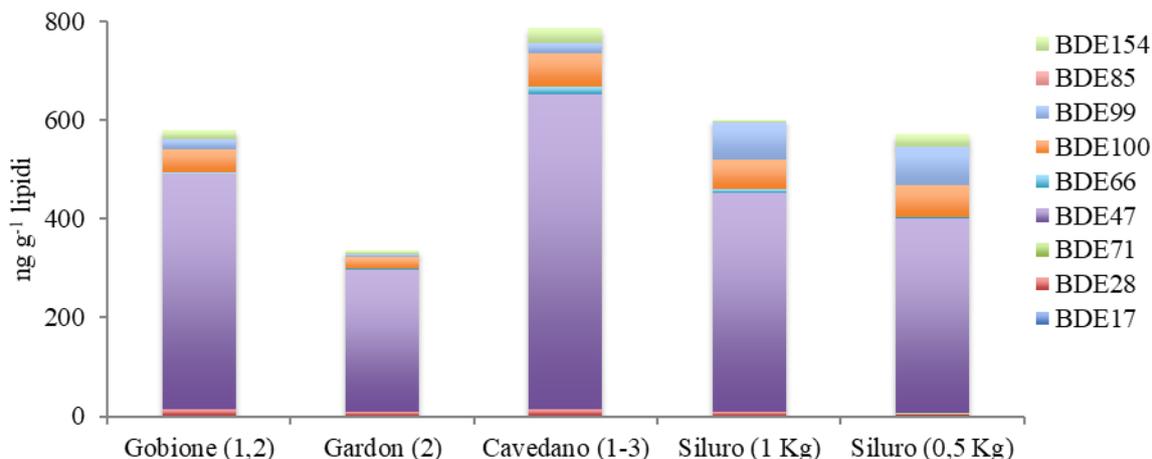


Fig 7.37 Concentrazione dei PBDE totali misurata nelle specie prelevate nel F. Bardello con relativi congeneri

Il pattern di contaminazione risulta abbastanza omogeneo in tutte le specie e simile a quello rilevato nelle specie ittiche prelevate direttamente nel L. Maggiore (Figura 7.38). È opportuno sottolineare che non è stato possibile analizzare il BDE 209, in quanto occorrono metodologie analitiche e tecniche di cui non disponiamo. Il congenero più rappresentativo tra quelli misurati è il BDE 47, con una percentuale variabile da circa il 70% nei siluri di entrambe le taglie a oltre 80% nelle altre specie, cui segue il BDE 100, con percentuali che oscillano dall'8% all'11%. Nei siluri è stata rilevata una percentuale non trascurabile anche di BDE 99, pari al 12-13% nelle due classi, rispettivamente, forse dovuta al diverso tipo di alimentazione. Valori infinitesimali sono stati rilevati, invece, per i congeneri BDE 17, 28, 71, 66 e 154. Infine, i congeneri BDE 85, 153, 138, 183 e 190 sono risultati sotto la soglia di rilevabilità in tutte le specie.

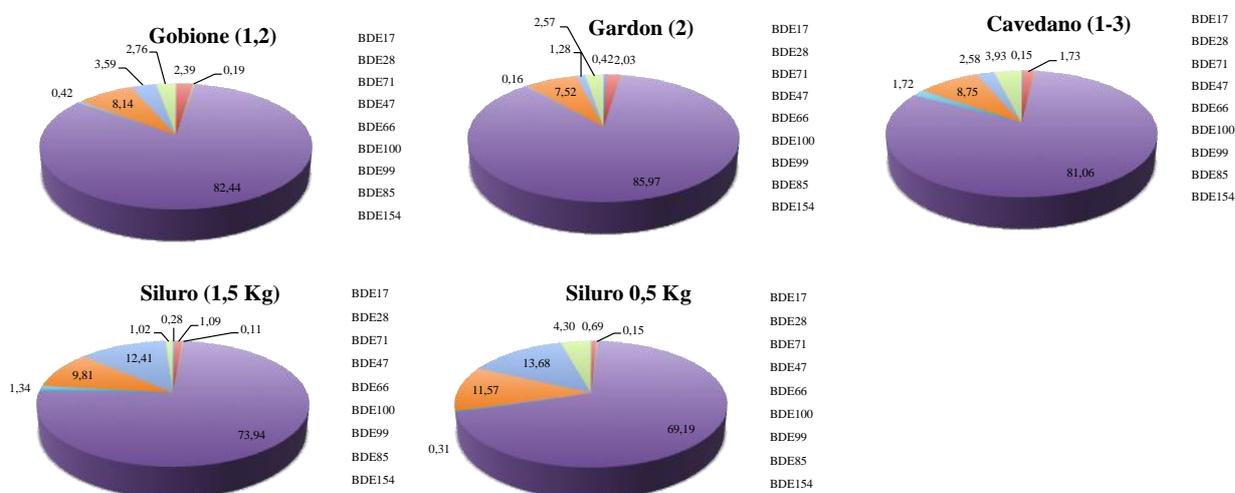


Fig 7.38 Percentuale media dei diversi congeneri di PBDE misurati nelle specie prelevate nel torrente Bardello

Per i PBDE, la legge prevede che nel biota di un corpo idrico in buona qualità, la somma dei BDE-28, 47, 99, 100, 153, 154 nel biota non superi il valore di  $8,5 \text{ pg g}^{-1} \text{ p.f.}$ , che è diversi ordini di grandezza inferiore rispetto agli SQA definiti per le altre classi di contaminanti. La figura 7.39 mostra come le concentrazioni rilevate nel Bardello siano tre ordini di grandezza al di sopra di tale valore, indicando una concentrazione non conforme per tali contaminanti. Anche in questo caso si ricorda che gli SQA non rappresentano di per sé soglie di allarme, ma valori soglia per delineare lo stato di qualità del corpo idrico sulla base del livello di contaminazione della componente biotica.

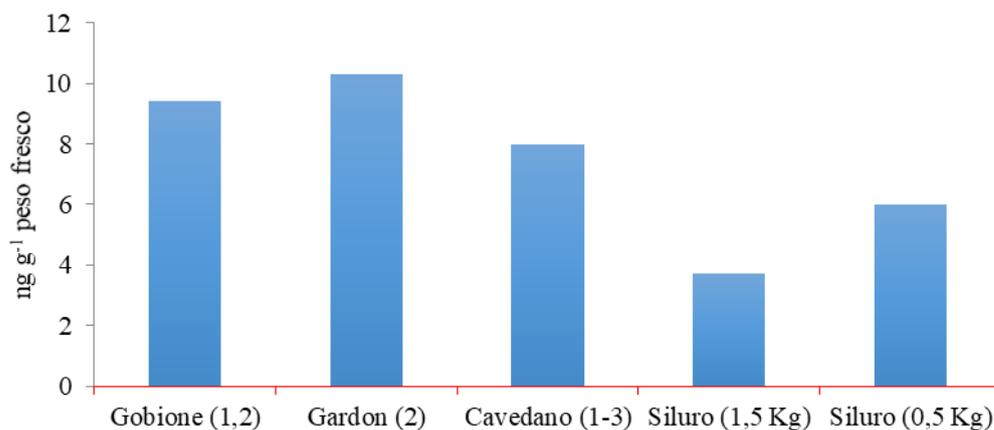


Fig 7.39 Concentrazione totale dei PBDE per le specie prelevate nel torrente Bardello. In rosso: standard di qualità ambientale per il biota ( $SQA_{\text{biota}}$ ) pari a  $8,5 \text{ pg g}^{-1} \text{ p.f.}$

I risultati relativi alle specie prelevate nel Torrente Boesio mostrano livelli di PBDE variabili tra le diverse specie e anche in relazione alla classe di età (Figura 7.40). Nello specifico, nel barbo si è osservato un incremento dei livelli di PBDE all'aumentare dell'età, con concentrazioni pari a 409 ng g<sup>-1</sup> lipidi negli individui di 1,2 anni e pari a 820 ng g<sup>-1</sup> lipidi in quelli di età compresa tra 6-9 anni. Nel cavedano le concentrazioni sono risultate abbastanza omogenee nelle tre classi di età considerate, con concentrazioni variabili tra 238 ng g<sup>-1</sup> lipidi e 390 ng g<sup>-1</sup> lipidi negli esemplari di 3,4 e 7-10 anni rispettivamente. Nella trota fario sono stati riscontrati valori maggiori negli esemplari più giovani pari a 460 ng g<sup>-1</sup> lipidi, rispetto a 327 negli esemplari di 4 anni.

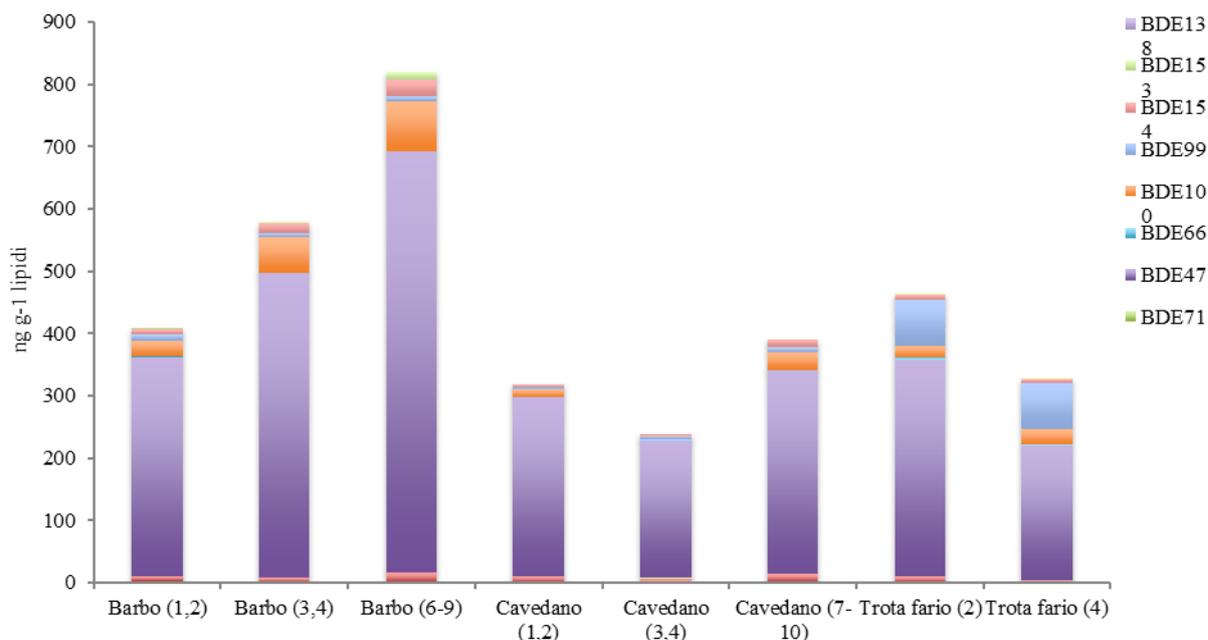


Fig 7.40 Concentrazione dei PBDE totali misurata nelle specie prelevate nel Boesio con relativi congeneri

Anche il pattern di contaminazione presenta delle differenze interspecifiche (Figura 7.41). Il congener più rappresentativo è il BDE 47, con percentuali però variabili: nel barbo si attesta in media intorno all'84% in tutte le classi di età; nel cavedano la percentuale varia da 84% negli esemplari di età 7-10 anni fino a 93% in esemplari di 3,4 anni; nella trota le percentuali sono inferiori e pari a 66% negli esemplari di 4 anni e 75% in quelli di 2 anni. Solo nella trota è stata rilevata una percentuale significativa di BDE 99 pari a 16-23% nelle due classi di età, rispettivamente. Il BDE 100 è stato rilevato in tutte le specie con percentuali che oscillano dal 4% al 10%, ad eccezione dei cavedani di 3,4 anni per cui la percentuale è risultata infinitesimale. Valori trascurabili sono stati rilevati per i congeneri BDE 17, 28, 71, 66, 153 e 154. Infine, i congeneri BDE 85, 153, 138, 183 e 190 sono risultati sotto la soglia di rilevabilità in tutte le specie.

Le differenze osservate, sia come entità, che come pattern di contaminazione, possono essere ascrivibili a un diverso apporto di contaminanti tramite la dieta nelle diverse specie, ma anche ad una diversa capacità metabolica nelle differenti età.

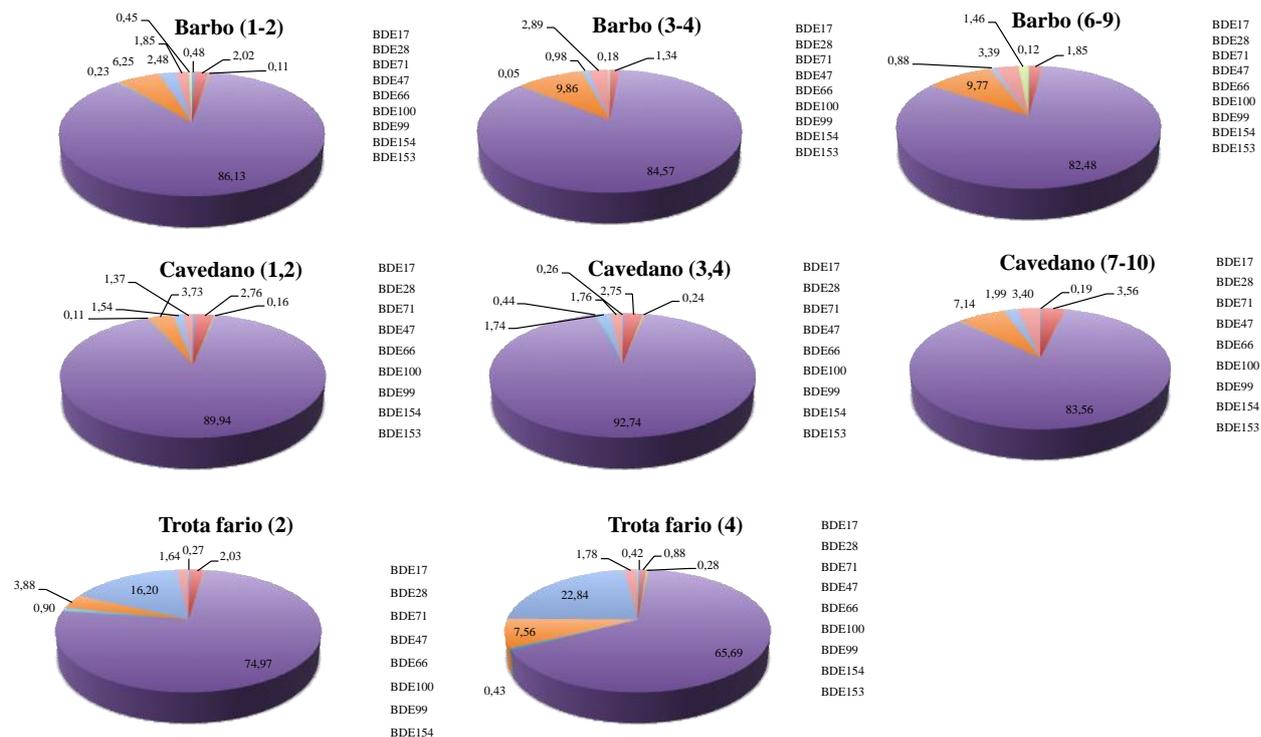


Fig 7.41 Percentuale media dei diversi congeneri di PBDE misurati nelle specie prelevate nel torrente Boesio.

Le concentrazioni di PBDE espresse in  $\text{ng g}^{-1}$  p.f., confrontate con il rispettivo  $\text{SQA}_{\text{biota}}$  mostrano anche per questo tributario livelli abbondantemente superiori a tale soglia (figura 42).

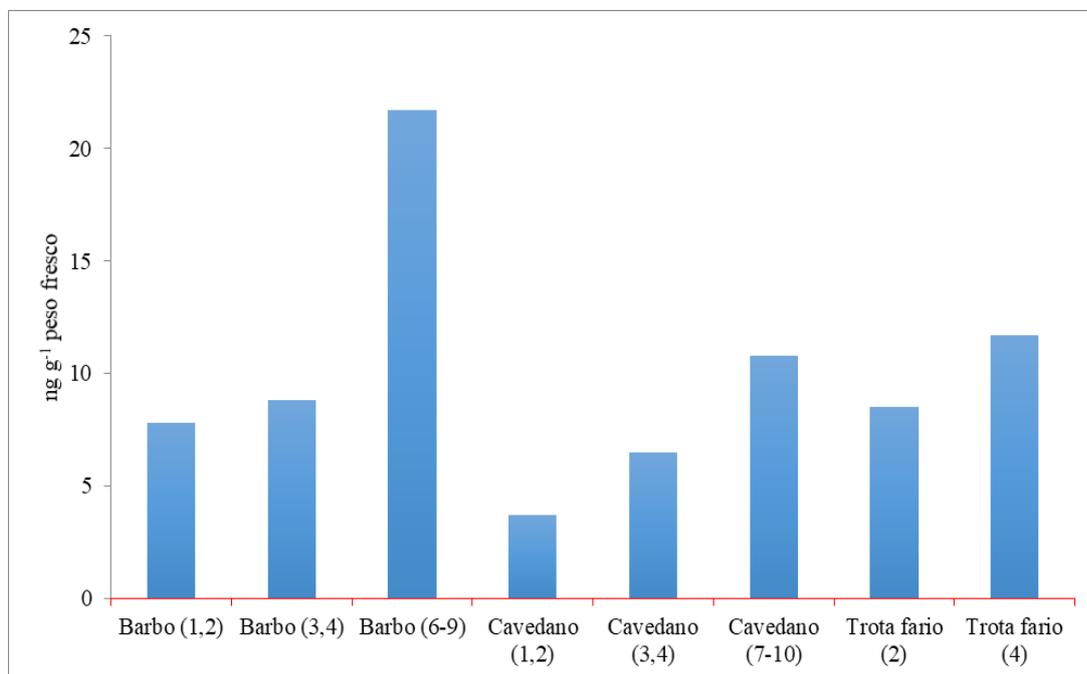


Fig 42 Concentrazione totale dei PBDE per le specie prelevate nel torrente Boesio. In rosso: standard di qualità ambientale per il biota ( $\text{SQA}_{\text{biota}}$ ) pari a  $8,5 \text{ pg g}^{-1}$  p.f.

I risultati relativi alle trote fario prelevate nel Torrente Erno mostrano livelli di PBDE simili, che presentano lo stesso trend decrescente in relazione all'età, come osservato nel torrente Boesio. Le concentrazioni sono risultate molto inferiori rispetto ai tributari descritti precedentemente, pari 166 ng g<sup>-1</sup> lipidi negli esemplari di 1 anno e pari a 134 ng g<sup>-1</sup> lipidi negli esemplari di 2,3 anni (Figura 7.43).

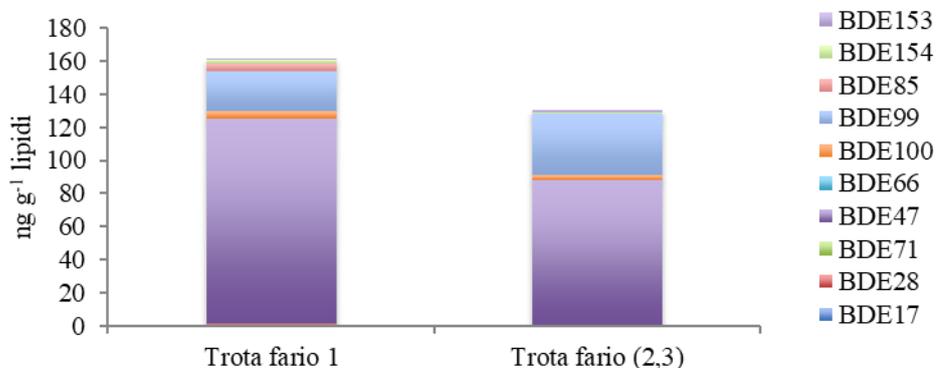


Fig. 7.43 Concentrazione dei PBDE totali misurata nelle trote prelevate nel torrente Erno con relativi congeneri

Il pattern di contaminazione risulta omogeneo in tutti gli esemplari (figura 7.44), nei quali il congener più rappresentativo è risultato il BDE 47, con una percentuale pari a 75% negli esemplari di 1 anno e pari a 67% in quelli di 2,3 anni. Tale percentuale è in linea con quanto rilevato nei precedenti tributari. Anche in questi campioni è stata rilevata una percentuale significativa di BDE 99 pari al 15% nelle trote di 1 anno e 28% in quelle di 2,3 anni. Il BDE 100 e 138 si sono attestati intorno al 2% in entrambi i campioni. Valori trascurabili sono stati rilevati, invece, per i congeneri BDE 28, 85, 66, 153 e 154. Infine, i congeneri BDE 71, 66, 183 e 190 sono risultati sotto la soglia di rilevabilità in entrambi i campioni.

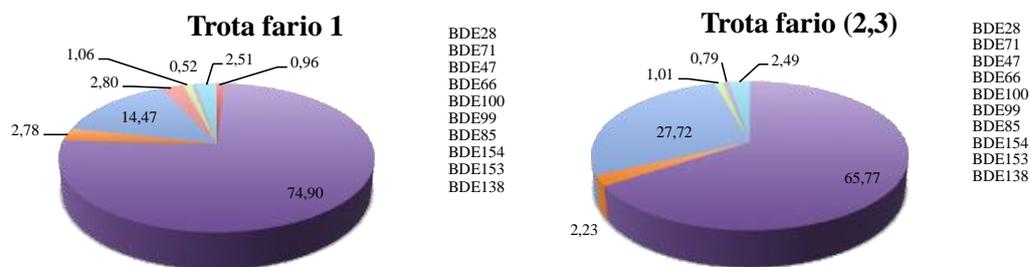


Fig. 7.44 Percentuale media dei diversi congeneri di PBDE misurati nelle specie prelevate nel torrente Erno

Le concentrazioni di PBDE espresse in ng g<sup>-1</sup> p.f., confrontate con il rispettivo SQA<sub>biota</sub> mostrano anche per questo tributario livelli superiori di circa tre ordini di grandezza rispetto a tale soglia (figura 7.45).

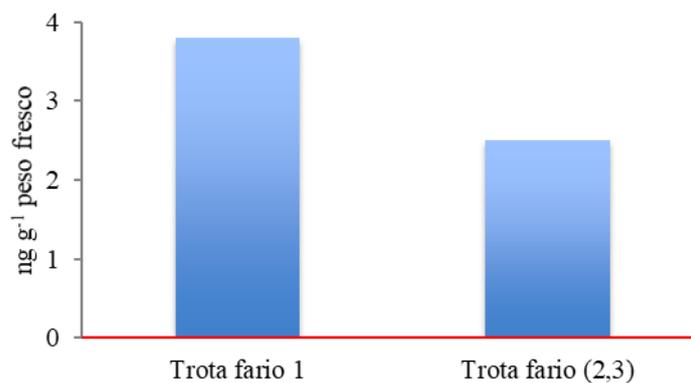


Fig 7.45 Concentrazione totale dei PBDE per le specie prelevate nel torrente Erno. In rosso: standard di qualità ambientale per il biota (SQA<sub>biota</sub>) pari a 8,5 pg g<sup>-1</sup> p.f.

### Torrente San Giovanni

I risultati relativi alle specie prelevate nel Torrente San Giovanni mostrano livelli di PBDE in linea con quelli rilevati nel torrente Erno e più bassi rispetto agli altri tributari. Le concentrazioni più basse sono state misurate nelle trote di 2-4 anni e pari a 74 ng g<sup>-1</sup> lipidi, mentre nel cavedano hanno registrato valori pari a 347 ng g<sup>-1</sup> lipidi (Figura 7.46).

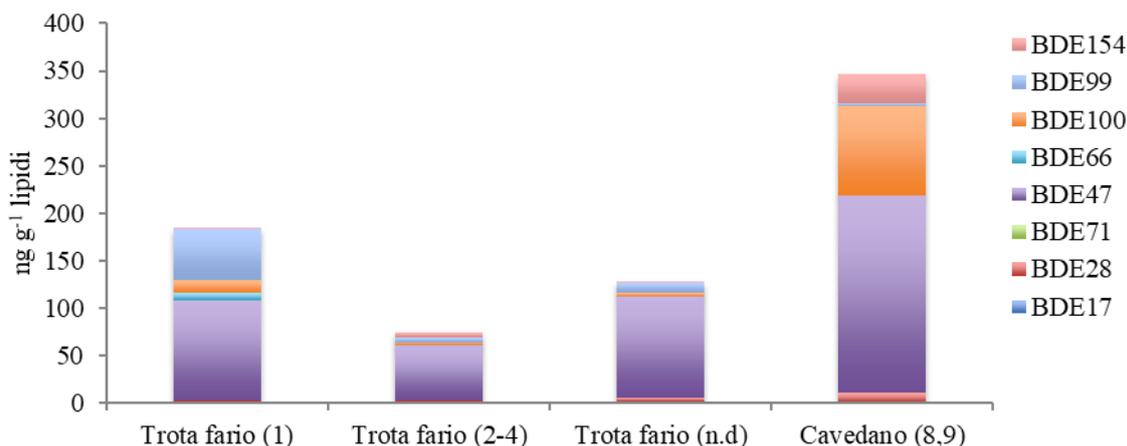


Fig 7.46 Concentrazione dei PBDE totali misurata nelle specie prelevate nel San Giovanni con relativi congeneri

Come riportato in altri tributari il pattern di contaminazione presenta delle differenze interspecifiche e anche relative alla età considerata (Figura 7.47). Il congener più rappresentativo è il BDE 47, con percentuali però variabili: nel cavedano si attesta intorno al 60%; nella trota fario invece la percentuale varia da 57% negli esemplari di 1 anno fino a 82% in esemplari di 2-4 anni. Solo nella trota è stata rilevata una percentuale significativa di BDE 99, variabile da 8% negli esemplari di 2-4 anni a 29% negli esemplari di 1 anno. Il BDE 100 è stato rilevato nella trota con percentuali che oscillano dal 3% negli esemplari più adulti al 7% negli esemplari di 1 anno, nel cavedano questo congener è stato rilevato a concentrazioni pari a 27%. Valori non trascurabili di BDE 154 sono stati rilevati nella trota di età non nota e nei cavedani, mentre negli esemplari di trota fario di 1 anno sono stati rilevati livelli di BDE 66 pari al 4%. Per tutti gli altri congeneri sono state rilevate concentrazioni trascurabili o sotto la soglia di rilevabilità. Il diverso pattern di PBDE osservato nelle trote fario di 1 anno potrebbe indicare che tali esemplari siano di recente introduzione nel torrente e quindi poco rappresentativi della effettiva contaminazione del tributario.

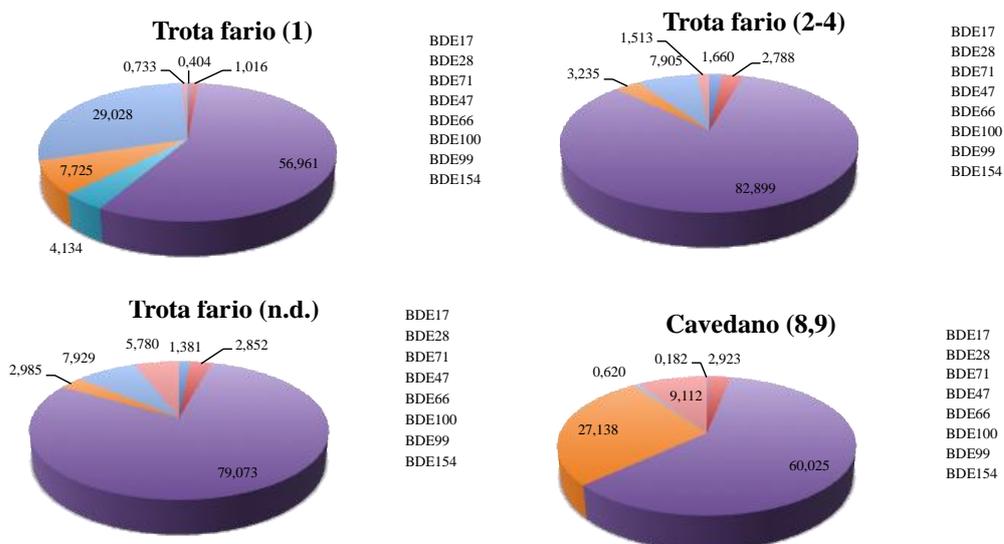


Fig 7.47 Percentuale media dei diversi congeneri di PBDE misurati nelle specie prelevate nel torrente San Giovanni.

Le concentrazioni di PBDE espresse in  $\text{ng g}^{-1}$  p.f., confrontate con il rispettivo  $\text{SQA}_{\text{biota}}$  mostrano anche per questo tributario livelli abbondantemente superiori a tale soglia (figura 7.48).

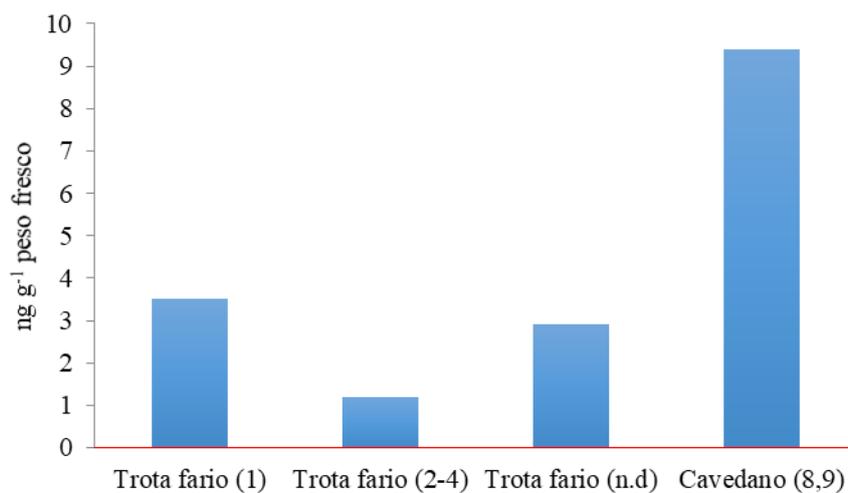


Fig 7.48 Concentrazione totale dei PBDE per le specie prelevate nel torrente San Giovanni. In rosso: standard di qualità ambientale per il biota ( $\text{SQA}_{\text{biota}}$ ) pari a  $8,5 \text{ pg g}^{-1}$  p.f.

## Fiume Toce

I risultati relativi alle specie prelevate nel Fiume Toce mostrano bassi livelli di PBDE omogenei tra le diverse specie con concentrazioni variabili da 204 ng g<sup>-1</sup> lipidi nel barbo a 276 ng g<sup>-1</sup> lipidi nel vairone (Figura 7.49).

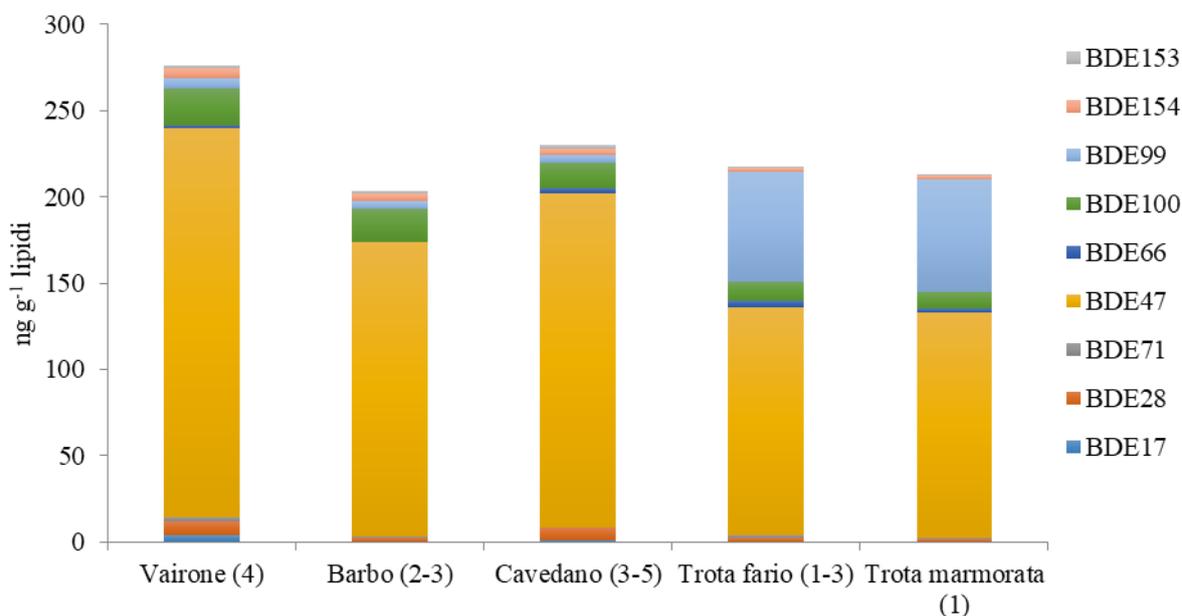


Fig 7.49 Concentrazione dei PBDE totali misurata nelle specie prelevate nel Toce con relativi congeneri

Come riportato per altri tributari, il pattern di contaminazione presenta delle differenze tra le specie considerate (Figura 7.50). Il congener più rappresentativo è il BDE 47, con percentuali che si attestano attorno all'80% nel vairone, barbo e cavedano, mentre per entrambe le specie di trote la percentuale è pari circa al 60%. In entrambe le trote è stata rilevata una percentuale significativa di BDE 99, pari a circa il 30%, come già riportato per esemplari della stessa età in altri tributari. Il BDE 100 è stato rilevato con percentuali che oscillano dal 4% negli esemplari di entrambe le specie di trota fino al 9,7% negli esemplari di barbo. Per tutti gli altri congeneri sono state rilevate concentrazioni infinitesimali o sotto la soglia di rilevabilità. Il diverso pattern di PBDE osservato nelle trote di 1 anno può essere dovuto anche per questo fiume al fatto che gli esemplari siano di recente introduzione nel fiume e quindi poco rappresentativi della effettiva contaminazione del tributario.

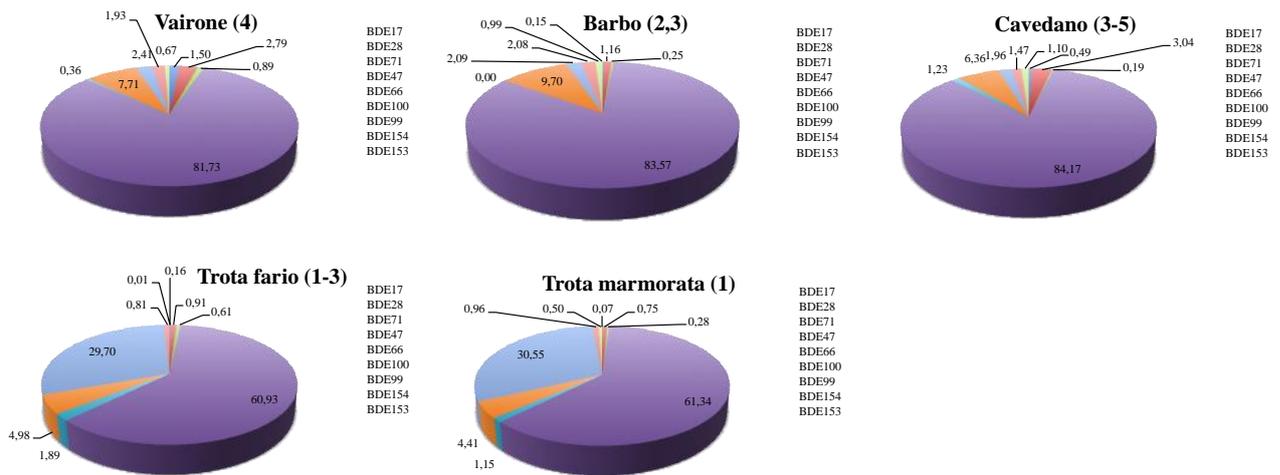


Fig 7.50 Percentuale media dei diversi congeneri di PBDE misurati nelle specie prelevate nel fiume Toce.

Le concentrazioni di PBDE espresse in  $\text{ng g}^{-1}$  p.f., confrontate con il rispettivo  $\text{SQA}_{\text{biota}}$  mostrano anche per questo tributario livelli abbondantemente superiori a tale soglia (figura 7.51).

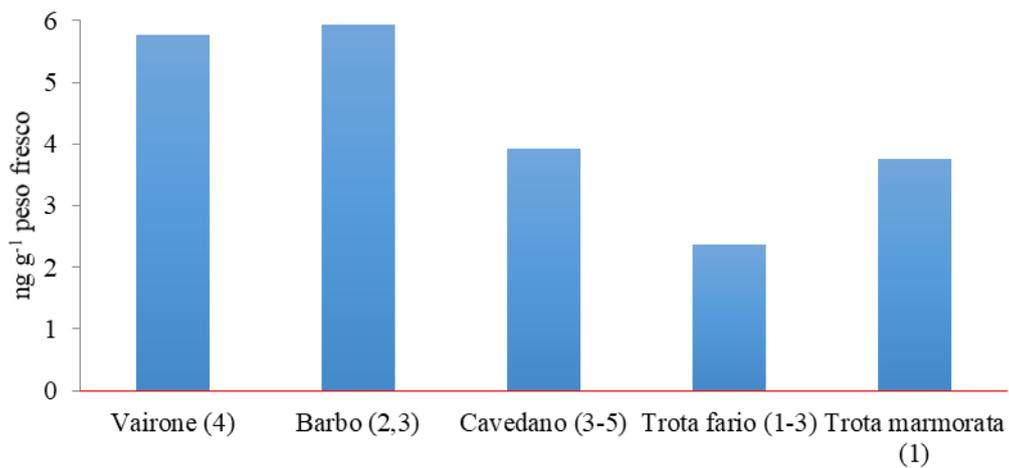


Fig 7.51 Concentrazione totale dei PBDE per le specie prelevate nel fiume Toce. In rosso: standard di qualità ambientale per il biota ( $\text{SQA}_{\text{biota}}$ ) pari a  $8,5 \text{ pg g}^{-1}$  p.f.

## Torrente Vevera

I risultati relativi alle due specie prelevate nel Torrente Vevera mostrano livelli di PBDE nelle trote fario pari a 462 ng g<sup>-1</sup> lipidi, circa due volte maggiori rispetto ai cavedani in cui i livelli si attestano a 246 ng g<sup>-1</sup> lipidi. (Figura 7.52).

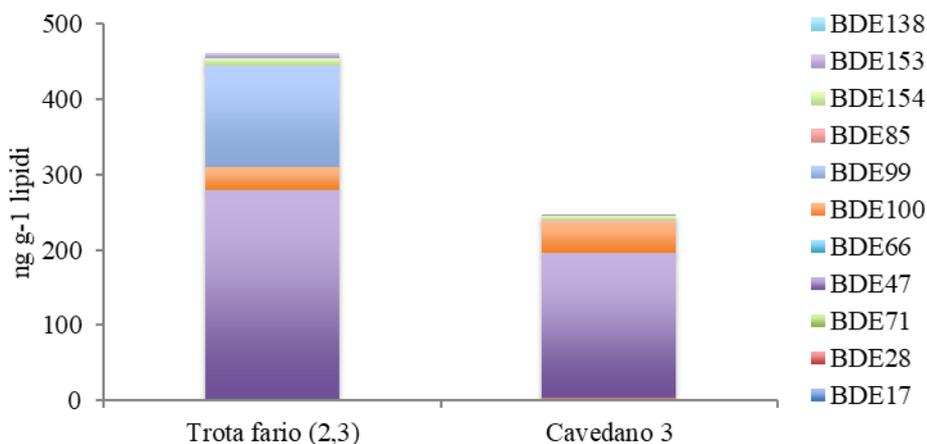


Fig 7.52 Concentrazione dei PBDE totali misurata nelle specie prelevate nel Vevera con relativi congeneri

Il pattern di contaminazione presenta alcune differenze tra le due specie (figura 7.53). In entrambe il congener più rappresentativo è risultato il BDE 47, con una percentuale pari al 60% negli esemplari di trota 1 anno e al 78% in quelli di cavedano. Tale differenza percentuale tra le due specie è in linea con quanto rilevato nei precedenti tributari. Il BDE 100 si è attestato intorno al 6% nelle trote fario e al 17% nei cavedani. Solo nelle trote fario è stata rilevata una percentuale significativa di BDE 99 pari a 29%, livelli in accordo con quanto già riportato negli altri tributari. Valori infinitesimali sono stati rilevati, invece, per i congeneri BDE 28, 85, 153 e 154, mentre gli altri congeneri sono risultati sotto la soglia di rilevabilità in entrambi i campioni.

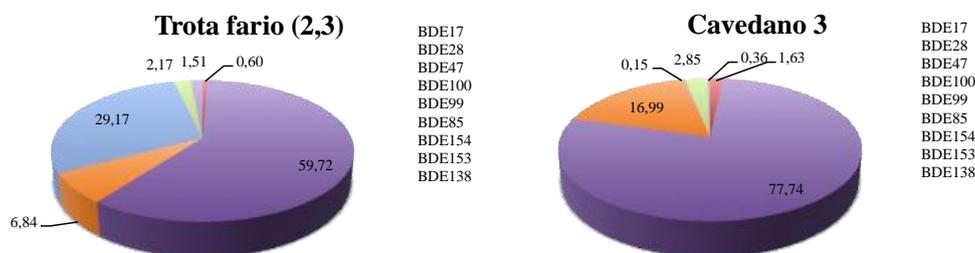


Fig 7.53 Percentuale media dei diversi congeneri di PBDE misurati nelle due specie prelevate nel torrente Vevera.

Le concentrazioni di PBDE espresse in  $\text{ng g}^{-1}$  p.f., confrontate con il rispettivo  $\text{SQA}_{\text{biota}}$  mostrano anche per questo tributario livelli di tre ordini di grandezza superiori a tale soglia (figura 7.54).

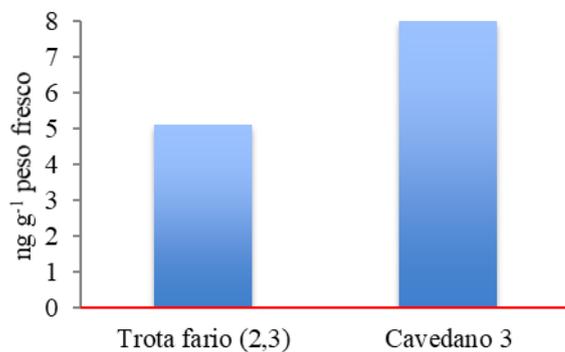


Fig 7.54 Concentrazione totale dei PBDE per le specie prelevate nel torrente Bardello. In rosso: standard di qualità ambientale per il biota ( $\text{SQA}_{\text{biota}}$ ) pari a  $8,5 \text{ pg g}^{-1}$  p.f.

## Confronti tra i tributari e considerazioni finali

A causa dell'estrema eterogeneità in termini di specie reperite nei diversi tributari e alle diverse classi di età è stato possibile procedere alla comparazione dello stato di contaminazione dei diversi tributari solo in modo parziale. Nello specifico abbiamo messo a confronto i livelli di contaminanti misurati negli esemplari di cavedano di età compresa tra 1 e 4 anni nei tributari: Bardello, Boesio, Toce e Vevera e i livelli misurati negli esemplari di trota fario di età compresa tra 1 e 3 anni prelevati nei tributari Boesio, Erno, San Giovanni, Toce e Vevera.

I confronti relativi al cavedano mostrati in figura 7.55 evidenziano un livello di DDT e omologhi che risulta due ordini di grandezza maggiore nel F. Toce rispetto agli altri tributari. Tale differenza non è stata, invece, riscontrata per gli altri contaminanti prioritari analizzati. Sia per i PCB, che per i PBDE, infatti, i livelli maggiori sono stati riscontrati nel Bardello, che presenta valori circa 3 volte superiori rispetto agli altri tributari.

Anche i confronti relativi agli esemplari di trota fario mostrati in figura 7.56 confermano il trend osservato per il cavedano, con livelli di DDT totali superiori di oltre un ordine di grandezza nel Toce rispetto agli altri tributari. Al contrario anche per questa specie i livelli maggiori di PCB e PBDE non si sono riscontrati nel Toce, ma nel torrente Boesio e nell'Erno, con livelli circa 5 volte superiori rispetto agli altri tre emissari.

Il confronto conferma quindi una criticità nel fiume Toce legata principalmente ai DDx, mentre per gli altri contaminanti prioritari sembra esserci un maggiore impatto sulla sponda lombarda del bacino lacustre, probabilmente legata all'input delle attività industriali che risiedono lungo l'asse dei fiumi Boesio e Bardello.

In generale, i risultati ottenuti in questa prima campagna di campionamento della fauna ittica residente nei tributari del Maggiore hanno evidenziato uno stato di contaminazione abbastanza omogeneo ed entro i limiti imposto dalla normativa italiana per caratterizzare lo stato di qualità dei corpi idrici, ad eccezione dei PBDE, che presentano un  $SQA_{\text{biota}}$  molto più basso rispetto a quanto previsto per gli altri contaminanti. Questa situazione non comporta di per sé un allarme ambientale, anche se secondo la normativa vigente i piani di gestione dei bacini fluviali devono prevedere misure tali da riportare tutti i corpi idrici superficiali in una classe di qualità almeno buona.

Il monitoraggio ha permesso, invece, di rilevare una condizione critica per il fiume Toce legata alla contaminazione di DDx, in quanto metà delle specie analizzate hanno presentato valori oltre lo  $SQA_{\text{biota}}$ . Questo risultato può essere attribuito agli eventi di magra che hanno interessato il fiume Toce, con un possibile richiamo di acqua dalla falda acquifera, anch'essa contaminata. Pertanto è auspicabile procedere con un monitoraggio prolungato negli anni successivi per verificare se questa criticità permanga nel tempo.

Sulla base dei risultati ottenuti in questo primo anno di campionamento abbiamo deciso di limitare i prossimi campionamenti ai tributari: Boesio, Bardello, Toce e Margorabbia; quest'ultimo, non considerato nel primo anno di campionamento, verrà invece inserito per avere un quadro omogeneo della contaminazione con le analisi dei sedimenti, che sono invece svolte abitualmente in questo tributario.

Sulla base dei pattern di contaminazione rilevati nelle diverse specie e classi di taglia e in relazione anche alla distribuzione più o meno diffusa delle diverse specie nei tributari oggetto di studio abbiamo deciso di limitare i futuri campionamenti a un'unica classe di età tra 2-4 anni e alle due specie trota fario e barbo o cavedano.

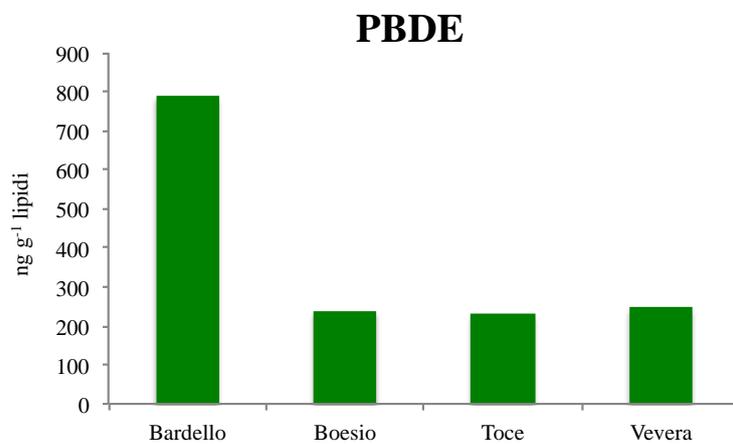
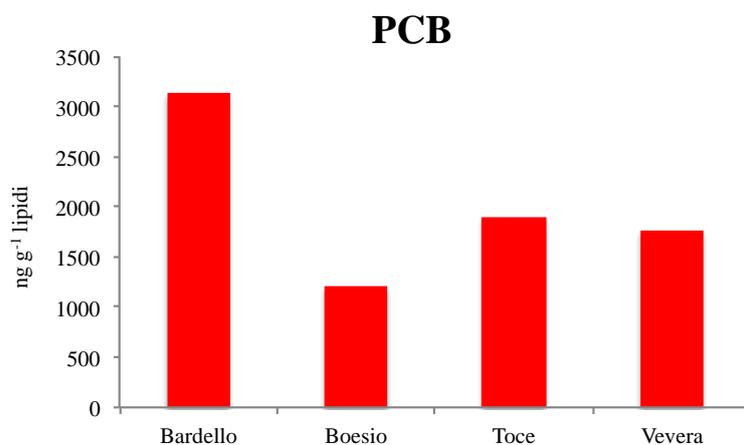
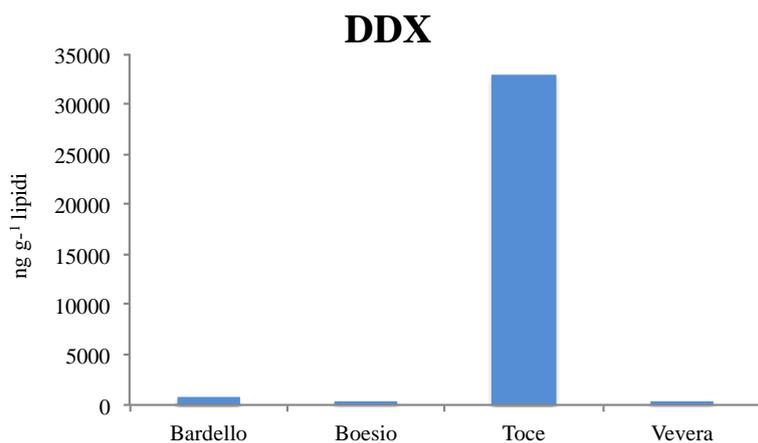
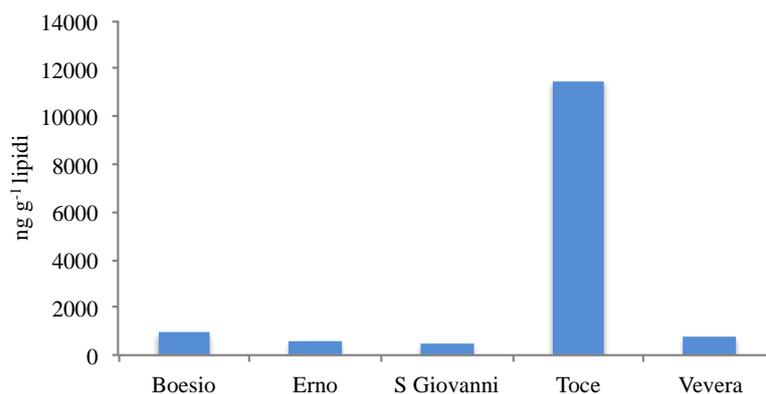
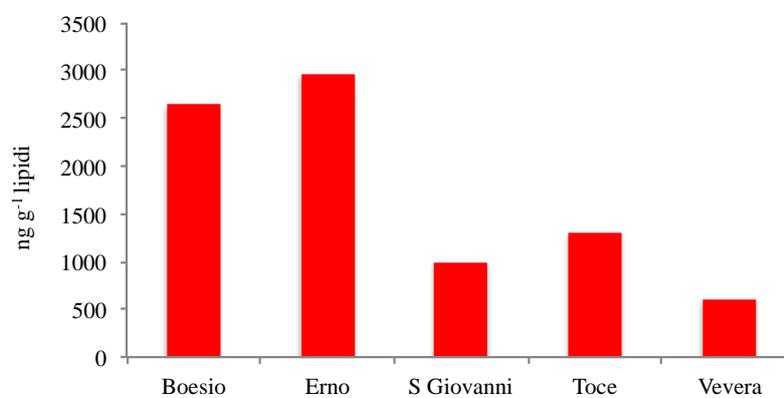


Fig 7.55 Concentrazione dei contaminanti prioritari DDX, PCB e PBDE misurata nei cavedani di età 1-4 anni prelevati nei diversi tributari nel mese di maggio 2017

## DDX



## PCB



## PBDE

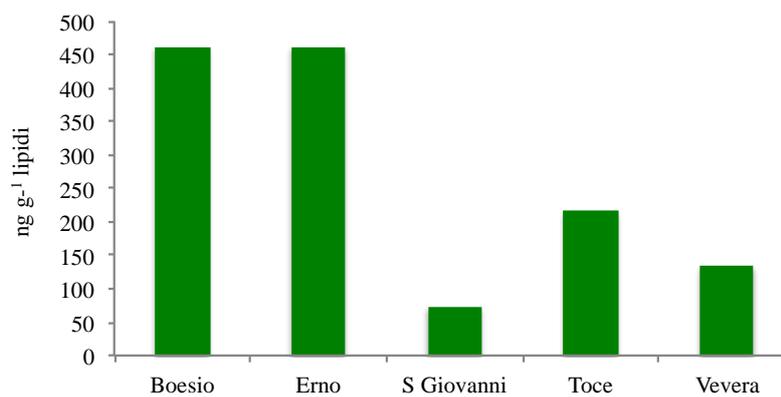


Fig 7.56 Concentrazione dei contaminanti prioritari DDX, PCB e PBDE misurata nelle trote di età 1-3 anni prelevati nei diversi tributari nel mese di maggio 2017

A scopo esplorativo sono state analizzate le concentrazioni di mercurio totale in alcuni campioni selezionati di pesci prelevati nei tributari del Lago Maggiore. L'analisi è stata condotta con le stesse modalità descritte nel capitolo 3. L'accuratezza delle misure è stata verificata mediante analisi del materiale certificato BCR278 *Mussel tissue*, del *Bureau Communautaire de Référence*, per il quale si è ottenuto un recupero del 106% rispetto al valore certificato. Il coefficiente di variazione percentuale è risultato inferiore al 5%. I risultati sono riportati in Figura 7.57.

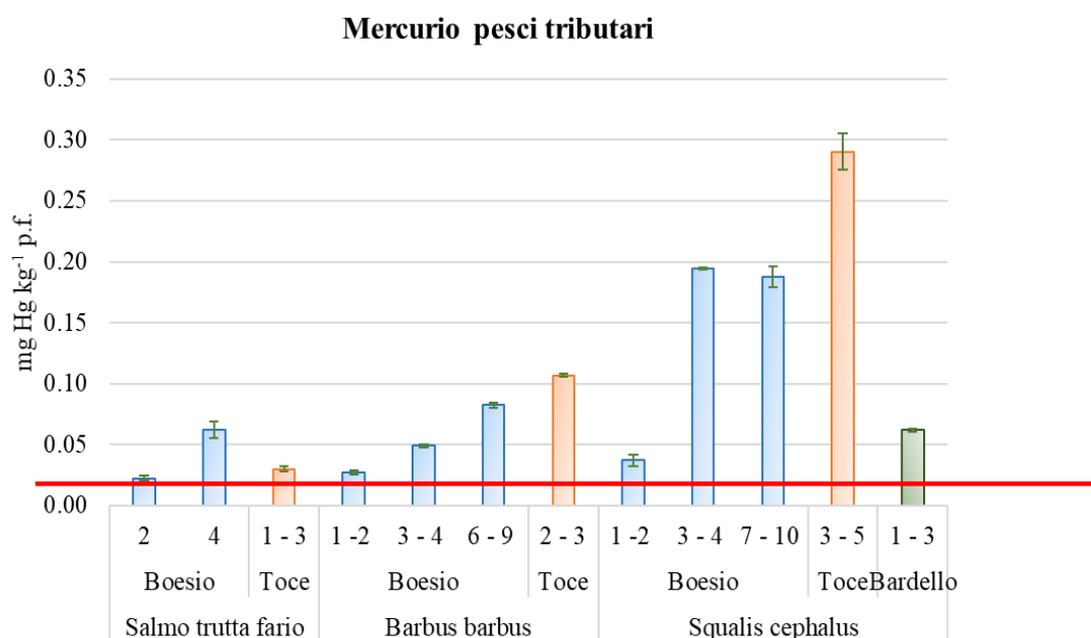


Fig. 7.57. Concentrazioni di mercurio in tre specie ittiche dei tributari del Lago Maggiore campionate nel 2017. Sull'asse delle ascisse è indicata l'età in anni dei pesci analizzati. I risultati sono espressi su peso fresco. Le barre di errore rappresentano  $\pm 1$  deviazione standard. La linea rossa rappresenta lo Standard di Qualità Ambientale (SQA) per il biota secondo la normativa europea 2013/39/UE e italiana (D. Lgs. 172/2015), pari a 0,02 mg Hg kg<sup>-1</sup> p.f..

Il grafico evidenzia concentrazioni di mercurio più basse nella trota fario (0,022-0,062 mg Hg kg<sup>-1</sup> p.f.), seguite dai valori nel barbo (0,027-0,107 mg Hg kg<sup>-1</sup> p.f.) e nel cavedano (0,037-0,290 mg Hg kg<sup>-1</sup> p.f.). Queste differenze possono essere imputabili alla dieta e all'ecologia degli organismi, tuttavia i valori bassi nella trota potrebbero anche essere attribuibili a eventuali ripopolamenti. Questo potrebbe spiegare la bassa concentrazione riscontrata nelle trote fario campionate nel Toce rispetto a quelle del Boesio. L'analisi evidenzia come, all'aumentare dell'età dei pesci, aumentino anche le concentrazioni nei tessuti per effetto del bioaccumulo.

Per quanto riguarda un confronto tra i vari tributari, il Toce si conferma come il più contaminato da mercurio, ma anche i valori riscontrati nel Boesio e nel Bardello evidenziano la presenza di sorgenti attive di contaminazione, come discusso nel capitolo 4.

Tutti i campioni analizzati presentano valori superiori allo Standard di Qualità per il biota secondo la normativa europea 2013/39/UE e italiana (D. Lgs. 172/2015), pari a 0,02 mg Hg kg<sup>-1</sup> p.f.

Dato che il superamento è stato osservato anche in corpi idrici non interessati da contaminazione diretta (es. Lepom et al., 2012), l'analisi di pesci prelevati da tributari del lago esenti da sorgenti attive di contaminazione da mercurio (ad esempio il Margorabbia) potrebbe aiutare a capire quali valori possono essere considerati un valore di fondo determinato da contaminazione diffusa e quali invece possano essere imputabili a singole situazioni di compromissione della qualità chimica delle acque.

## 8. BIBLIOGRAFIA

- Alderidge D. C., 1999. The morphology, growth and reproduction of Unionidea (*Bivalva*) in a fenland waterway. *Journal of Molluscan Studies*, 65, 47-60.
- Ambrosetti W., Barbanti L., Rolla A., Castellano L., Sala N., 2012. Hydraulic paths and estimation of the real residence time of the water in Lago Maggiore (N. Italy): application of massless markers transported in 3D motion fields. *J. Limnology*, 71: 23-33.
- Amorosi A., Centineo M.C., Dinelli E., Lucchini F., Tateo F. 2002. Geochemical and mineralogical variations as indicators of provenance changes in Late Quaternary deposits of SE Po plain. *Sedimentary Geology*, 151: 273–292.
- ARPA Lombardia, 2013. Stato delle acque superficiali della Provincia di Varese. Rapporto Annuale 2012. Dipartimento di Varese. Settembre 2013.
- ARPA Lombardia, 2014. Stato delle acque superficiali. Bacino del Fiume Ticino e Lago Maggiore. Rapporto Annuale 2012. Settore Monitoraggi Ambientali. Marzo 2014.
- Bloom N.S., 1992. On the chemical form of mercury in edible fish and marine invertebrate tissue. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Science* 49: 1010-1017.
- 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.
- Castelle S., Schäfer J., Blanc G., Audry S., Etcheber H., Lissalde J.-P., 2007. 50-year record and solid state speciation of mercury in natural and contaminated reservoir sediment. *Applied Geochemistry* 22: 1359–1370.
- CIP AIS. 2008. Monitoraggio della presenza del DDT e di altri contaminanti nell'ecosistema Lago Maggiore - Campagna 2006–2007. Rapporto finale 2001–2007.
- CIP AIS, 2009. Monitoraggio della presenza del DDT e di altri contaminanti nell'ecosistema Lago Maggiore. Programma 2008-2012. Rapporto annuale 2008, Pallanza.
- CIP AIS, 2010. Indagini su DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. Quinquennio 2008-2012. Rapporto Annuale 2009. Pallanza.
- CIP AIS, 2011. Indagini su DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. Quinquennio 2008-2012. Rapporto Annuale 2010. Pallanza.
- CIP AIS, 2012. Indagini su DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. Programma 2008-2012. Rapporto Annuale 2011. Pallanza.
- CIP AIS, 2013. Indagini su DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. Programma 2008-2012. Rapporto Annuale 2012. Pallanza.
- CIP AIS, 2014. Indagini su DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. Programma 2013-2015. Rapporto annuale 2013. Pallanza.
- CIP AIS, 2015. Indagini su DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. Programma 2013-2015. Rapporto annuale 2014. Pallanza.
- CIP AIS, 2017. Ricerche sull'evoluzione del Lago Maggiore. Aspetti limnologici. Programma triennale 2016 – 2018. Campagna 2016.
- 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.
- Comune di Cittiglio, 2015. Valutazione Ambientale Strategica (VAS). Variante del Piano di governo del territorio. Documento di Scoping. Documento n. 15-040 del 16/11/2015.
- 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.

- 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.
- Guzzella L.M., Novati S., Casatta N., Roscioli C., Valsecchi L., Binelli A., Parolini A., Solcà N., Bettinetti R., Manca M., Mazzoni M., Piscia R., Volta P., Marchetto A., Lami A., Marziali L., 2018. Spatial and temporal trends of target organic and inorganic micropollutants in Lake Maggiore and Lake Lugano (Italian-Swiss water bodies): contamination in sediments and biota. *Hydrobiologia*, online (<https://doi.org/10.1007/s10750-017-3494-7>)
- 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.
- Lepom P., Irmer U., Wellmitz J., 2012. Mercury levels and trends (1993–2009) in bream (*Abramis brama* L.) and zebra mussels (*Dreissena polymorpha*) from German surface waters. *Chemosphere* 86: 202-211.
- 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.
- Marchetto, A. & S. Musazzi. 2001. Comparison between sedimentary and living diatoms in Lago Maggiore (N. Italy): implications of using transfer functions. *J. Limnol.* 60: 19-26.
- Marchetto, A., A. Lami, S. Musazzi, J. Massaferrò, L. Langone, & P. Guilizzoni. 2004. Lake Maggiore (N. Italy) trophic history: fossil diatom, plant pigments, chironomids and comparison with long-term limnological data. *Quaternary International*, 2003: 97-110.
- OECD. 2008. *OECD Guidelines for the Testing of Chemicals*. Protocol n.315. Bioaccumulation in Sediment-dwelling Benthic Oligochaetes.
- Razavi N.R., Ridal J.J., De Wit W., Brian M., Hickey C., Campbell L.M., Hodson P.V., 2013. Ebullition rates and mercury concentrations in St. Lawrence river sediments and a benthic invertebrate. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 32: 857-865.
- Pfeifer H.R., Gueye-Girardet A., Reymond D., Schlegel C., Temgoua E., Hesterberg D.L., Chou J.W., 2004. Dispersion of natural arsenic in the Malcantone watershed, Southern Switzerland: field evidence for repeated sorption-desorption and oxidation-reduction processes. *Geoderma*, 122: 205–234.
- Pipino G., 2003. Oro, miniere, storia. *Miscellanea di giacimentologia e storia mineraria italiana*. Museo Storico dell'Oro Italiano. Ovada.
- Regolamento UE 1259/2011 sui tenori massimi dei PCB diossina-simili e dei PCB non diossina-simili nei prodotti alimentari.
- Regolamento UE 2016/293, recante modifica del regolamento CE n. 850/2004 del Parlamento europeo e del Consiglio relativo agli inquinanti organici persistenti per quanto concerne l'allegato I.

- 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.
- Riva-Murray K., Chasar L.C., Bradley P.M., Burns D.A., Brigham M.E., Smith M.J., Abrahamsen T.A., 2011. Spatial patterns of mercury in macroinvertebrates and fishes from streams of two contrasting forested landscapes in the eastern United States. *Ecotoxicology*, 20: 1530–1542.
- Rogora M., Mosello R., Kamburska L., Salmaso N., Cerasino L., Leoni B., Garibaldi L., Soler V., Lepori F., Colombo L., Buzzi F., 2015. Recent trends in chloride and sodium concentrations in the deep subalpine lakes (Northern Italy). *Environmental Science and Pollution Research*, 22: 19013–19026.
- Rossi G., H. Muntau, G. Marengo, J. Sangregorio, 1988. 3.2. Pathways of trace metals in a freshwater ecosystem - Concepts and methods. In: Joint Research Centre, Ispra, Commission of the European Communities. 1987 Programme Progress Report. *Environmental Protection*: 84-103.
- Ruggiu, D. 1989. An evaluation of phytoplankton communities of Lago Maggiore typifying the stages of its trophic evolution. *Mem. Ist. ital. Idrobiol.*, 46: 89-102.
- Ruggiu, D., G. Morabito, P. Panzani & A. Pugnetti. 1998. Trends and relations among basic phytoplankton characteristics in the course of the long-term oligotrophication of Lake Maggiore (Italy). *Hydrobiologia*, 369/370: 243-257.
- SANCO, 2011. Method validation and quality control procedures for pesticides residues analysis in food and feed. Document n. SANCO/12495/2011, 44 pp.
- 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.
- Ullrich S.M., Tanton T.W., Abdrashitova S.A., 2001. Mercury in the aquatic environment: a review of factors affecting methylation, *Environmental Science and Technology*, 31:241-293.
- 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.

## 9. GLOSSARIO

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

HBCD (esabromociclododecano) è un composto con 12 atomi di carbonio, 18 di idrogeno e 6 di bromo. In base alla dimensione spaziale occupata dai sostituenti alogenati esistono 16 stereo-isomeri a diversa attività biologica. La miscela tecnica comunemente commercializzata è composta principalmente da 3 isomeri di cui:  $\alpha$ -HBCD,  $\beta$ -HBCD e  $\gamma$ -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.

$\mu\text{g}$ : microgrammo,  $10^{-6}$  grammi, milionesimo di grammo.

$\text{ng}$ : 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 diossino-simili negli alimenti" effettuata dal comitato scientifico dell'alimentazione umana dell'Unione europea. I dati sulla presenza dei PCB-dl negli alimenti e nei mangimi sono rilevati con modalità diverse, per esempio come somma di tre congeneri di PCB (PCB 138, 153, e 180), come somma di sei congeneri di PCB (PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180), spesso nominati PCB indicatori (PCB-i), o come somma di sette congeneri (somma dei sei PCB indicatori più il PCB 118). Questa mancanza di uniformità spesso compromette il confronto diretto dei dati di concentrazione.

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

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

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

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

SQA (Standard di qualità ambientale), valori soglia per delineare lo stato di qualità dell'ecosistema sulla base del livello di contaminazione della componente biotica, che non rappresenta di per sé una soglia di allarme. In questo rapporto sono riportati gli SQA definiti dalla Direttiva Europea 2013/39 e recepiti in Italia dal Decreto Legislativo 172/2015, come valori che non devono essere superati in un corpo idrico di "buona" o "elevata" qualità ecologica.

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

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

TEF (*Toxic Equivalent Factor*): indice che consente di confrontare la tossicità relativa fra differenti composti (il TEF è relativo alla diossina più pericolosa la TCDD, 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-diossina). Esistono diverse metodiche per il calcolo del TEF e la più

comunemente usata è quella proposta nel 1997 dall'Organizzazione Mondiale per la Sanità (World Health Organization, WHO) e nota come WHO(97)-TEF.

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