

Commissione internazionale
per la protezione delle acque italo-svizzere



PROGRAMMA TRIENNALE 2022-2024

CAMPAGNA 2022

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

a cura di
Laura Marziali

Brugherio, 2023



Commissione Internazionale
per la protezione delle acque italo-svizzere

INDAGINI SULLE SOSTANZE PERICOLOSE
NELL'ECOSISTEMA DEL LAGO MAGGIORE

Programma triennale 2022–2024
Campagna 2022

Consiglio Nazionale delle Ricerche
Istituto di Ricerca Sulle Acque (CNR-IRSA)
Sede di Brugherio

I dati riportati nel presente volume possono essere utilizzati purché se ne citi la fonte come segue:

CNR-IRSA, Sede di Brugherio. 2023. Indagini sulle sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. Programma triennale 2022-2024. Campagna 2022. Commissione Internazionale per la protezione delle acque italo-svizzere (Ed.): 82 pp.

Sommario

INTRODUZIONE.....	1
Sintesi	3
Summary	4
1. INDAGINI NEL LAGO MAGGIORE E NEL TICINO EMISSARIO	6
1.1. Inquadramento geografico e stazioni di campionamento.....	6
1.2. Metodi	8
1.2.1. Campionamento.....	8
1.2.2. Analisi.....	9
1.3. Indagine sui sedimenti del Ticino Emissario	9
1.3.1. Concentrazioni di microinquinanti organici	9
1.3.2. Concentrazioni di mercurio	13
1.4. Biomonitoraggio con molluschi bivalvi	13
1.4.1. Analisi dei contaminanti organici	13
1.4.2. Analisi del mercurio	17
1.5. Contaminanti nello zooplancton.....	18
1.5.1. Analisi dei contaminanti organici.....	18
1.5.2. Analisi del mercurio	22
1.6. Contaminanti nel comparto ittico	24
1.6.1. Analisi biometriche.....	24
1.6.2. Concentrazioni di inquinanti organici	25
1.6.3. Concentrazioni di mercurio totale	31
2. INDAGINI NEI TRIBUTARI DEL LAGO MAGGIORE.....	32
2.1. Inquadramento geografico e stazioni di campionamento.....	32
2.2 Metodi	34
2.2.1. Campionamento.....	34
2.2.2. Analisi.....	34
2.3. Indagine sui sedimenti dei tributari	35
2.3.1. Concentrazioni di microinquinanti organici	35
2.3.2. Concentrazioni di mercurio	40
2.4. Biomonitoraggio dei principali tributari mediante fauna ittica	41
2.4.1. Analisi biometriche.....	41
2.4.2. Analisi dei contaminanti organici	41
2.4.3. Analisi del mercurio	46

2.5. Indagini lungo l'asta del Fiume Toce.....	47
2.5.1. Analisi dei contaminanti organici.....	47
2.5.2. Analisi del mercurio	51
CONCLUSIONI.....	53
BIBLIOGRAFIA	55
ALLEGATO 1	58
Pressioni antropiche e uso del suolo e nel bacino del Lago Maggiore.....	58
ALLEGATO 2	61
Metodi analitici.....	61
A2.1. Analisi del Carbonio Organico nei sedimenti.....	61
A2.2. Analisi di DDX, PCB, PCB-dl PBDE, HBCD e DBDPE nei sedimenti e negli organismi	61
A2.3. Analisi di Fragranze sintetiche nei sedimenti	65
A2.4. Analisi di composti perfluoroalchilici nei sedimenti.....	66
A2.5. Determinazione della concentrazione lipidica.....	67
A2.6. Analisi del mercurio totale.....	67
A2.7. Determinazione quali-quantitativa dei composti organici di sintesi nei tessuti dei bivalvi e pesci prelevati nei tributari.....	69
A2.8. Analisi DDT e PCB nello zooplancton.....	71
A2.9. Determinazione della densità di popolazione e della biomassa dello zooplancton e analisi degli isotopi stabili (SIA) di carbonio e azoto (^{13}C e ^{15}N).....	72
A2.10. Analisi dei parametri biometrici dei pesci e preparativa	73
A2.11. Determinazione tassonomica dei macroinvertebrati bentonici	74
GLOSSARIO	76
ELENCO DEGLI AUTORI E COLLABORATORI.....	80

INTRODUZIONE

Il programma di indagini 2022-2024 è stato formulato sulla base delle linee di azione della CIP AIS per il Lago Maggiore e delle richieste avanzate nella riunione della Sottocommissione di marzo 2021 per soddisfare l'obiettivo specifico di conoscenza teso a verificare la concentrazione di microinquinanti e sostanze pericolose emergenti rilevabili in diversi comparti dell'ecosistema: i sedimenti e il biota. In particolare, questo programma di indagini permetterà di continuare l'implementazione delle serie storiche su alcuni parametri di valutazione e di ampliare le conoscenze acquisite nell'arco di 20 anni grazie ai finanziamenti della CIP AIS.

Le indagini coprono l'asse principale del Lago Maggiore, da Nord verso la chiusura del bacino, con l'obiettivo di evidenziare le sorgenti di contaminazione, le dinamiche di trasporto dei contaminanti e i trend temporali. Inoltre, diverse attività si concentrano nel Bacino di Pallanza, dove permane la storica contaminazione da DDT e mercurio, veicolata dal Fiume Toce. Lungo questo tributario, infatti, presso il comune di Pieve Vergonte è localizzato un sito industriale che nel secolo scorso ha costituito la sorgente di contaminazione principale per l'intero bacino del Verbano.

Le attività si focalizzano sull'analisi di sostanze e composti scarsamente solubili in acqua, che tendono ad accumularsi nei sedimenti e nei tessuti degli organismi. La scelta dei composti da analizzare nei diversi comparti è stata definita sulla base delle serie storiche implementate negli anni, focalizzando la selezione su quelle sostanze precedentemente rilevate in concentrazioni significative. Inoltre, in questo triennio sono stati aggiunti altri composti, in particolare alcune fragranze e le sostanze perfluoroalchiliche (PFAS), con l'obiettivo di indagare la loro presenza e i livelli nell'ecosistema del Lago Maggiore. L'elenco finale dei composti (omologhi e isomeri inclusi) considerati è il seguente:

- DDT (diclorodifeniltricloroetano): un insetticida di sintesi, largamente diffuso nell'ambiente a partire dal 1939, usato dapprima per combattere la malaria e successivamente in agricoltura. A causa della sua persistenza nell'ambiente e della sua tendenza ad accumularsi nelle reti trofiche, è stato bandito negli anni '70, ma è stato prodotto nel sito industriale di Pieve Vergonte fino al 1997.
- mercurio: un elemento presente naturalmente nell'ambiente, anche se la sua concentrazione nel Lago Maggiore è più elevata del valore di fondo naturale a causa dell'uso di questo elemento per le attività minerarie (già a partire dall'epoca romana) e industriali, come la produzione del feltro per i cappelli (a partire dal XIX secolo) e nelle celle a mercurio per la produzione di cloro e soda nello stabilimento di Pieve Vergonte (a partire dagli anni 1940). Il mercurio può raggiungere gli ecosistemi anche per via aerea, per la precipitazione di particelle di aerosol. Oltre al mercurio totale, è fondamentale determinare quale sia la sua frazione organica (monometilmercurio), che determina biomagnificazione nelle catene trofiche.
- policlorobifenili (PCB): composti di sintesi molto stabili, non infiammabili, usati in passato come isolanti termici ed elettrici, fluidi per circuiti idraulici e scambio termico, lubrificanti, ritardanti di fiamma, e additivi in vari prodotti chimici. Persistono a lungo nell'ambiente e possono accumularsi negli organismi lungo le reti trofiche. Alcuni di questi composti hanno tossicità simile alle diossine e vengono denominati PCB-diossina simili (PCB *dioxin-like*, o PCB-dl).
- idrocarburi policiclici aromatici (IPA): composti derivanti dai prodotti petroliferi e dai prodotti delle combustioni di materiali organici e idrocarburi. Nei vertebrati, compresi i pesci, gli IPA sono metabolizzati e non vengono accumulati. Perciò, nell'ambito della CIP AIS, gli IPA vengono analizzati soltanto nei molluschi e nei sedimenti.

- polibromodifenileteri (PBDE) e decabromodifeniletano (DBDPE): ritardanti di fiamma alogenati usati come additivi in diversi polimeri organici e presenti in numerosi prodotti commerciali.
- esabromociclododecano (HBCD): utilizzato per la produzione del polistirene espanso utilizzato in edilizia.
- arsenico e i metalli pesanti nichel, piombo, cadmio e rame: in alcuni casi di origine prevalentemente naturale, in altri casi antropica, sono indicati da diverse normative come sostanze pericolose da monitorare per la loro elevata tossicità.
- fragranze sintetiche, in particolare i muschi policiclici Galaxolide (HHCB) e il suo metabolita ossidato Galaxolidone (HHCB-L), Tonalide (AHTN), Celestolide (ADBI) e Phantolide (AHDI): sono composti appartenenti al gruppo dei *Personal Care Products* (PCPs), sono utilizzati nella produzione di profumi, saponi, prodotti per la pulizia della casa e detersivi e raggiungono gli ecosistemi acquatici attraverso gli scarichi dei depuratori. Sono prodotti persistenti e attualmente non considerati nei monitoraggi ufficiali.
- sostanze perfluoroalchiliche (PFAS): usate a partire dagli anni '50 per rendere idrorepellenti e antimacchia tessuti, carta e recipienti per la cucina, e come componenti di vernici, adesivi, detersivi, prodotti per stampanti, pellicole fotografiche, schiume antincendio e in materiali per microelettronica. Ad oggi sono considerati contaminanti emergenti, caratterizzati da elevata persistenza in ambiente, capaci di accumulare negli organismi e di causare effetti tossici.

Considerando quindi questi analiti, le indagini che interessano l'ecosistema del Lago Maggiore e il suo emissario, il Fiume Ticino, sono finalizzate a monitorare i livelli di contaminazione e individuare eventuali criticità, mediante le seguenti attività:

- analisi dei sedimenti del lago e del Ticino emissario: nella matrice sedimenti si accumulano i contaminanti selezionati per questa indagine;

- analisi del bioaccumulo in diverse specie di molluschi lungo il litorale del lago: questi organismi filtratori sono considerati bioindicatori della contaminazione veicolata dal particolato presente nella colonna d'acqua;

- analisi del bioaccumulo nello zooplancton: questa indagine è finalizzata alla stima del trasferimento dei contaminanti in pesci a dieta zooplanctofaga;

- analisi del bioaccumulo in tre diverse specie ittiche lacustri, un comparto considerato indicatore dello stato di contaminazione dei corpi idrici d'acqua dolce per diverse sostanze prioritarie e capace di trasferire la contaminazione dalla catena trofica acquatica a quella terrestre.

Le attività su alcuni tributari selezionati del lago sono invece finalizzate ad individuare le principali sorgenti di contaminazione, mediante le seguenti indagini:

- analisi dei sedimenti prelevati alla foce dei principali tributari, per monitorare il loro ruolo negli apporti di diversi contaminanti a lago: Ticino Immissario, Tresa, Margorabbia, Boesio, Bardello e Toce;

- analisi del bioaccumulo in due diverse specie ittiche in alcuni tributari, tra cui Toce e Boesio, considerati tra le principali sorgenti di apporto a lago;

- analisi del bioaccumulo in macroinvertebrati bentonici prelevati in diversi punti del Fiume Toce, a monte e a valle del sito industriale di Pieve Vergonte: questi organismi giocano un ruolo chiave nel trasferimento della contaminazione dai sedimenti alla catena trofica; nel triennio di attività è previsto un approfondimento sul ciclo del mercurio nelle stazioni di valle (Bosco Tenso e Ornavasso), teso ad individuare le sorgenti e le dinamiche di trasferimento del contaminante dalle matrici abiotiche alle catene trofiche acquatica e terrestre.

Il presente rapporto illustra i risultati emersi dalle ricerche sul Lago Maggiore e i suoi principali tributari realizzate dall'Istituto di Ricerca Sulle Acque, dall'Università di Milano e dall'Università dell'Insubria nel corso del 2022 per conto della Commissione Internazionale per la Protezione delle Acque Italo-Svizzere (CIPAIS).

I risultati delle ricerche riportati nel presente rapporto confluiscono negli indicatori e nelle linee guida descritte nel Pannello di Controllo e nel Piano d'Azione CIPAIS.

Sintesi

Vengono presentati i risultati raccolti nel 2022 nell'ambito delle ricerche relative alle indagini sulle sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. Le ricerche sono state realizzate dal CNR-IRSA, dall'Università degli Studi di Milano e dall'Università dell'Insubria su mandato della CIPAIS.

Le attività svolte nel 2022 hanno riguardato l'analisi qualitativa e quantitativa di sostanze pericolose (DDX, PCB, PBDE, HBCD, DBDPE, IPA, Hg, fragranze, PFAS) nei sedimenti di diversi tributari, nell'emissario e nei molluschi filtratori, al fine di individuarne l'origine, nonché nello zooplancton, nei macroinvertebrati bentonici e nei pesci, per studiarne il percorso lungo la rete trofica.

In generale, il 2022 è stato un anno caratterizzato da livelli di contaminazione generalmente contenuti in tutte le matrici ambientali indagate, probabilmente per effetto di limitati apporti da bacino legati alle condizioni di siccità che si sono verificate nello scorso anno.

Vengono di seguito riassunti i principali risultati per ogni matrice analizzata:

- **sedimenti dell'emissario**: le concentrazioni di DDX, PCB totali e PBDE nei sedimenti del Ticino Emissario sono risultate contenute e al di sotto di soglie di rischio per gli organismi acquatici calcolate come Q-PEC, così come i valori per le fragranze HHCb e AHTN (rischio basso secondo l'approccio dell'Hazard Quotient - *HQ*) e per il Hg, mentre DBDPE, HBCD e PFAS sono sotto il limite di quantificazione.

- **molluschi**: le concentrazioni di DDX sono risultate basse in tutte le stazioni, sebbene il 15% del totale sia costituito dal composto parentale, indice della permanenza di sorgenti residuali; i valori di PCB e Hg, molto contenuti, sono risultati decrescenti lungo l'asse Nord-Sud, da Brissago verso Ranco; i PBDE hanno mostrato le concentrazioni più elevate a Pallanza e Baveno e il superamento dello Standard di Qualità Ambientale per il biota, una soglia tuttavia molto bassa; gli IPA mostrano invece un aumento rispetto agli anni precedenti e la prevalenza di composti ad elevato numero di anelli condensati (crisene), indice di sorgenti locali pirogeniche.

- **zooplancton**: lo zooplancton presenta concentrazioni contenute di DDX totali, tra cui è presente anche il composto parentale, di PCB e Hg. Considerando la biomassa di zooplancton, che nel 2022 è risultata molto limitata rispetto a quella degli anni precedenti, si conferma che lo stock (*repository*) di contaminanti in questa componente è massimo nella frazione dimensionale $\geq 450 \mu\text{m}$ in primavera, quando la predazione da parte dei pesci pelagici è maggiormente attiva.

- **pesci campionati nel lago**: gli agoni mostrano due superamenti dello Standard di Qualità Ambientale per i DDX totali, uno dei quali (agoni grandi campionati in primavera) si associa anche ad un picco di Hg. Non si evidenziano superamenti per i PCB, che mostrano valori bassi in tutte le specie (agoni, coregoni, gardon). Tutti i pesci superano ampiamente lo Standard di Qualità Ambientale per i PBDE e per il Hg.

- **sedimenti dei tributari**: il Toce si caratterizza per la contaminazione da DDX totali, tra cui permane il composto parentale, da Hg e PCB, ma con valori al di sotto delle soglie di rischio (Q-PEC). I PCB vengono apportati a lago anche da Boesio e Bardello, da cui derivano anche diversi altri contaminanti, quali le fragranze (che determinano un rischio medio secondo l'approccio *HQ*) e i PBDE (con il composto più tossico BDE-209 prevalente). I composti perfluorurati (PFAS) sono risultati presenti solo sporadicamente nei sedimenti e con concentrazioni trascurabili. I tributari generalmente meno contaminati sono il Ticino Immissario e il Margorabbia.

- **pesci campionati nei tributari**: i DDX mostrano i valori più elevati nelle trote e cavedani del Toce, seguiti da quelli del Boesio. Anche i valori dei PCB sono più elevati in questi

due fiumi rispetto a Margorabbia e San Giovanni. Questo andamento è confermato anche per il Hg nei cavedani, mentre i valori di Hg più elevati per la trota si trovano nel San Giovanni. Tutti i campioni superano lo Standard di qualità Ambientale per il Hg e per i PBDE. Quest'ultima classe di composti mostra i massimi nei pesci del Boesio.

- **sedimenti e macroinvertebrati del Toce:** i sedimenti del Toce mostrano in tutti i siti, sia a monte che a valle di Pieve Vergonte, valori di DDX e Hg in linea con il *background*. I macroinvertebrati bentonici mostrano invece un aumento significativo a valle del sito industriale e dimostrano il permanere di una significativa biodisponibilità dei contaminanti accumulati nei sedimenti.

Sebbene con valori contenuti, determinati dalle condizioni di eccezionali di siccità, i risultati del 2022 mostrano la presenza di sorgenti residuali di contaminazione, in particolare per DDX, Hg e IPA. L'analisi degli PFAS, condotta sui sedimenti, mostra la scarsa affinità di questi composti per la fase solida; pertanto, si propone per il 2023 l'analisi di questi composti sui molluschi filtratori, piuttosto che sui sedimenti lacustri.

Summary

The results of the analyses carried out in 2022 within the framework of the investigations on hazardous substances in the ecosystem of Lake Maggiore are here presented. The research was carried out by CNR-IRSA, University of Milan and University of Insubria on behalf of CIP AIS.

The activities performed in 2022 concerned the qualitative and quantitative analysis of hazardous substances (DDX, PCBs, PBDEs, HBCD, DBDPE, PAHs, Hg, fragrances, PFASs) in the sediments of different tributaries of Lake Maggiore, in the effluent (Ticino River) and in lacustrine filter-feeding molluscs, with the aim to identify their sources, as well as in zooplankton, benthic macroinvertebrates and fish, to study their pathway along the food web.

In general, 2022 was a year characterized by low contamination levels in all the environmental compartments investigated, probably due to scarce contributions from the watershed, linked to the drought conditions that occurred last year.

The main results are summarized below:

- **sediments of the effluent:** the concentrations of DDX, PCBs and PBDEs in the sediments of Ticino Emissary were below the risk thresholds for aquatic organisms calculated as Q-PEC, as well as for Hg. The fragrances HHCB and AHTN showed low risk according to the Hazard Quotient approach - *HQ*). DBDPE, HBCD and PFASs were below the limits of quantification.

- **lacustrine molluscs:** DDX concentrations were low at all stations, although the parent compound accounted for 15% of total DDX, showing that active contamination sources are still present; PCB and Hg values, very low, decreased along the North-South axis of the lake, from Brissago towards Ranco; PBDEs showed the highest concentrations in Pallanza and Baveno sites and exceeded the Environmental Quality Standard for biota, which, however, is a very low threshold; PAHs, on the other hand, showed an increase compared to previous years and the prevalence of compounds with a high number of condensed rings (chrysene), proving that local pyrogenic sources may be present.

- **zooplankton:** zooplankton showed low concentrations of total DDX, among which the parent compound was present, PCBs and Hg. Considering the total biomass of zooplankton, which in 2022 was very limited compared to that of previous years, it is confirmed that the stock (*repository*) of contaminants in this compartment is maximum in the size fraction $\geq 450 \mu\text{m}$ in spring, when predation by zooplanktivorous fish is most active.

- **fish sampled in the lake:** concentrations of total DDX exceeded the Environmental Quality Standard in two samples of shad, one of which (large-sized shads sampled in spring) also

showed a peak of Hg. PCBs were low in all species (shad, whitefish, roach), while concentrations of PBDEs and Hg in all fish largely exceed the Environmental Quality Standards.

- **sediments of the main lake tributaries:** the Toce River is characterized by DDX contamination, with the presence of the parent compound, and by Hg and PCBs, but with values below the risk thresholds (Q-PEC). PCBs are carried into the lake also through Boesio and Bardello Rivers, from which various other contaminants also derive, such as fragrances (which determined a moderate risk according to the *HQ* approach) and PBDEs (among which the most toxic compound BDE-209 prevailed). Perfluorinated compounds (PFASs) were found to be present only sporadically in the sediments of the tributaries and with negligible concentrations. The less contaminated tributaries are Ticino Tributary and Margorabbia River.

- **fish sampled in some lake tributaries:** DDX showed the highest values in trouts and chubs collected in the Toce River, followed by those collected in the Boesio River. PCB values were also higher in fish of these two rivers than those collected in Margorabbia and San Giovanni. This trend was confirmed for Hg in chubs, while the highest Hg values for trouts were found in San Giovanni. All samples showed exceedance of the Environmental Quality Standards for Hg and PBDEs. This last class of compounds showed the maxima in fish collected in Boesio.

- **sediments and benthic invertebrates of the Toce River:** sediments of the Toce River showed concentrations of DDX and Hg in line with the background values at all sites, both upstream and downstream of the industrial area of Pieve Vergonte. Benthic macroinvertebrates, on the other hand, showed a significant increase downstream of the industrial site and demonstrate the persistence of significant bioavailability of the contaminants accumulated in sediments.

Although contamination values in 2022 proved to be low due to the exceptional drought conditions, results show the presence of active sources of contamination, in particular for DDX, Hg and PAHs. The analysis of PFASs in sediments proved that these compounds show low affinity for the solid phase; therefore, in 2023 it would be better to perform analysis of PFASs on filter-feeding molluscs rather than on lake sediments.

1. INDAGINI NEL LAGO MAGGIORE E NEL TICINO EMISSARIO

1.1. Inquadramento geografico e stazioni di campionamento

Il Lago Maggiore presenta un bacino principale disposto lungo un asse Nord-Sud, la cui parte più settentrionale si trova in Svizzera (Fig. 1.1.1). La parte italiana è condivisa tra le Regioni Piemonte e Lombardia. Il lago presenta un bacino secondario sulla sponda piemontese, detto Bacino di Pallanza, disposto lungo un asse Ovest-Est. L'emissario del lago è il Fiume Ticino, tributario del Fiume Po. Le principali caratteristiche geografiche e morfometriche e l'uso del suolo nel bacino imbrifero sono riportati in Tabella 1.1.1. Ulteriori dettagli e la descrizione delle principali pressioni sono riportati in Allegato 1.

Tabella 1.1.1. Principali caratteristiche geografiche e morfometriche del Lago Maggiore e uso del suolo nel bacino.

Parametro	Unità di misura	
Latitudine	WGS84 N, gradi decimali	45,9432
Longitudine	WGS84 E, gradi decimali	8,6238
Quota media	m s.l.m.	193
Superficie	km ²	213
Volume	km ³	38
Profondità media	m	200
Profondità massima	m	370
Linea di costa	km	170
Stato trofico		oligo-mesotrofo ^{a,b}
Circolazione		olo-oligomittico ^{a,b}
Tempo medio di ricambio	anni	> 4 anni ^c
Superficie bacino imbrifero	km ²	6599
Popolazione residente	n.	500.000
Uso del suolo: urbano ^d	%	5,2
Uso del suolo: industriale ^d	%	0,9
Uso del suolo: agricolo ^d	%	5,4
Uso del suolo: naturale ^d	%	88,6
Portata del Ticino Emissario (storico) ^e	m ³ s ⁻¹	248±105
Portata del Ticino Emissario nel 2022 ^f	m ³ s ⁻¹	116±37

^a Guilizzoni et al. (2012)

^b Fenocchi et al. (2018)

^c Ambrosetti et al. (2012)

^d Calcolo mediante shapefile CORINE Land Cover riferiti al 2018 (Allegato 1)

^e Media±deviazione standard dei dati di portata media mensile misurati tra il 2001 e il 2018 (dati forniti dalla CIPAIS)

^f Media±deviazione standard dei dati di portata media mensile misurati nel 2022 (dati forniti dal gruppo di lavoro Sezione limnologica del Lago Maggiore della CIPAIS)

Le attività del 2022 hanno previsto l'analisi del bioaccumulo nei molluschi, zooplancton e pesci lacustri e l'analisi delle concentrazioni nei sedimenti del Ticino Emissario.

La Figura 1.1.1 riporta i punti di campionamento nel lago e nell'emissario considerati in questo anno di attività. Le coordinate geografiche sono riportate in Tabella 1.1.2.

Le indagini hanno coperto l'asse principale del lago, da Nord verso la chiusura del bacino, con l'obiettivo di evidenziare le sorgenti di contaminazione e le traiettorie di distribuzione dei contaminanti. Seguendo le dinamiche idrologiche (Ambrosetti et al., 2012), il trasporto dei contaminanti converge verso la parte più meridionale del bacino e, quindi, verso il Ticino Emissario, dove vengono periodicamente monitorate le concentrazioni nei sedimenti.

Inoltre, alcune attività sperimentali si sono concentrate nel Bacino di Pallanza, dove permane la storica contaminazione da DDT e mercurio, veicolata a lago dal Fiume Toce. Lungo questo fiume, a circa 20 km dalla foce, è localizzato infatti un sito industriale che nel secolo scorso ha costituito la sorgente di contaminazione principale per l'intero bacino.

Per quanto riguarda il campionamento dei molluschi, le otto diverse stazioni di campionamento, indicate nella Figura 1.1.1, sono state scelte per coprire il più uniformemente possibile il perimetro del lago, con particolare riguardo alla zona prossima al Bacino di Pallanza, ritenuta l'area a maggiore rischio ambientale per il p,p'-DDT e relativi composti omologhi.

La componente zooplanctonica della zona pelagica del lago è stata campionata nella stazione di Ghiffa, rappresentativa della zona centro-settentrionale del bacino, oltre che per i parametri chimico-fisici e biologici, anche per la contaminazione da DDT e PCB.

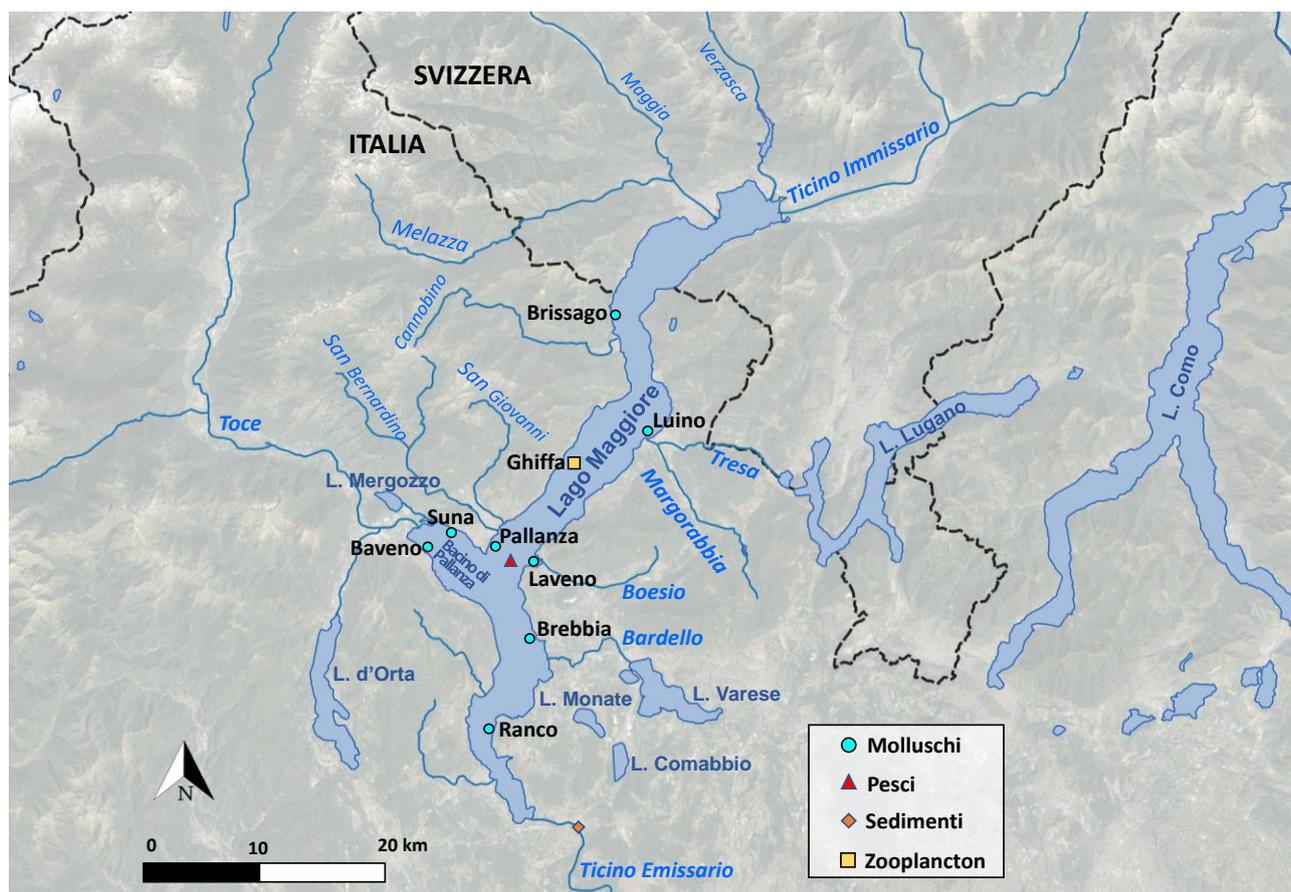


Figura 1.1.1. Mappa del Lago Maggiore e dei punti di campionamento nell'ecosistema lacustre.

Tabella 1.1.2. Coordinate geografiche dei punti di campionamento

Matrice campionata	Periodo di campionamento	Stazione di campionamento	Latitudine N (WGS84, gradi decimali)	Longitudine E (WGS84, gradi decimali)	Note
sedimenti	aprile, luglio e ottobre 2022	Ticino Emissario	45,7217	8,6475	In tutte le campagne il regime idrologico era in portata di magra
molluschi	maggio 2022	Brissago	46,086	8,691	
		Pallanza (V.T.)	45,925	8,566	
		Luino	45,998	8,733	
		Laveno	45,908	8,617	
		Baveno	45,917	8,499	
		Suna	45,934	8,527	
		Brebbia	45,860	8,607	
		Ranco	45,790	8,566	
zooplancton	maggio, luglio, ottobre 2022	Ghiffa	45,975	8,6525	L'area campionata ha coperto un raggio di ca. 100 m attorno al punto indicato
pesci	aprile-maggio, luglio-agosto, ottobre-dicembre 2022	Ghiffa Verbania Oggebbio	-	-	Il punto nella mappa rappresenta la zona di posa delle reti

1.2. Metodi

1.2.1. Campionamento

Il campionamento dei sedimenti nel Ticino Emissario è stato effettuato ad aprile, luglio e ottobre 2022 mediante sessole o cucchiai di acciaio dotati di asta estensibile, nelle zone deposizionali del fiume, dove le frazioni più fini dei sedimenti tendono ad accumularsi. In ogni stazione, sono state miscelate diverse aliquote, per ottenere un campione mediato rappresentativo.

Il prelievo dei bivalvi nel lago è avvenuto nel mese di maggio 2022, corrispondente al loro periodo pre-riproduttivo, in modo da consentire di valutare la concentrazione massima delle diverse classi di composti organici persistenti analizzati. I bivalvi sono stati 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.

Lo zooplancton è stato campionato stagionalmente suddividendolo e analizzandolo in due frazioni dimensionali, utilizzando un retino a bocca larga (diametro pari a 58 cm) con rete in nylon da 450 µm di luce e da 850 µm di luce entro lo strato 0-50 m (frazione ≥ 450 µm e frazione >850 µm).

Il campionamento della fauna ittica si è svolto stagionalmente. Sono state campionate le seguenti specie: coregone lavarello (*Coregonus lavaretus*), agone (*Alosa agone*) e gardon (*Rutilus rutilus*). I campionamenti sono stati effettuati con reti branchiali volanti (non ancorate) e reti da fondo (ancorate) costituite da pannelli con maglie di diversa misura (da 25 a 50 mm). Le prime due specie sono state catturate in zona pelagica nell'area lacustre compresa tra Ghiffa e Verbania, mentre i gardon sono stati catturati in zona litorale nel Comune di Verbania.

1.2.2. Analisi

Per quanto riguarda i sedimenti, sui campioni liofilizzati e setacciati al vaglio dei 63 µm è stata condotta la determinazione del carbonio organico secondo il metodo Walkley Black (par. A2.1, Allegato 2).

I pesci sono divisi per specie e analizzati per i principali parametri biometrici (lunghezza totale, peso totale, sesso) (par. A2.10). Per ogni esemplare è stata determinata l'età mediante scalimetria. I pool di filetti caudali sono stati composti unendo esemplari della stessa specie e classe di taglia, omogenizzati e liofilizzati.

Le analisi dei composti organici (DDX, PCB, PCB-dl, PBDE, HBCD, DBDPE e Fragranze) nei sedimenti e nei pesci sono state condotte in GC-MS/MS mediante diluizione isotopica su campioni liofilizzati e omogenizzati. L'analisi dei composti perfluoroalchilici è stata invece condotta in UPLC. I protocolli dettagliati sono riportati nei paragrafi A2.2-A2.5.

Le analisi di mercurio totale nei sedimenti e negli organismi sono state condotte utilizzando un analizzatore diretto di mercurio (DMA80, *Direct Mercury Analyzer*, FKV, Bergamo) (par. A2.6).

Per quanto riguarda i molluschi, per ciascun pool di bivalvi si è proceduto all'analisi gas-cromatografica mediante spettrometria di massa (GC-MS/MS) dei composti prioritari p,p'-DDT e i cinque rispettivi composti omologhi, 14 policlorobifenili (PCB), 12 dioxin-like PCB, 18 idrocarburi policiclici aromatici (IPA) e 14 PBDE (polibromodifenileteri), per un totale di 64 composti analizzati per ciascun sito di campionamento (par. A2.7).

Per lo zooplancton, una parte del campione è stata liofilizzata per la determinazione analitica dei pesticidi clorurati e dei PCB mediante GC-MS (par. A2.8). Parte del campione liofilizzato è stato impiegato per l'analisi degli isotopi stabili (SIA, *Stable Isotope Analysis*) (par. A2.9). Una parte del campione, infine, è stata fissata in alcool per la determinazione tassonomica (par. A2.9).

1.3. Indagine sui sedimenti del Ticino Emissario

1.3.1. Concentrazioni di microinquinanti organici

Licia Guzzella, Claudio Roscioli, Stefano Tasselli, *CNR-IRSA, Brugherio (MB)*
Laboratorio Eurolab SRL, San Giuseppe di Cassola (VI)

I risultati relativi al contenuto di carbonio organico del Ticino Emissario sono riportati nella Tabella 1.3.1.1.

Tab. 1.3.1.1. Contenuto di carbonio organico (%) nei sedimenti del Ticino Emissario campionati nel corso del 2022.

Ticino Emissario	Aprile	Luglio	Ottobre
Carbonio Organico (%)	4,6	4,8	2,6

Le concentrazioni di DDX nel Ticino Emissario risultano stabili nei tre campionamenti eseguiti, con un solo calo significativo in ottobre 2022 e una prevalenza del 4,4'-DDT rispetto agli altri DDX (Fig. 1.3.1.1).

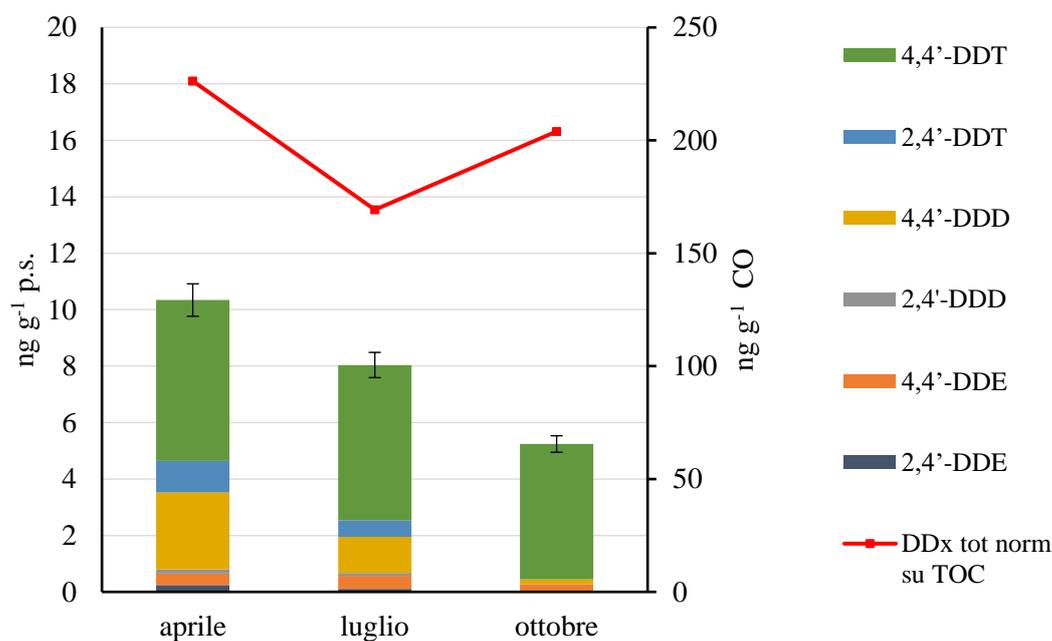


Fig. 1.3.1.1. Concentrazioni di DDX (ng g^{-1} p.s. e ng g^{-1} CO) nei sedimenti del Ticino Emissario.

Per quanto concerne i PCB totali, i valori sono in generale molto contenuti (inferiori a 10 ng g^{-1} p.s.), con valore minimo sempre ad ottobre 2022 (Fig. 1.3.1.2). Prevalgono i congeneri PCB-153, -101, -138.

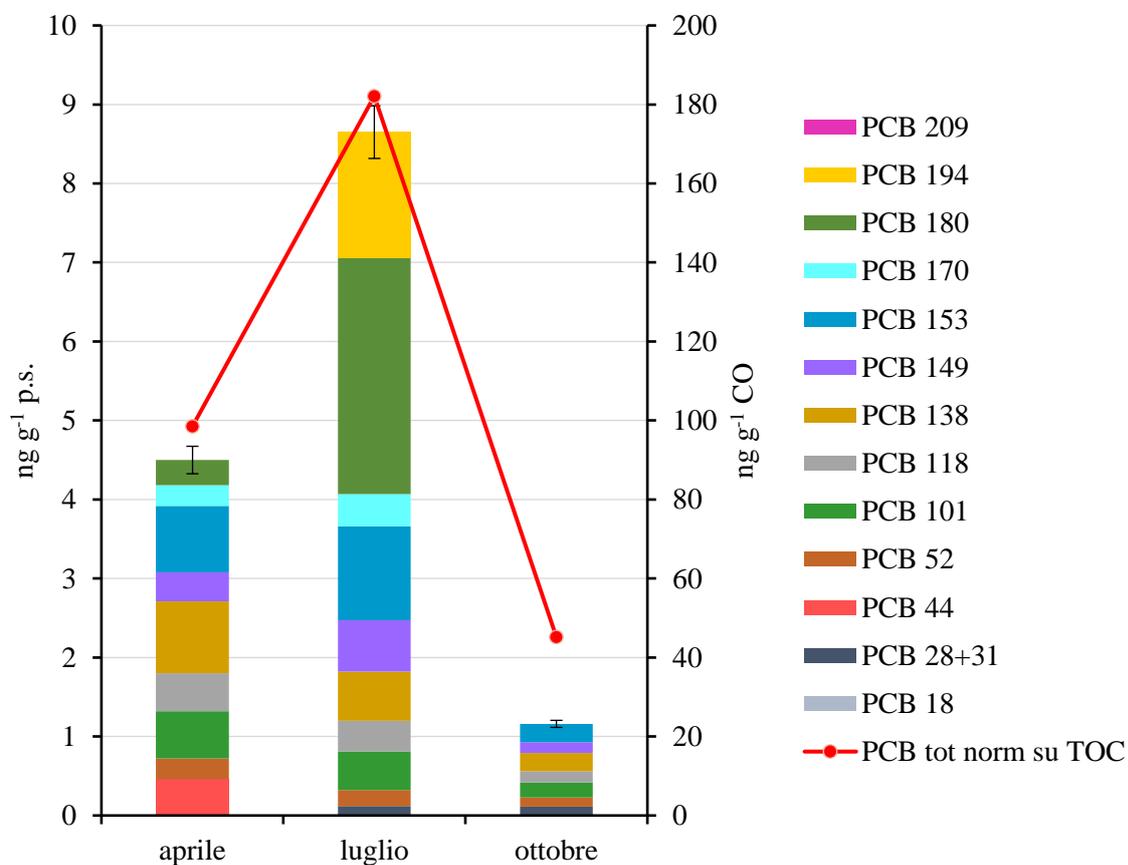


Fig. 1.3.1.2. Concentrazioni di PCB totali (ng g^{-1} p.s. e ng g^{-1} CO) nei sedimenti del Ticino Emissario.

Si ripete anche per i PBDE lo stesso andamento, con minimi in ottobre 2022 (Fig. 1.3.1.4). Si osserva la prevalenza del congenere BDE-209, tranne nel caso del campione di luglio 2022, in cui si osserva la prevalenza del più piccolo e stabile congenere BDE-47.

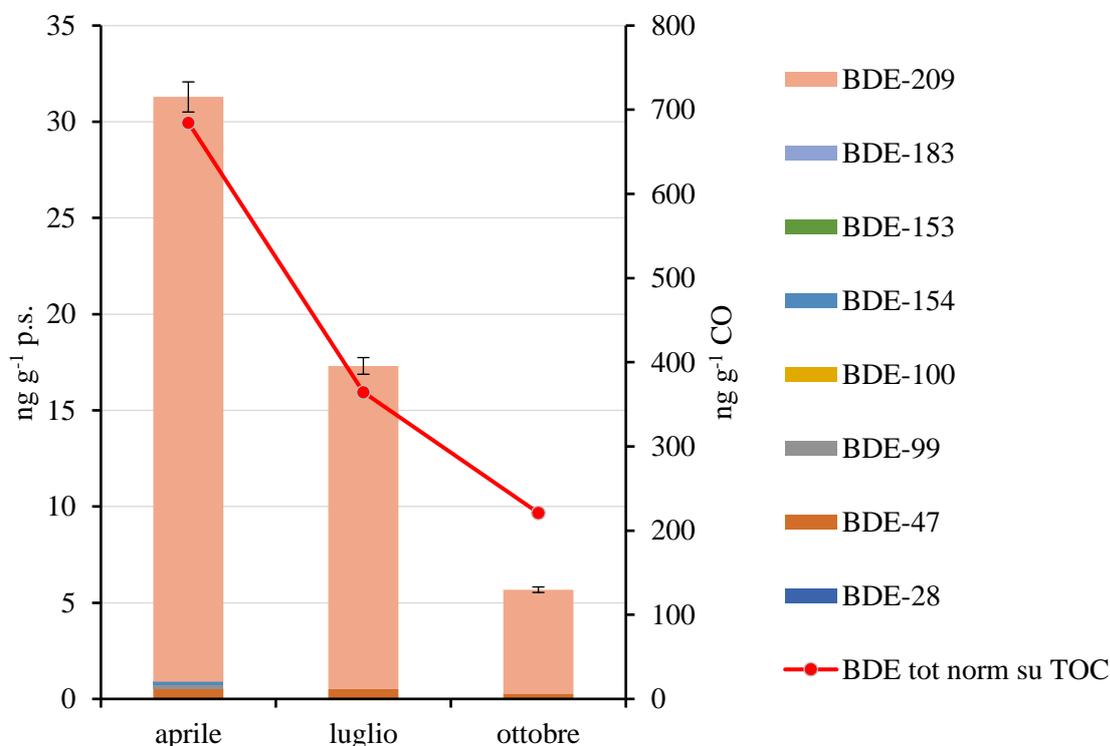


Fig. 1.3.1.3. Concentrazioni di PBDE totali (ng g⁻¹ p.s. e ng g⁻¹ CO) nei sedimenti del Ticino Emissario.

La contaminazione da DBDPE e HBCD non risulta essere quantificabile in nessuno dei campioni considerati.

Per le fragranze, i composti presenti sono l'HHCB e, in misura minore, l'AHTN. Ad ottobre 2022 le fragranze sono inferiori al limite di rilevabilità (par. A2.3), ovviamente anche sul dato normalizzato sul TOC (Fig. 1.3.1.4).

I composti perfluoroalchilici (PFAS) sono risultati inferiori al limite di quantificazione (par. A2.4) per tutti i campionamenti effettuati.

Per valutare la qualità dei sedimenti di ecosistemi d'acqua dolce e marina, sono stati applicati i valori guida utilizzati negli Stati Uniti (SQG: Sediment Quality Guidelines) per la stima delle concentrazioni ad effetto tossico di alcuni inquinanti prioritari. Tali valori permettono di definire la qualità dei sedimenti e di stimarne il rischio ecologico (MacDonald et al., 2000). MacDonald et al. (2000) hanno effettuato la stima degli effetti tossici sulla base del valore di PEC (*Probable Effect Concentration*) o concentrazione al di sopra della quale è probabile avere effetti tossici sulla fauna macrobentonica di fondo. Long et al. (2006) hanno proposto l'applicazione della media dei quozienti PEC o Q-PEC, ottenuta per le diverse sostanze, allo scopo di definire la tossicità media di miscele di contaminanti presenti nel sedimento. Utilizzando questo metodo di valutazione, i campioni di sedimento sono da considerarsi sicuramente non tossici se il valore di Q-PEC medio è inferiore a 0,1, mentre per valori di Q-PEC ≥ 0,5 il rischio di tossicità è elevato o molto elevato se superiore a 2. Il calcolo del valore di Q-PEC è stato condotto per il Ticino Emissario in quanto in questo fiume è stata indagata una ampia gamma di composti organici, tra cui i vari congeneri e metaboliti del DDX e l'insieme di 13 congeneri dei PCB. Non essendo stati stabiliti da MacDonald et al. (2000) valori di riferimento per i PBDE,

questi non sono stati quindi inclusi nel calcolo. A livello normativo internazionale, per il BDE-209 è stato stabilito dal *Canadian Environmental Quality Guideline* un valore guida nei sedimenti normalizzati sul 1% di C.O., pari a 19 ng g^{-1} (*Canadian Environmental Protection Act*, 2013). Un valore di guideline non può però essere utilizzato nel calcolo di PEC/TEC in quanto molto protettivo.

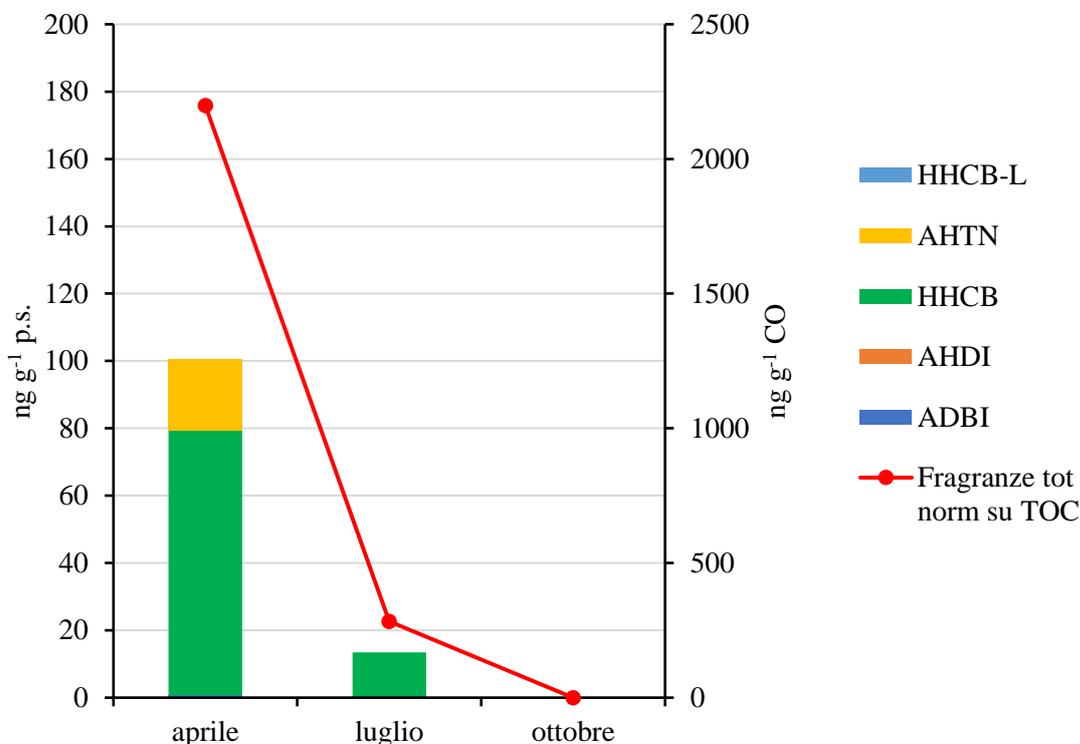


Fig. 1.3.1.4. Concentrazioni di Fragranze (ng g^{-1} p.s. e ng g^{-1} CO) nei sedimenti del Ticino Emissario. Il dato rappresentato con lo zero indica un valore sotto il limite di quantificazione.

Il valore Q-PEC risulta inferiore agli anni passati ed è pari a 0,044 per il Ticino Emissario; quindi, può essere valutato come non tossico. In questa valutazione pesano in modo significativo i valori di 2,4'-DDT+4,4'-DDT, che sono sempre stati elevati nel Ticino Emissario.

Per quanto riguarda le fragranze sintetiche, attualmente non esistono valori guida utilizzati per valutare la qualità dei sedimenti di ecosistemi di acqua dolce e marina. In questo rapporto è stata eseguita una valutazione di rischio ambientale preliminare utilizzando l'approccio "Hazard Quotient" (*HQ*) (Raybould et al., 2011). *HQ* rappresenta il rapporto tra la potenziale esposizione ad una sostanza e il livello al quale non sono attesi effetti avversi sugli organismi acquatici. Il potenziale rischio ambientale dato dalle fragranze sintetiche nei sedimenti è stato considerato calcolando l'*HQ* mediante l'equazione:

$$\frac{MEC}{PNEC}$$

dove *MEC* si riferisce alla concentrazione ambientale misurata e *PNEC* si riferisce alla prevedibile concentrazione senza effetti (*Predicted No-Effect Concentration*). Secondo gli *European Union Risk Assessments*, i valori di *PNEC* per HHCB e AHTN nei sedimenti sono rispettivamente 1970 ng g^{-1} p.s. e 1720 ng g^{-1} p.s. (European Commission, 2008a, 2008b). Complessivamente, valori di *HQ* $> 1,0$ indicano che è previsto un rischio elevato, mentre valori compresi tra 0,1 e 1,0 indicano un rischio medio e valori $< 0,1$ indicano un rischio basso (Sánchez-Bayo et al., 2002). In questo rapporto è stato poi calcolato il rischio ecologico combinato dato dalla somma dei singoli *HQ_i* di ciascuna fragranza (Guo et al., 2013). In questo caso, un *HQ* combinato $\leq 0,01$ oppure compreso tra 0,01 e 0,1 oppure compreso tra 0,1 e 1 e $\geq 1,0$

può essere tradotto in un livello di rischio ecologico pari rispettivamente a un rischio trascurabile, rischio basso, medio e alto (Lee et al., 2014). Nel Ticino Emissario è stato evidenziato un probabile rischio basso solo considerando il rischio ecologico combinato nei campioni di aprile e luglio 2022.

1.3.2. Concentrazioni di mercurio

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

Le concentrazioni di mercurio nei sedimenti del Ticino Emissario sono risultate contenute (Figura 1.3.2.1) e in linea con quanto registrato nel 2021 (CIP AIS, 2022). Questo risultato può essere attribuibile alla scarsa piovosità che ha caratterizzato l'ultimo anno (ARPA Piemonte, 2023; <https://www.arpalombardia.it/archivio-bollettini-idrologici/?tipologia=idror>) (cfr. portate del fiume in Tabella 1.1.1), che può aver limitato il trasporto di sedimenti e particolato fine dal bacino verso la chiusura del lago, nonché l'apporto dall'atmosfera. I valori sono significativamente inferiori al cb-TEC (*consensus-based Threshold Effect Concentration*), ossia la soglia al di sotto della quale non sono attesi effetti avversi sugli organismi acquatici (MacDonald et al., 2020).

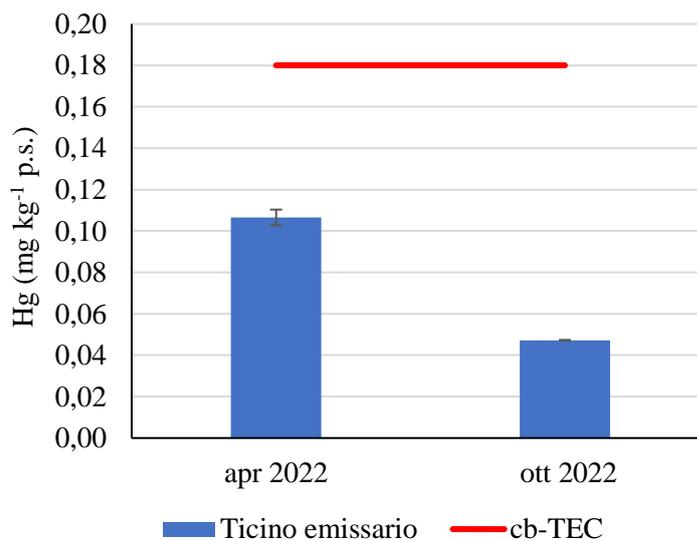


Fig. 1.3.2.1. Valori di mercurio totale, espressi su peso secco (p.s.), analizzati nei sedimenti del Ticino emissario campionati nel 2022. Le barre nere rappresentano la deviazione standard delle analisi in triplo. La linea rossa rappresenta il cb-TEC, ossia la soglia al di sotto della quale non sono attesi effetti avversi sugli organismi acquatici (MacDonald et al., 2020).

1.4. Biomonitoraggio con molluschi bivalvi

1.4.1. Analisi dei contaminanti organici

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

In questo programma di attività, per la prima volta, è stato utilizzato *Unio elongatulus* come organismo-sentinella, a causa delle sempre maggiori difficoltà a campionare *Dreissena polymorpha* in alcuni punti di prelievo del Verbano. Ciò non dovrebbe comunque modificare i risultati e i confronti spaziali e temporali, in quanto il nostro Gruppo di ricerca aveva già

confrontato negli anni passati le capacità di bioaccumulo delle classi di composti organici persistenti oggetto di analisi per queste due specie di bivalvi, che sono risultate perfettamente confrontabili tra loro. Tutti i risultati presentati sono normalizzati sulla frazione lipidica per consentire un corretto confronto tra stazioni di campionamento.

La Figura 1.4.1.1 mostra un andamento piuttosto particolare, ma rilevato anche in altre precedenti annualità, caratterizzato dal fatto che la stazione di Baveno, generalmente quella che presenta la contaminazione da DDX maggiore, nel 2022 mostra invece dei livelli piuttosto bassi (145 ng g⁻¹ lipidi) e inferiori a tutte le altre stazioni. I valori di DDX totali sono comunque molto bassi lungo tutto il perimetro del Verbano, con un valore massimo rilevato a Pallanza (258 ng g⁻¹ lipidi), seguito dai tre siti di Brebbia, Luino e Suna. Questi livelli sono probabilmente legati a un ingresso estremamente ridotto di DDX nel lago dal bacino imbrifero, a seguito delle caratteristiche meteorologiche particolari della primavera 2022, risultata molto seccitosa. Dal punto di vista del *pattern* di contaminazione, i composti omologhi p,p'-DDX sono sempre maggiori rispetto ai rispettivi o,p'-DDX, come atteso. Mediamente, i composti omologhi più ritrovati sono stati il p,p'-DDD (32%) e il p,p'-DDE (30%), seguiti dal p,p'-DDT (15%), la cui percentuale non è certo da considerare trascurabile e che può essere indice del fatto che, seppur a seguito di uno scarso apporto dal bacino imbrifero, il composto parentale è comunque ancora presente nel Verbano.

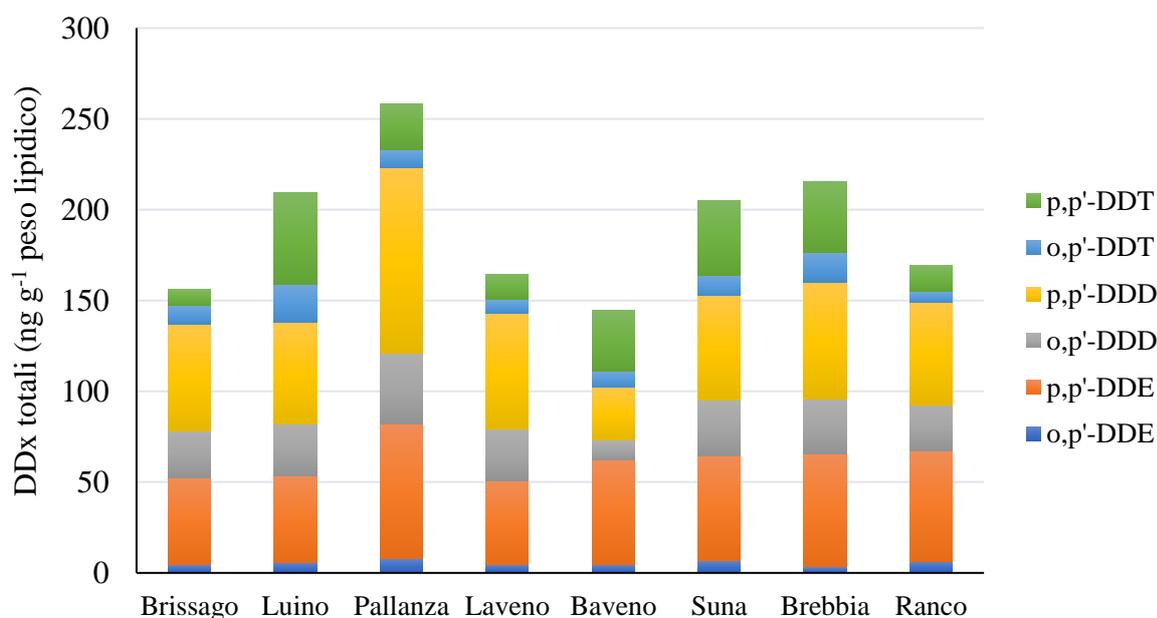


Fig. 1.4.1.1 Valori dei DDX totali (espressi su peso lipidico) misurati in *Unio elongatulus*, differenziati per composto omologo nelle 8 stazioni di campionamento del Verbano.

I PCB non *dioxin-like* confermano il rilascio estremamente modesto di composti organici di sintesi dal bacino del Verbano (Fig. 1.4.1.2), in quanto il valore massimo di PCB totali è stato misurato nella stazione più settentrionale di Brissago (202 ng g⁻¹ lipidi), mentre il più basso è stato rilevato in quella più meridionale di Ranco (81 ng g⁻¹ lipidi). Tra 14 congeneri analizzati, i valori mediamente più elevati sono stati ottenuti per il CB-138, CB-153, CB-118 e CB-180. Come per gli anni precedenti, i PCB non rappresentano neppure nel 2022 un problema ambientale rilevante.

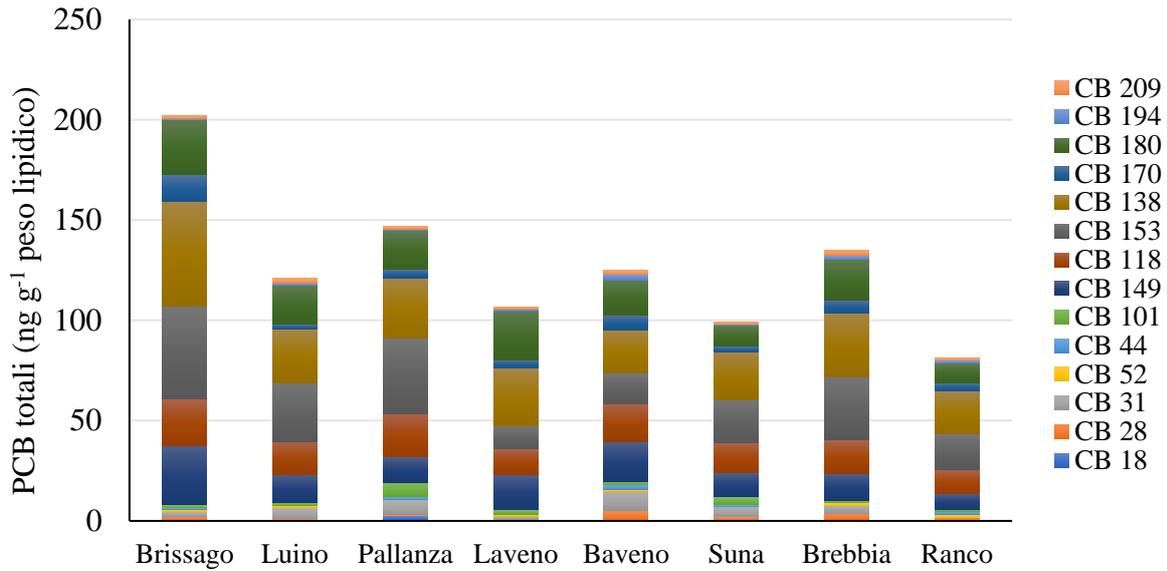


Fig. 1.4.1.2 Valori dei PCB totali (espressi su peso lipidico) misurati in *Unio elongatulus*, differenziati per congenere nelle 8 stazioni di campionamento del Verbano.

Lo stesso andamento è stato ottenuto esattamente anche per i *dioxin-like* PCB (Fig. 1.4.1.3), con livelli più alti a Brissago (47 ng g^{-1} lipidi) e più bassi a Ranco (25 ng g^{-1} lipidi), indicando un andamento decrescente da Nord a Sud. Il congenere mediamente più abbondante è stato il CB-114, seguito dal CB-123 e CB-157, mentre gli altri hanno raggiunto valori trascurabili. Mediamente, i *dioxin-like* PCB misurati rappresentano una frazione di circa il 29% di tutti i PCB analizzati. Tale dato non è affatto trascurabile perché significa che circa 1/3 dei PCB totali è costituito dalla frazione più pericolosa dal punto di vista ambientale.

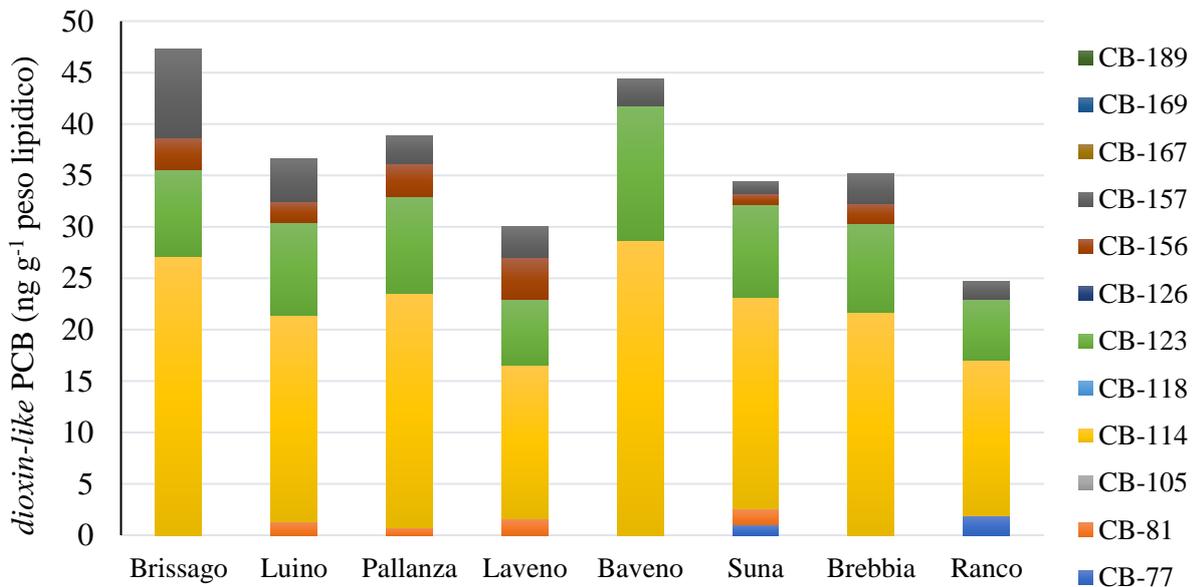


Fig. 1.4.1.3 Valori dei *dioxin-like* PCB (espressi su peso lipidico) misurati in *Unio elongatulus*, differenziati per congenere nelle 8 stazioni di campionamento del Verbano.

La Figura 1.4.1.4 mostra l'andamento della concentrazione dei PBDE nelle 8 stazioni di campionamento. A differenza delle due classi di PCB descritte precedentemente, i livelli maggiori sono stati misurati nei due siti di Pallanza (60 ng g⁻¹ lipidi) e Baveno (56 ng g⁻¹ lipidi), mentre Suna ha mostrato i livelli più bassi di tali ritardanti di fiamma (26 ng g⁻¹ lipidi). Tenendo conto che non è stato possibile analizzare il BDE-209 per difficoltà analitiche insite nella sua determinazione, il composto maggiormente presente nella miscela è stato il BDE-47 seguito, in alcune stazioni di prelievo, dal BDE-99. È opportuno sottolineare che, a differenza di tutte le altre classi di composti organici persistenti analizzate nei bivalvi, quella riferita ai PBDE è l'unica che ha mostrato un superamento dei limiti proposti per lo standard di qualità ambientale (SQA_{biota}) pari a 8,5 pg g⁻¹ p.f. come somma dei BDE-28, 47, 99, 100, 153, 154, che è comunque un ordine di grandezza inferiore rispetto agli SQA definiti per le altre classi di contaminanti.

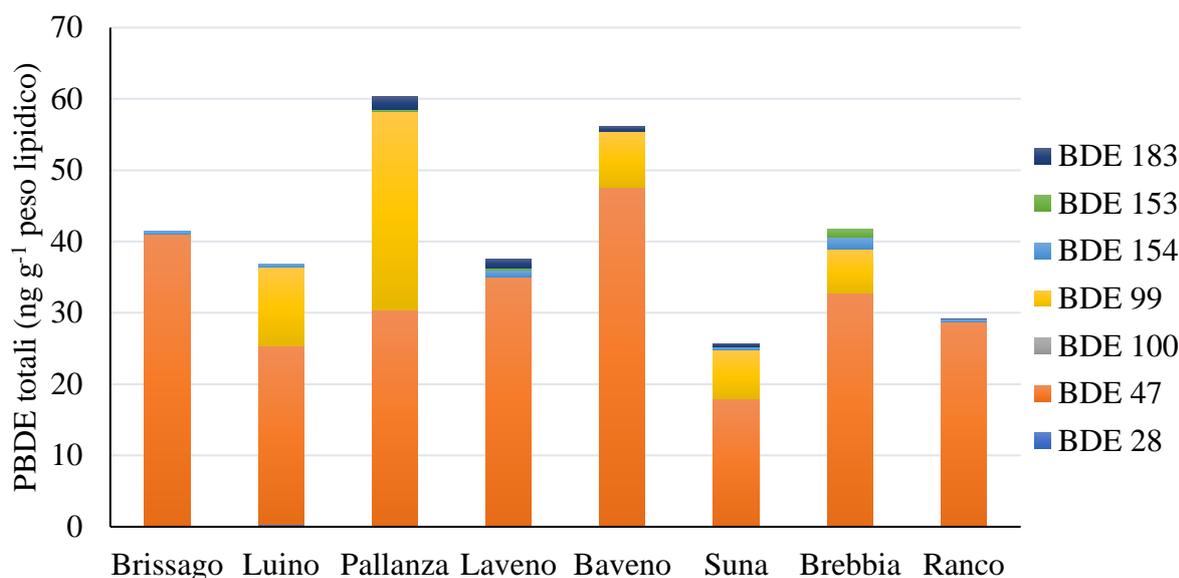


Fig. 1.4.1.4 Valori dei PBDE totali (espressi su peso lipidico) misurati in *Unio elongatulus*, differenziati per congenere nelle 8 stazioni di campionamento del Verbano.

Infine, la Figura 1.4.1.5 indica un dato in controtendenza, in quanto i livelli degli IPA totali mostrano valori piuttosto elevati, almeno per alcuni siti di campionamento, se confrontati con i dati pregressi riferiti agli anni precedenti. Piuttosto sorprendentemente, infatti, Baveno ha mostrato i valori di IPA più elevati (2014 ng g⁻¹ lipidi), superando di gran lunga quelli misurati a Ranco (995 ng g⁻¹ lipidi), il secondo sito più contaminato, fino ad arrivare a Brebbia dove abbiamo misurato la concentrazione di IPA più bassa (76 ng g⁻¹ lipidi). Tale evidente differenza di contaminazione osservata tra le 8 diverse stazioni di campionamento è indice di sorgenti puntiformi di origine prettamente pirogenica, legata quindi a combustioni incomplete di materiali organici piuttosto che a sversamenti diretti d'idrocarburi, in quanto gli IPA a maggior numero di anelli aromatici condensati sono la frazione prevalente in tutti i siti di prelievo. Come possiamo osservare, il composto maggiormente rilevato in tutte le stazioni è stato il crisene, che possiede 4 anelli aromatici condensati, mentre gli altri IPA sono presenti solo a concentrazioni trascurabili.

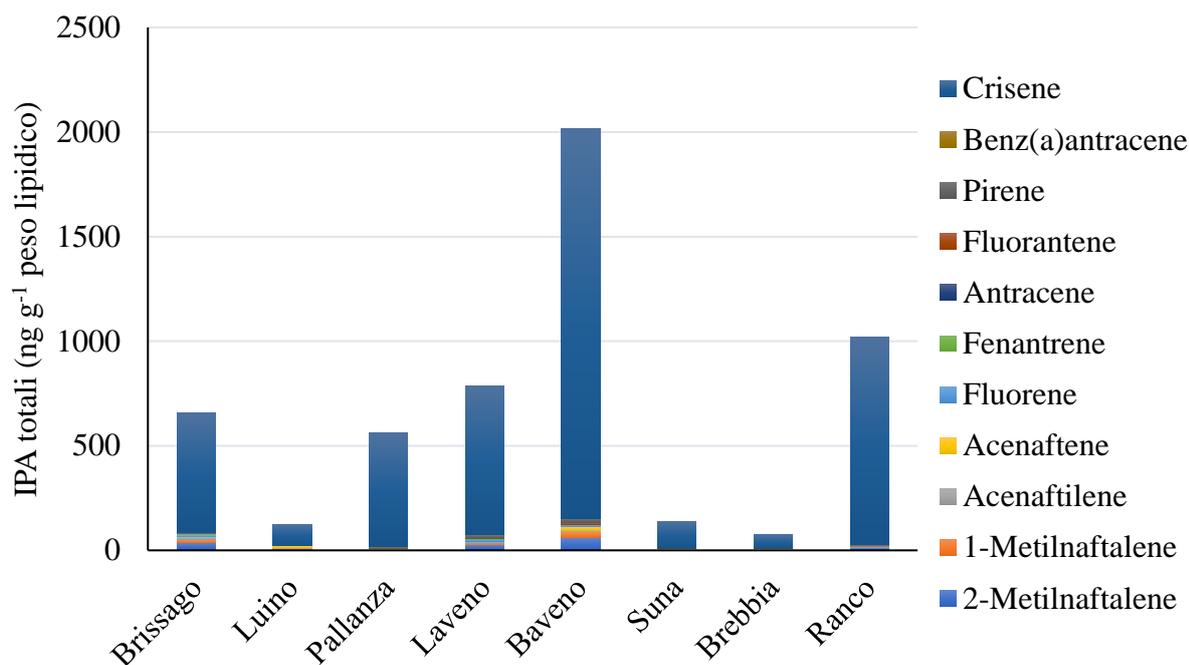


Fig. 1.4.1.5 Valori degli IPA totali (espressi su peso lipidico) misurati in *Unio elongatulus*, differenziati per congenere nelle 8 stazioni di campionamento del Verbano.

1.4.2. Analisi del mercurio

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

Le stazioni di Baveno, Suna e Pallanza, situate nel Bacino di Pallanza in una zona di influenza del Fiume Toce, mostrano valori di mercurio in linea con quelli delle altre stazioni, collocate lungo l'asse Nord-Sud del lago (Fig. 1.4.2.1). Questo risultato può essere dovuto a limitati apporti da bacino, legati alle condizioni di siccità che hanno caratterizzato il 2022 (ARPA Piemonte, 2023) (cfr. portate dei tributari in Tabella 2.1.1). La concentrazione riscontrata a Baveno è in linea con quella di Ranco, la stazione più meridionale, vicina alla chiusura del lago, dove il particolato fine tende ad accumularsi. Il valore più elevato è stato rilevato per Brissago, la stazioni più a Nord, come già rilevato nel 2020 (CIPAIS, 2021): questa evidenza potrebbe indicare l'esistenza di qualche sorgente locale di contaminazione.

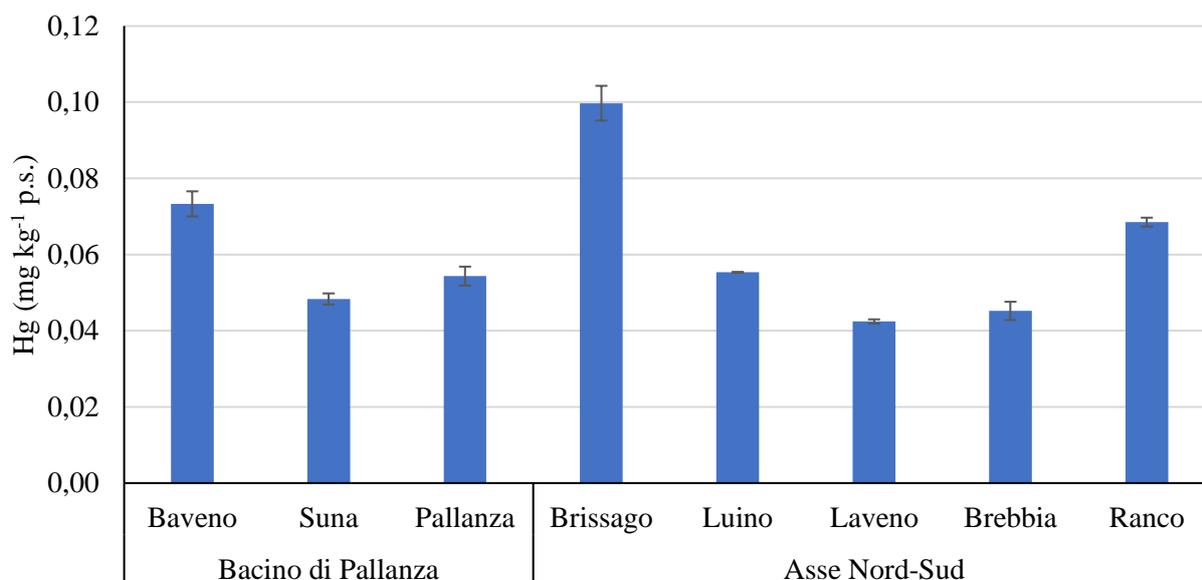


Fig. 1.4.2.1. Valori di mercurio totale, espressi su peso secco (p.s.), riscontrati in pool di individui di molluschi del genere *Unio* campionati nel 2022 in otto stazioni del Lago Maggiore, situate nel Bacino di Pallanza e lungo l'asse Nord-Sud del lago. Le barre nere rappresentano la deviazione standard delle analisi in triplo.

1.5. Contaminanti nello zooplancton

1.5.1. Analisi dei contaminanti organici

Roberta Bettinetti, Carlo Dossi, Ginevra Boldrocchi, Rossella Perna, Benedetta Villa, *Università dell'Insubria (CO-VA)*

Roberta Piscia, Monica Beltrami, Marina Manca, *CNR-IRSA, Verbania (VB)*

Si evidenzia una maggiore percentuale lipidica in primavera nella frazione di dimensioni inferiori. In autunno non è stato possibile ottenere sufficiente materiale della frazione ≥ 850 per poter effettuare le analisi (Fig. 1.5.1.1).

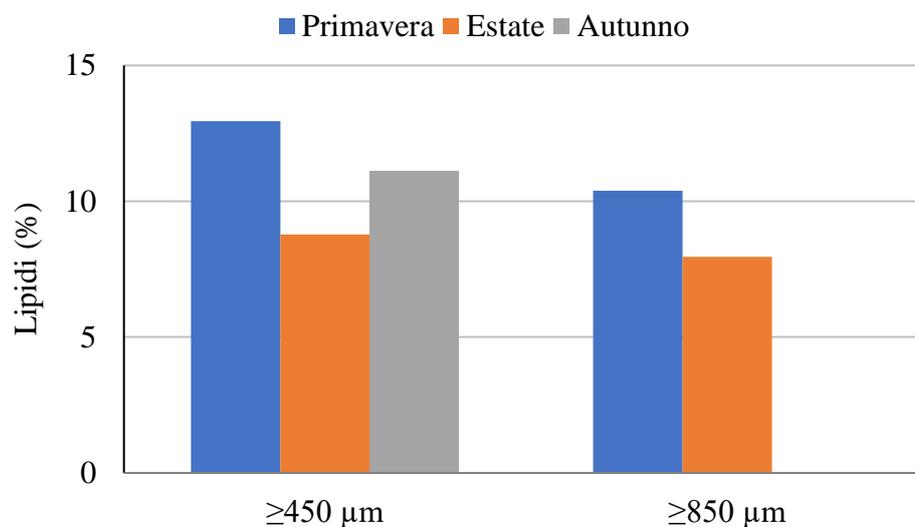


Fig. 1.5.1.1. Percentuali lipidiche dei campioni di zooplancton campionati in tre stagioni del 2022 nel Lago Maggiore e appartenenti a due classi dimensionali (≥ 450 μm e ≥ 850 μm).

Si evidenzia una maggiore concentrazione di DDT totali nella frazione di dimensioni inferiori, in primavera (Fig. 1.5.1.2).

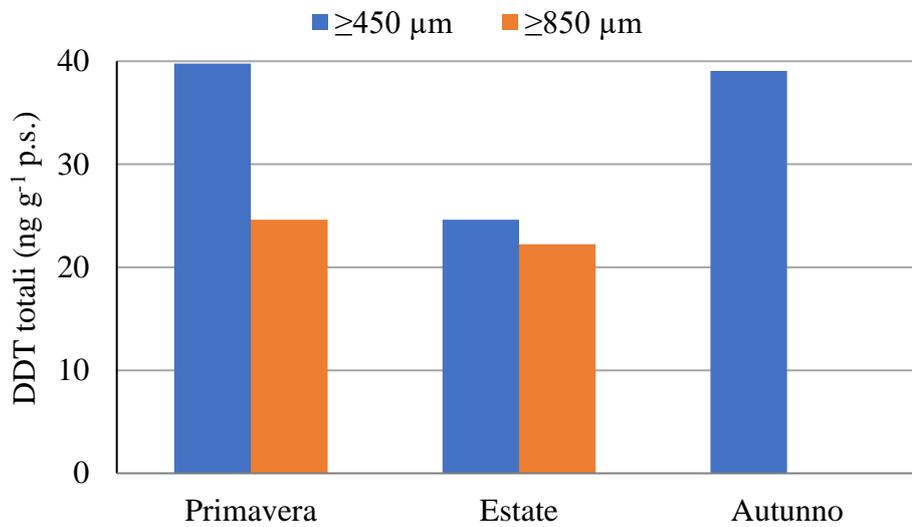


Fig. 1.5.1.2. Concentrazioni di DDT totali dei campioni di zooplancton campionati in tre stagioni del 2022 nel Lago Maggiore e appartenenti a due classi dimensionali ($\geq 450 \mu\text{m}$ e $\geq 850 \mu\text{m}$).

Si evidenzia la prevalenza di p,p'-DDE in tutti i campioni analizzati, con valori superiori a $10 \text{ ng g}^{-1} \text{ p.s.}$ in primavera e autunno nella frazione di dimensioni inferiori (Fig. 1.5.1.3), quando è anche presente il composto parentale p,p'-DDT con valori superiori a $5 \text{ ng g}^{-1} \text{ p.s.}$

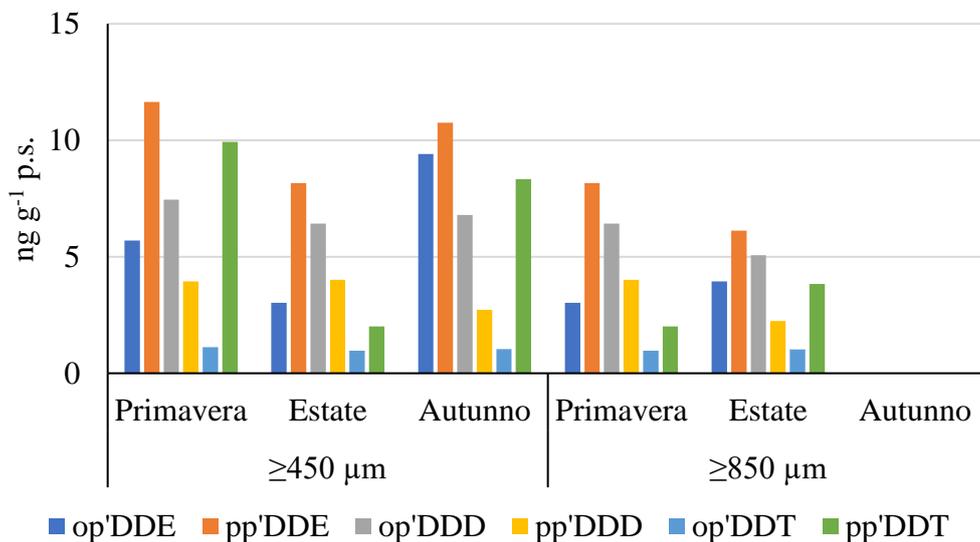


Fig. 1.5.1.3. Concentrazioni di isomeri e congeneri di DDT dei campioni di zooplancton campionati in tre stagioni del 2022 nel Lago Maggiore e appartenenti a due classi dimensionali ($\geq 450 \mu\text{m}$ e $\geq 850 \mu\text{m}$).

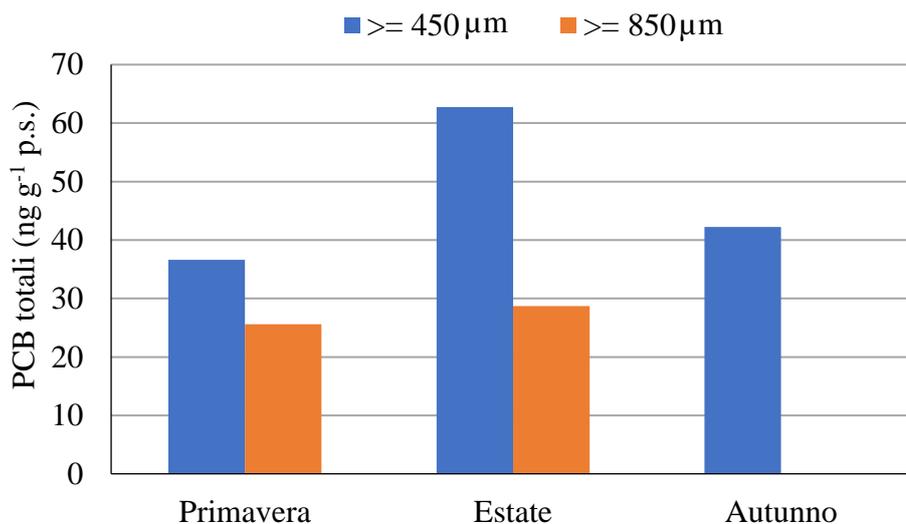


Fig. 1.5.1.4. Concentrazioni di PCB totali dei campioni di zooplancton campionati in tre stagioni del 2022 nel Lago Maggiore e appartenenti a due classi dimensionali ($\geq 450 \mu\text{m}$ e $\geq 850 \mu\text{m}$).

Si evidenzia la prevalenza di PCB nella frazione dimensionale inferiore, con valori massimi in estate (Fig. 1.5.1.4).

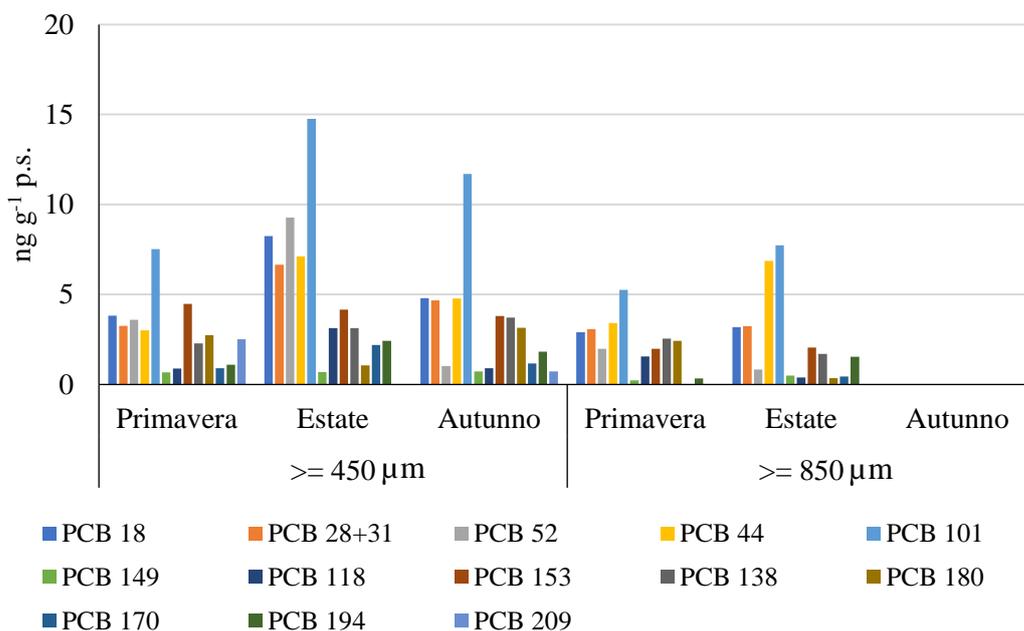


Fig. 1.5.1.5. Concentrazioni dei singoli PCB dei campioni di zooplancton campionati in tre stagioni del 2022 nel Lago Maggiore e appartenenti a due classi dimensionali ($\geq 450 \mu\text{m}$ e $\geq 850 \mu\text{m}$).

Si evidenzia la prevalenza di PCB-101 e PCB-44 con concentrazioni superiori nella frazione dimensionale inferiore (Fig. 1.5.1.5).

Nel 2022 la dinamica stagionale dello zooplancton nelle due frazioni analizzate è risultata anomala dati gli inusuali bassi valori di biomassa rilevati (Fig. 1.5.1.6). Sia il consueto picco primaverile che i valori registrati nei successivi campionamenti sono risultati nettamente

al di sotto dei valori degli anni precedenti (media annuale del periodo 2016-2021 = 12,5 mg m⁻³; media annuale nel 2022 = 4,8 mg m⁻³; Piscia et al. submitted). Nella frazione ≥ 450 μm il picco primaverile è stato determinato per il 76% da *Daphnia* e per la restante parte in misura paritetica da *Eubosmina* e dai copepodi (diaptomidi + ciclopidi). L'analisi microscopica dei campioni appartenenti alla frazione dimensionale maggiore (≥ 850 μm) ha evidenziato la costante dominanza dei grandi cladoceri predatori (*Bythotrephes* e *Leptodora*) e un modesto contributo relativo del filtratore non selettivo *Daphnia* in primavera (27%)

La stima delle concentrazioni di inquinanti è fondamentale per individuare una scala di tossicità in riferimento ad altri ambienti. Il Lago Maggiore, ad esempio, sotto questo punto di vista si colloca, rispetto ai laghi subalpini Como ed Iseo, in posizione apicale per concentrazione di DDT_{tot}, PCB_{tot} e PFAS (Pascariello et al., 2019). Laddove si intenda stimare la quantità di contaminate potenzialmente veicolata dallo zooplankton, e dunque individuarne il percorso attraverso la rete trofica, la misura utile è quella della stima della quantità di inquinante immagazzinata nel popolamento zooplanctonico (*repository*; Piscia et al. 2023; Fig. 1.5.1.6). In questo caso, i valori massimi sono raggiunti in primavera, mentre in estate e in autunno, data la bassa quantità di biomassa zooplanctonica presente nella colonna d'acqua, essi sono minimi in entrambe le frazioni dimensionali analizzate.

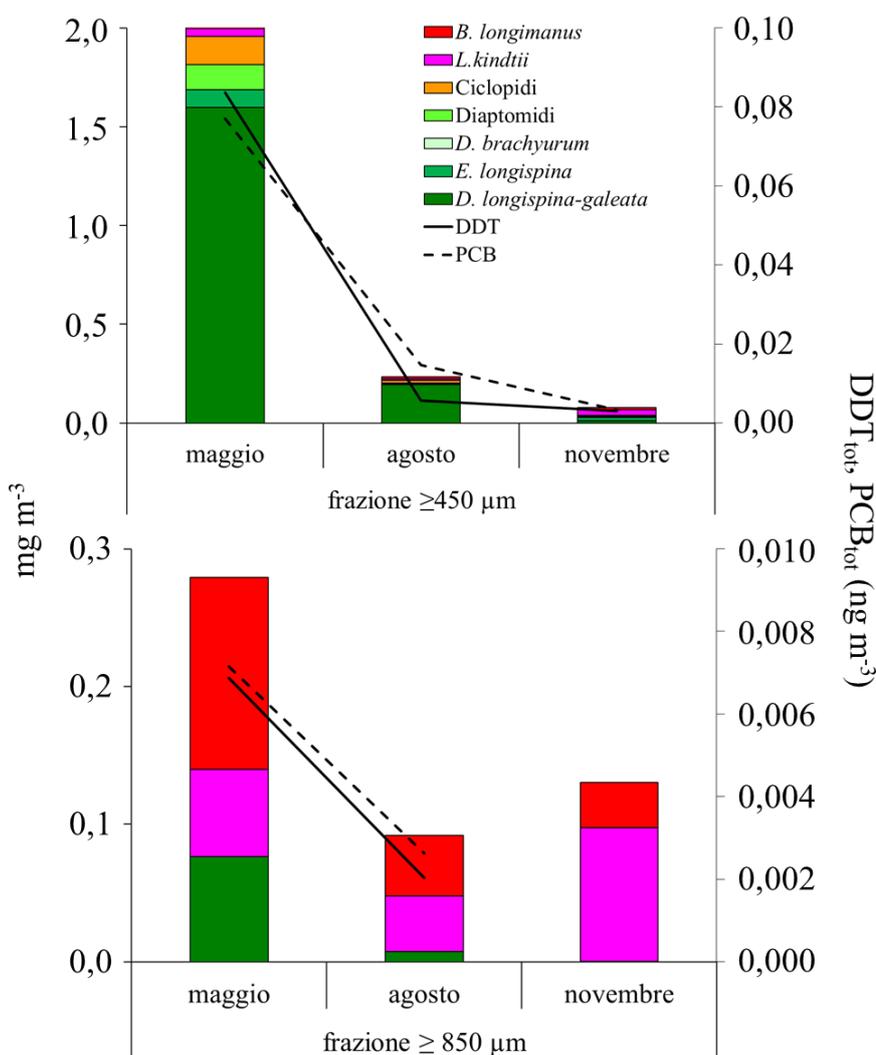


Fig. 1.5.1.6. Contributo dei taxa zooplanctonici alla biomassa totale e quantità di DDT_{tot} e PCB_{tot} immagazzinata nello zooplankton di rete in tre stagioni del 2022 nel Lago Maggiore e appartenenti a due classi dimensionali (≥450 μm e ≥850 μm).

Sebbene gli organismi appartenenti ad entrambe le frazioni dimensionali siano tutti possibili prede dei pesci zooplanctivori, occorre, comunque, ricordare come la selettività dei diversi pesci zooplanctivori sia differente per i diversi taxa. Essa è influenzata da diversi fattori: certamente le dimensioni (O'Brien 1979; Langbehn et al. 2023), ma anche la visibilità (Zaret & Kerfoot 1975; Zaret 1980) e la rapidità di fuga delle prede (O'Brien 1979; CO'Keefe et al. 1998). Alcune prede potenziali sono state osservate mettere in atto meccanismi comportamentali atti a minimizzare la loro individuazione: un esempio per tutti, quello della famosa "tanatosi" di *Bosmina*, vale a dire la capacità di *Bosmina* di fingersi morta in presenza di potenziali predatori (Kerfoot 1978). Una stima realistica dell'effettivo accesso al tossico da parte dei pesci attraverso la dieta, dunque, dovrà, necessariamente, prendere in considerazione anche questo aspetto, attraverso l'applicazione, al dato di *repository*, di un indice di selettività, così come ampiamente discusso in letteratura.

In Figura 1.5.1.7 abbiamo riportato a tal proposito un esempio, applicando l'Indice di Selettività di Ivlev per il coregone (de Bernardi 1978). La figura pone a confronto il *repository* di DDT_{tot} in tre taxa (ciclopidi, *Daphnia* e *Bythotrephes*) (Fig. 1.5.1.7A e C) calcolato solo sulla base del contributo percentuale dei singoli taxa alla biomassa e il *repository* calcolato tenendo conto anche dell'indice di Ivlev (de Bernardi et al., 1987) (Fig. 1.5.1.7B e D). Come si evince dalla figura, l'applicazione dell'indice di Ivlev valorizza l'importanza di *Bythotrephes*, in quanto preda preferita del coregone, a scapito soprattutto dei ciclopidi.

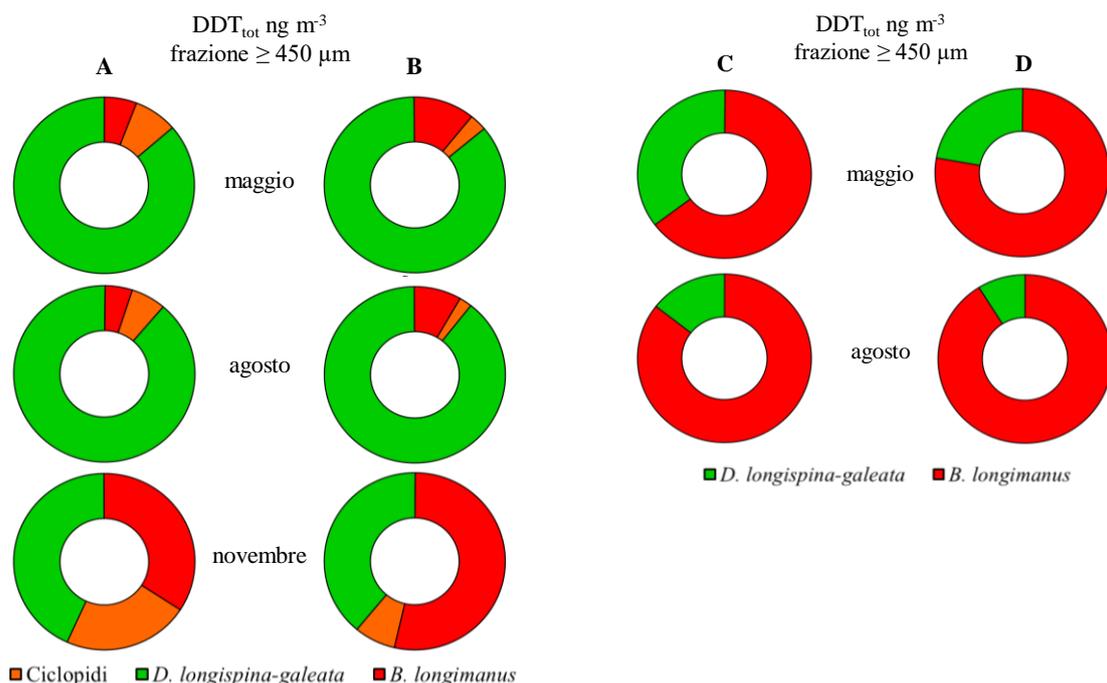


Fig. 1.5.1.7. Stagionalità della quantità di DDT_{tot} immagazzinata in tre taxa zooplanctonici basata sul loro contributo relativo alla biomassa (*repository*; A e C) e variazione di tale contributo tenendo conto della selettività di predazione del coregone (indice di elettività di Ivlev, de Bernardi et al. 1987), nelle 2 frazioni dimensionali analizzate.

1.5.2. Analisi del mercurio

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

Roberta Piscia, Monica Beltrami, Marina Manca, CNR-IRSA, Verbania (VB)

Le concentrazioni di mercurio nello zooplancton evidenziano un gradiente temporale, con concentrazioni minime in estate e massime in autunno (Fig. 1.5.2.1).

Questo andamento è in linea con quanto osservato negli anni precedenti ed è legato alla diversa composizione tassonomica della comunità zooplanctonica nelle diverse stagioni. In particolare, nel Lago Maggiore i valori massimi si osservano generalmente in autunno e inverno, quando la biomassa è dominata da taxa con efficiente capacità di accumulo di mercurio, quali i predatori (*Bythotrephes longimanus*, *Leptodora kindtii*) e *Daphnia* gruppo *longispina-galeata*. Tuttavia, la biomassa di zooplancton in queste stagioni è minima in confronto a quella del periodo primaverile ed estivo, quando la predazione da parte dei pesci è attiva (Marziali et al., 2022).

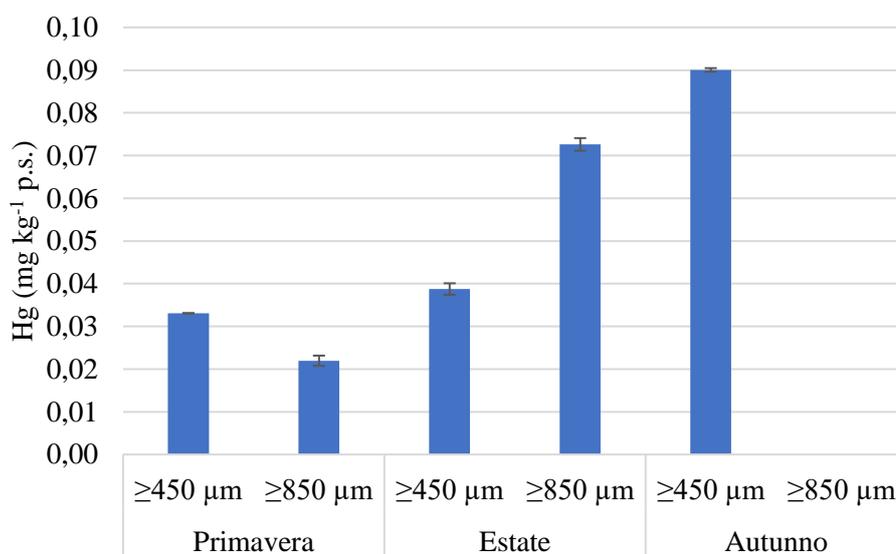


Fig. 1.5.2.1. Valori di mercurio totale, espressi su peso secco (p.s.), analizzati in campioni di zooplancton campionati in tre stagioni del 2022 nel Lago Maggiore e appartenenti a due classi dimensionali ($\geq 450 \mu\text{m}$ e $\geq 850 \mu\text{m}$). Le barre nere rappresentano la deviazione standard delle analisi in triplo.

Come già descritto nel paragrafo precedente, il 2022 è stato caratterizzato da valori molto contenuti di valori di biomassa del popolamento zooplanctonico delle frazioni dimensionali $\geq 450 \mu\text{m}$ e $\geq 850 \mu\text{m}$. Questo fa sì che l'andamento del *repository* di mercurio nelle due frazioni dimensionali abbia un andamento opposto a quello della concentrazione, con valori molto bassi (inferiori a 0.01 ng m^{-3}) e paragonabili in tutti i campioni, tranne che in quello primaverile della frazione $\geq 450 \mu\text{m}$ (0.067 ng m^{-3}) (Fig. 1.5.2.2).

Le concentrazioni nelle due classi dimensionali risultano generalmente paragonabili, grazie al contributo del taxon *Daphnia* gruppo *longispina-galeata*, che risulta generalmente dominante in entrambe le frazioni (Fig. 1.5.2.1).

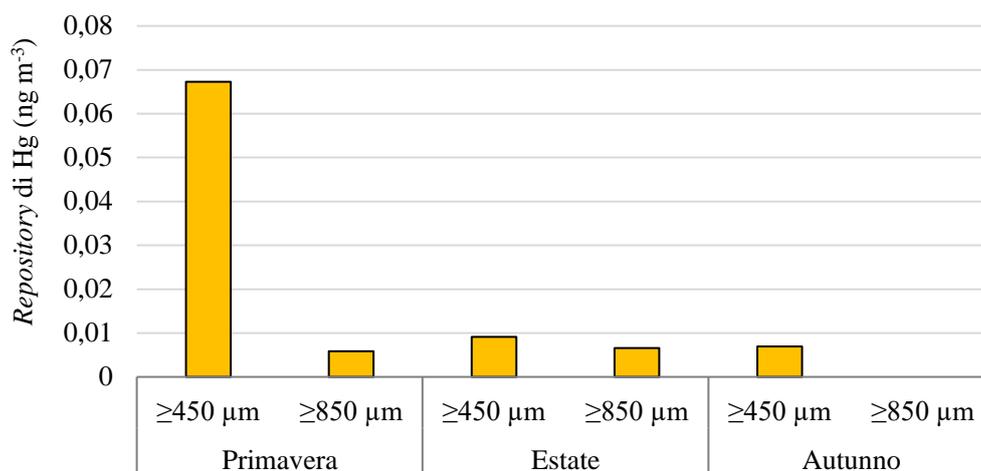


Fig. 1.5.2.2. Quantità (*repository*) di mercurio totale immagazzinata nello zooplancton campionato stagionalmente nel Lago Maggiore e appartenente a due classi dimensionali ($\geq 450 \mu\text{m}$ e $\geq 850 \mu\text{m}$).

1.6. Contaminanti nel comparto ittico

1.6.1. Analisi biometriche

Stefano Brignone, Maurizio Odicino, Laura Saccardi, Vanessa De Santis, Pietro Volta, CNR-IRSA, Verbania (VB)

Le caratteristiche dei pool di pesci sono presentate in Tabella 1.6.1.1. Come da programma, sono stati campionati individui adulti per tutte e tre le specie. Dal punto di vista ecologico, agone e coregone lavarello sono due specie tendenzialmente pelagiche e planctofaghe, sebbene in alcuni casi possano nutrirsi di larve di insetto o piccoli invertebrati presenti sulla superficie del sedimento, specialmente nella stagione invernale e primaverile. Inoltre, gli individui di agone di dimensioni maggiori (oltre i 33-35 cm) possono, se pur non obbligatoriamente, nutrirsi anche di altri pesci. Il gardon invece è una specie tipicamente onnivora, con la propensione a nutrirsi di zooplancton litorale e invertebrati bentonici, compresi molluschi e oligocheti, pur non disdegnando piante acquatiche, alghe filamentose e fitobenthos.

Tab. 1.6.1.1. Caratteristiche biometriche dei pool di pesce campionati nel Lago Maggiore in tre stagioni del 2022.

Primavera 2022

Specie	N. individui e sesso	Luogo di campionamento	Lunghezza cm (media±dev.st)	Peso g (media±dev.st)	Età anni (media±dev.st)
Lavarello	5 (4 m, 1 f)	Intra	34,7 (±1,0)	305,7 (±17,5)	2,9 (±0,2)
Agone grande	5 (3 f, 2 m)	Intra	31,1 (±0,1)	199,9 (±11,7)	3,1 (-)
Agone piccolo	5 (4 m, 1 f)	Intra	24,8 (±0,2)	119,7 (±9,1)	1,9 (±0,1)
Gardon	9 (3 m, 6 f)	Intra	23,7 (±1,1)	155,3 (±12,4)	4,2 (±0,5)

Estate 2022

Specie	N. individui e sesso	Luogo di campionamento	Lunghezza cm (media±dev.st)	Peso g (media±dev.st)	Età anni (media±dev.st)
Lavarello	6 (4 m, 2 f)	Intra	36,4 (±0,6)	355,5 (±15,2)	3,3 (±0,2)
Agone grande	8 (6 f, 2 m)	Intra	30,1 (±0,5)	226,2 (±14,7)	3,2 (±0,1)
Agone piccolo	5 (4 m, 1 f)	Intra	22,6 (±0,3)	125,7 (±8,1)	2,1 (±0,1)
Gardon	8 (5 f, 3 m)	Intra	24,4 (±1,0)	185,3 (±15,4)	4,2 (±0,2)

Autunno 2022

Specie	N. individui e sesso	Luogo di campionamento	Lunghezza cm (media±dev.st)	Peso g (media±dev.st)	Età anni (media±dev.st)
Coregone lavarello	8 (4 m, 4 f)	Ghiffa	36,1 (±1,9)	410,5 (±13,3)	3
Agone piccolo	7 (6 m, 1 f)	Oggebbio	25,1 (±0,3)	135,6 (±8,3)	2,6
Agone grande	7 (6 m, 1 f)	Ghiffa	33,3 (±0,6)	245,2 (±12,1)	3,6
Gardon	10 (8 m, 2 f)	Intra	23,5 (±0,4)	135,3 (±7,4)	3,1 (±0,2)

1.6.2. Concentrazioni di inquinanti organici

Licia Guzzella, Stefano Tasselli, Claudio Roscioli, *CNR-IRSA, Brugherio (MB)*

I risultati relativi alle percentuali di lipidi sono riportati in Tabella 1.6.2.1.

Tab. 1.6.2.1. Percentuale lipidica su peso fresco nelle differenti specie ittiche del Lago Maggiore campionate nel corso del 2022.

	Primavera	Estate	Autunno
Agone Piccolo	5,8	4,7	4,2
Agone Grande	3,8	5,1	6,0
Coregone	1,4	1,8	2,6
Gardon	1,0	0,8	2,0

La percentuale media lipidica degli agoni grandi è pari a quella per gli agoni piccoli (5%): se ne deduce che non vi siano importanti differenze legate alle dimensioni degli agoni. Il D. Lgs. 172/2015 sulle sostanze pericolose prevede un valore soglia di concentrazione del DDX totale pari a 100 ng g⁻¹ p.f. per i pesci con più del 5% di grassi e di 50 ng g⁻¹ p.f. per i pesci con valori minori o uguali al 5% di grassi.

Nel corso del 2022, il valore soglia è stato superato dall'agone piccolo in estate 2022 e dall'agone grande in primavera 2022.

Le concentrazioni di DDX nel coregone e nel gardon sono decisamente più contenute e non superano i limiti. In tutti i casi il metabolita prevalente risulta essere il 4,4'-DDE, seguito dal 4,4'-DDD, evidenziando l'effetto metabolico della degradazione del 4,4'-DDT ai suoi metaboliti.

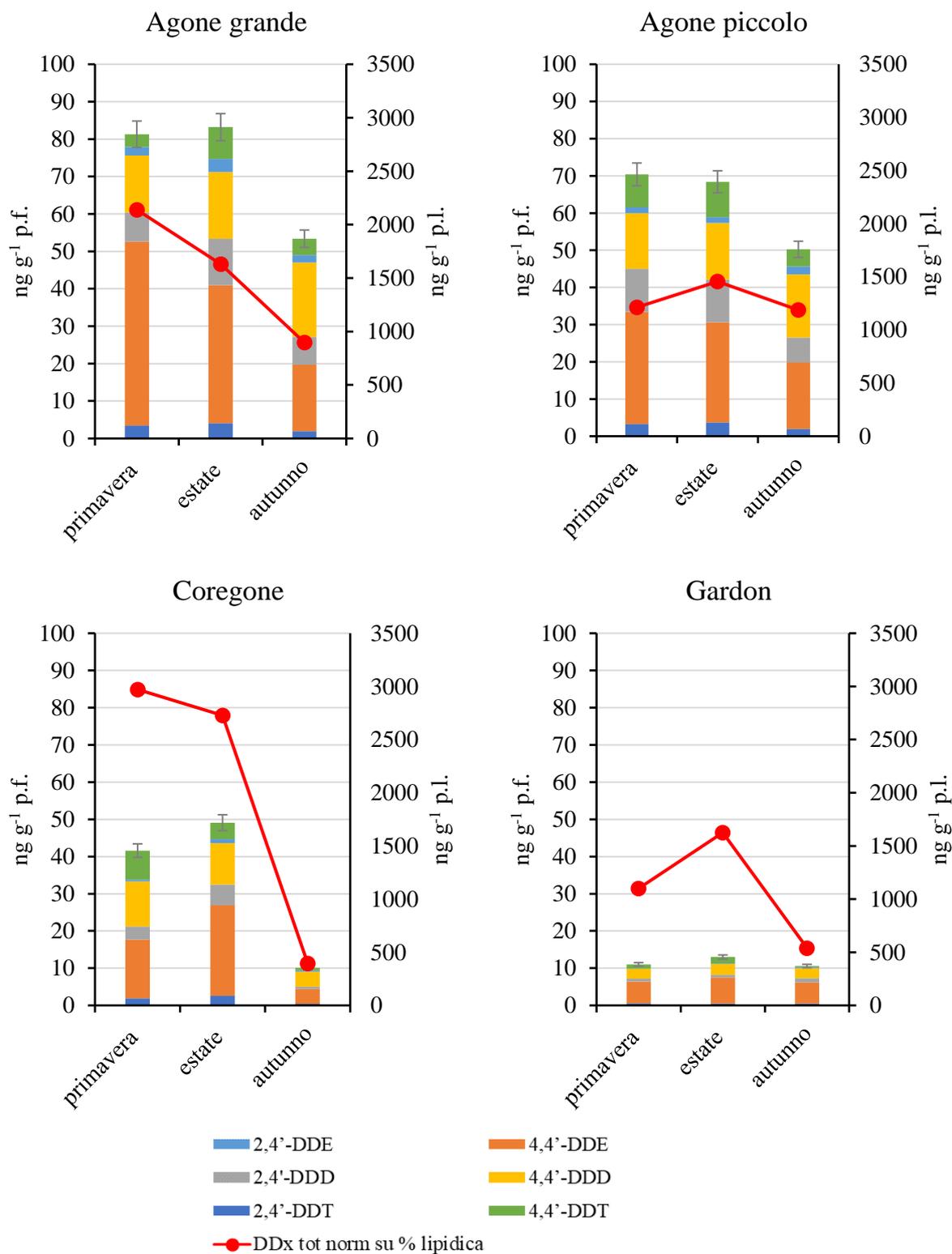


Fig. 1.6.2.1. Concentrazioni di DDX totali e singoli isomeri e metaboliti (ng g^{-1} p.f. e ng g^{-1} p.l.) nella fauna ittica.

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 i congeneri indicatori

della presenza dei PCB totali negli alimenti destinati al consumo umano (Regolamento UE 1259/2011) e altri 6 congeneri in accordo con gli scorsi anni. Anche per i PCB l'agone risulta la specie più contaminata come già osservato negli anni precedenti (CIP AIS, 2022) con valori medi di 20-30 ng g⁻¹ p.f. mentre i campioni di coregone mostrano concentrazioni medie più contenute tra i 5 e i 10 ng g⁻¹ p.f. In nessun caso è stato superato il valore limite di 125 ng g⁻¹ p.f. fissato dal Regolamento U.E. 1259/2011 per la somma dei 6 PCB-i per il muscolo di specie ittiche selvatiche d'acqua dolce. I PCB-indicatori rappresentano più del 85% del PCB totali 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.

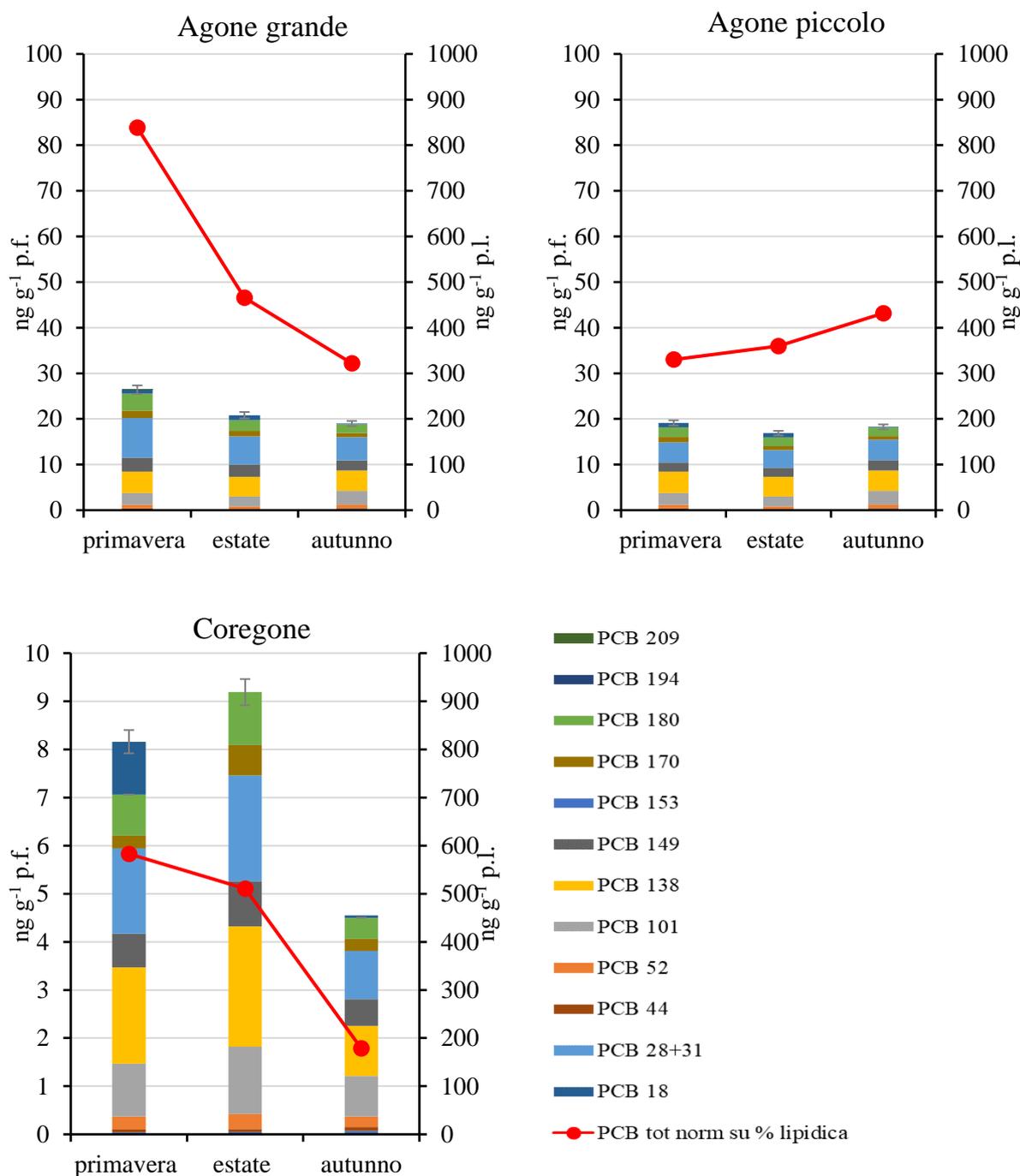


Fig. 1.6.2.2. Concentrazioni di PCB e dei relativi congeneri (ng g⁻¹ p.f. e ng g⁻¹ p.l.) nella fauna ittica.

Come per gli anni passati, anche nel 2022 è proseguita l'indagine volta alla determinazione della contaminazione da PCB *dioxin like* (PCB-dl) su agoni e coregoni del Lago Maggiore. Nella Figura 1.6.2.3 sono riportati i valori di concentrazione dei PCB-dl espressi in ng g^{-1} p.f. e nella Figura 1.6.2.4 come pg TEQ g^{-1} p.f. in agoni e coregoni campionati nel corso del 2022.

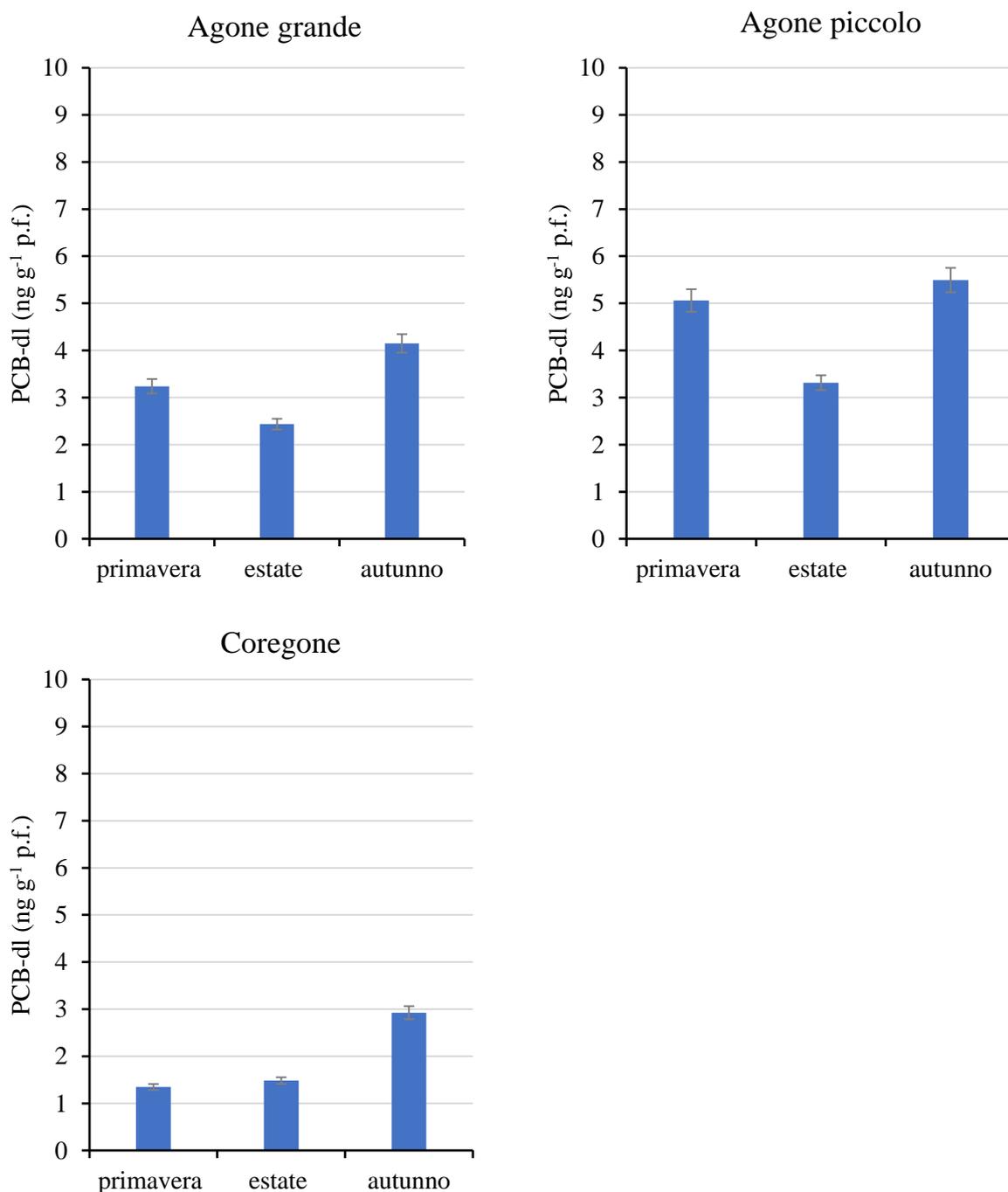


Fig. 1.6.2.3. Concentrazioni di PCB *dioxin like* (ng g^{-1} p.f.) nelle specie ittiche considerate

L'attuale normativa (Direttiva 2013/39/UE, recepita in Italia dal D. Lgs. 172/2015) stabilisce un valore limite per lo standard di qualità ambientale per il biota dei PCB-dl pari a $6,5 \text{ pg TEQ g}^{-1}$ p.f. al fine di garantire un buono stato chimico delle acque superficiali. Nessun campione ittico supera tale soglia.

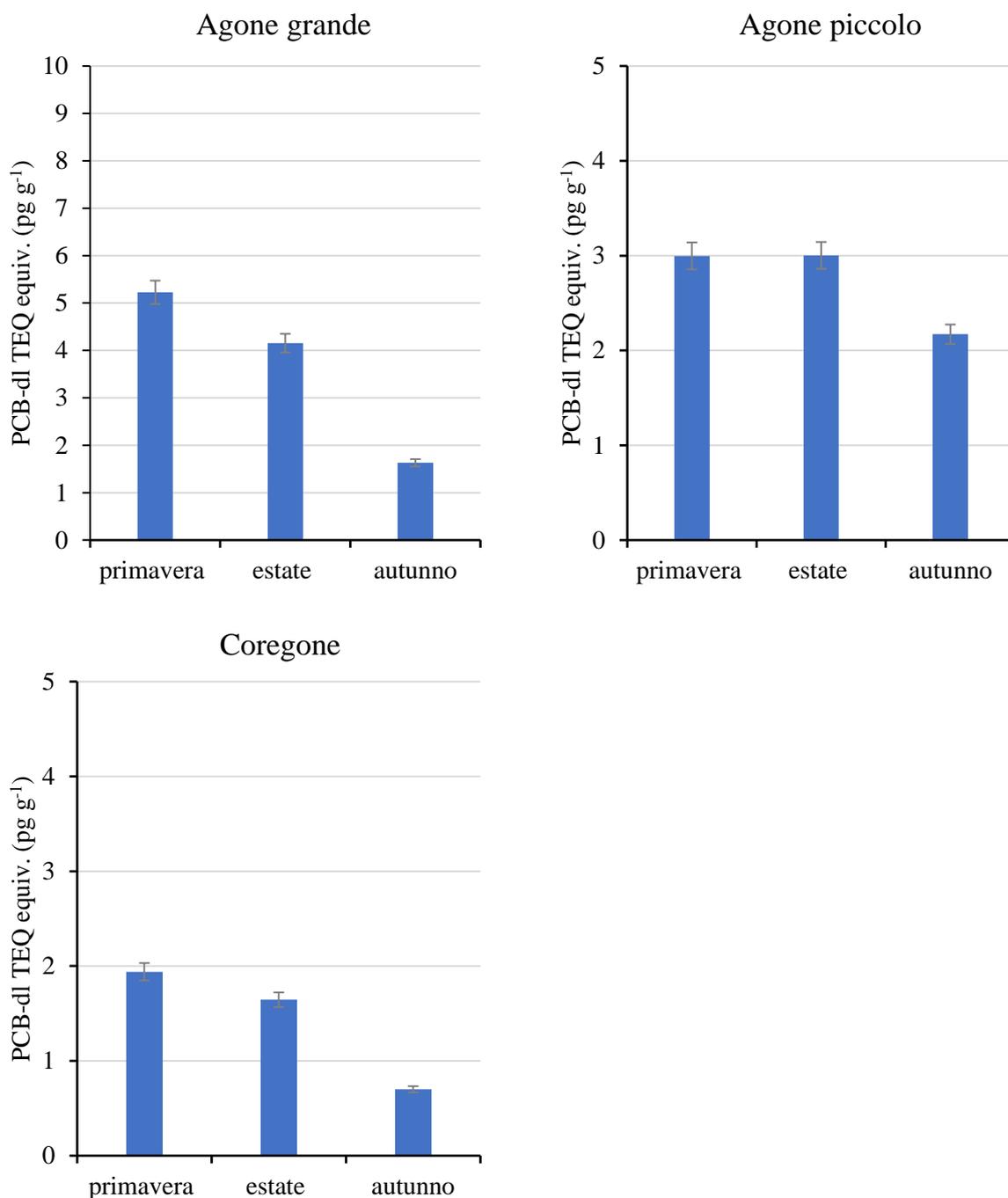


Fig. 1.6.2.4. Concentrazioni di PCB-dl TEQ equiv. (pg g⁻¹ p.f.) nelle specie ittiche considerate.

Per quanto concerne i PBDE, sono stati quantificati 8 congeneri, tra cui i 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. Lgs. 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. I principali congeneri si confermano essere i tetra- e i penta-BDE (BDE-47 e BDE-99) in entrambe le specie e le classi di età considerate (Fig. 1.6.2.5). Questi congeneri sono caratterizzati dai più

alti valori di bioaccumulo. Il BDE-183 e il BDE-209 sono risultati invece inferiori al valore di LOQ.

Con l'approvazione nel 2013 della Direttiva 2013/39/UE, recepita in Italia dal D. Lgs. 172/2015, si è stabilito come standard di qualità ambientale un valore limite nel biota pari a 8,5 pg g^{-1} p.f. dato dalla somma dei componenti della miscela Penta-BDE 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 dei penta BDE, cioè 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.

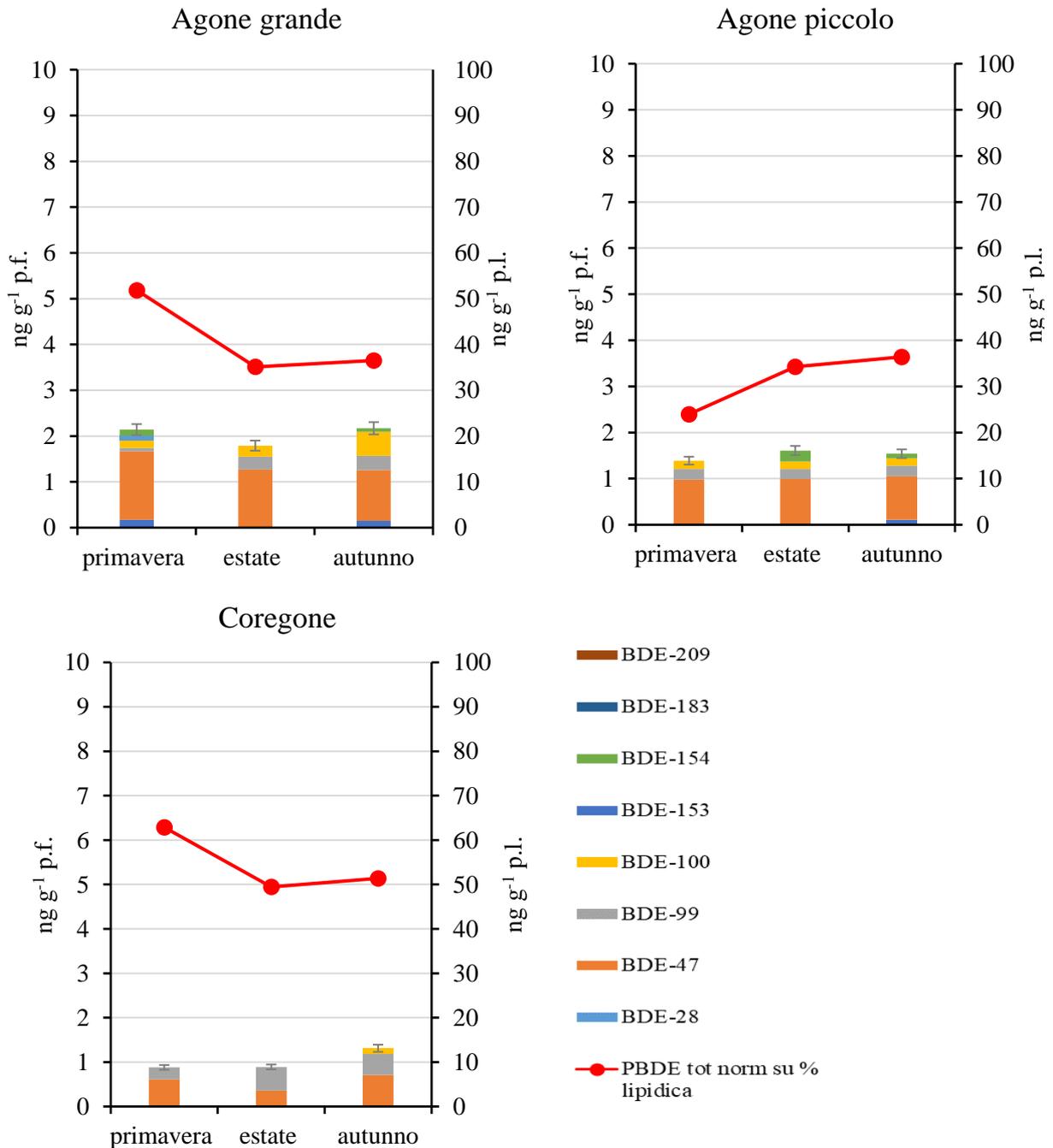


Fig. 1.6.2.5. Concentrazioni di PBDE e dei relativi congeneri (ng g^{-1} p.f. e ng g^{-1} p.l.) nella fauna ittica.

Per quanto concerne l’HBCD, le concentrazioni sono risultate sempre sotto ai limiti di quantificazione per tutti i pesci considerati. Anche il DBDPE, utilizzato come possibile sostituto del BDE-209, non è mai stato rilevato nei campioni ittici.

1.6.3. Concentrazioni di mercurio totale

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

Le concentrazioni di mercurio più elevate si riscontrano negli agoni di taglia più elevata, seguiti dai piccoli, dai gardon e coregoni (Fig. 1.5.3.1). Il valore massimo si osserva in primavera per gli agoni grandi (0,24 mg kg⁻¹ p.f.), ed è in linea con le concentrazioni rilevate nello stesso gruppo di pesci nel periodo 2014-2017 (CIPAIS, 2016, 2019), e significativamente più elevato rispetto a quelle dell’ultimo triennio di analisi (media 0,15 mg kg⁻¹ p.f.) (CIPAIS, 2022). Non si osserva però un analogo aumento negli altri pesci.

Dal confronto con lo Standard di Qualità Ambientale per il biota previsto dalla Direttiva europea 2013/39/UE e dalla normativa italiana (D. Lgs. 172/2015), pari a 0,02 mg kg⁻¹ p.f., che prende in considerazione la protezione dei predatori terminali delle catene alimentari dal rischio di avvelenamento secondario, tutte le concentrazioni risultano un ordine di grandezza superiori alla soglia. Questo risultato evidenzia la grande capacità del mercurio di biomagnificare lungo le catene trofiche, in particolare negli ecosistemi acquatici, dove il mercurio inorganico veicolato dal bacino circostante viene velocemente biotrasformato nella sua forma organica, il metilmercurio (Blanchfield et al., 2022). I picchi di concentrazione che si evidenziano in alcuni pool di pesci possono essere legati alla posizione trofica che essi occupano in quel momento nel lago: è noto, infatti, che le concentrazioni di mercurio aumentano esponenzialmente con il livello trofico degli organismi (Lavoie et al., 2013).

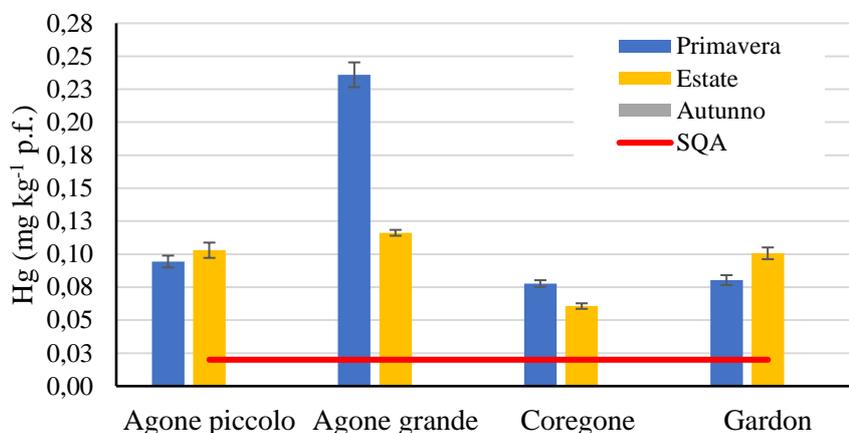


Fig. 1.6.3.1. Valori di mercurio totale, espressi su peso fresco (p.f.), analizzati in pool di pesci campionati in tre stagioni del 2022 nel Lago Maggiore. Le barre nere rappresentano la deviazione standard delle analisi in triplo. Viene raffigurato con una linea rossa lo Standard di Qualità Ambientale per il mercurio secondo il D. Lgs. 172/2015, pari a 0,02 mg kg⁻¹ p.f..

2. INDAGINI NEI TRIBUTARI DEL LAGO MAGGIORE

2.1. Inquadramento geografico e stazioni di campionamento

I tributari del Lago Maggiore possono veicolare contaminanti dal bacino verso il lago; pertanto, vengono studiati nell'ambito dei programmi della CIP AIS per monitorare e individuare le principali sorgenti di contaminazione. Il Lago Maggiore presenta numerosi tributari (Fig. 2.1.1). Il Toce è uno dei più rilevanti per portata media (Tab. 2.1.1), così come il Ticino Immissario, che sfocia nella porzione svizzera del lago, seguiti dal Tresa, che è emissario del Lago di Lugano, dal Margorabbia, che confluisce alla foce del Tresa, dal Boesio e dal Bardello. Quest'ultimo è emissario del Lago di Varese. Sono presenti anche numerosi corsi idrici minori, come il Torrente San Giovanni, che contribuiscono agli apporti a lago.

Tabella 2.1.1. Caratteristiche geografiche, meteorologiche e morfometriche dei principali tributari del Lago Maggiore e uso del suolo nei bacini imbriferi. n.d. = dato non disponibile.

Parametro	Unità di misura	Ticino immissario	Tresa	Margorabbia	Boesio	Bardello	San Giovanni	Toce
Localizzazione		Svizzera	Svizzera, Lombardia	Lombardia	Lombardia	Lombardia	Piemonte	Piemonte
Portata media (storico) ^a	m ³ s ⁻¹	64,5±28,7	20,0±13,2	1,7±1,3	1,0±0,7	1,6±1,0	2,3±1,1	61,9±28,4
Portata media nel 2022 ^b	m ³ s ⁻¹	31,4±8,7	9,2±5,5	n.d.	0,3±0,1	1,6±0,5	1,2±0,3	28,9±11,9
Superficie bacino imbrifero	km ²	1707	677 (44 in Italia)	92	44	140	58	1598
Lunghezza fiume	km	106	14	16	12	10	15	80
Popolazione ^c	n.	352.181 (29.433 in Italia)		42.003	28.374	157.597	5.923	107.551
Uso del suolo: urbano ^d	%	2,4	12,9	9,3	14,1	27,8	3,3	1,9
Uso del suolo: industriale ^d	%	0,7	1,8	0,0	3,8	3,1	0,9	0,4
Uso del suolo: agricolo ^d	%	4,7	6,4	14,1	8,4	19,7	2,5	5,8
Uso del suolo: naturale ^d	%	92,2	78,8	76,6	73,7	49,5	93,3	91,9

^a Media±deviazione standard dei dati di portata media mensile misurati tra il 2001 e il 2018 (dati forniti dalla CIP AIS). Per il Ticino Immissario si riferiscono al periodo 1978-2021 e quelli per il San Giovanni al periodo 1978-2006 (dati forniti dal gruppo di lavoro Sezione limnologica del Lago Maggiore della CIP AIS)

^b Media±deviazione standard dei dati di portata media mensile misurati nel 2022 (dati forniti dal gruppo di lavoro Sezione limnologica del Lago Maggiore della CIP AIS)

^c Dati per l'Italia ricavati da ISTAT (Istituto Nazionale di Statistica), riferiti al 2013; i dati indicati per il Ticino immissario e il Tresa si riferiscono alla popolazione totale del Canton Ticino, ricavati dall'Ufficio Federale di Statistica della Confederazione Svizzera, riferiti al 2021.

^d Derivata da shapefile CORINE Land Cover riferiti al 2018 (Allegato 1)

I bacini del Ticino Immissario, San Giovanni, Toce e Margorabbia, seguiti da quello del Tresa, sono caratterizzati da un uso del suolo principalmente naturale, mentre le aree urbane e le attività antropiche (industria, agricoltura) sono localizzate principalmente nei bacini del Bardello e del Boesio (Tab. 2.1.1, Allegato 1, Fig. A1.1).

Le attività della CIP AIS si focalizzano su questi tributari, con il monitoraggio delle concentrazioni di contaminanti nei sedimenti prelevati alla foce di: Ticino Immissario, Tresa, Margorabbia, Boesio, Bardello e Toce. Inoltre, viene effettuata l'analisi del bioaccumulo nei pesci campionati in alcuni di essi: Margorabbia, San Giovanni, Toce e Boesio.

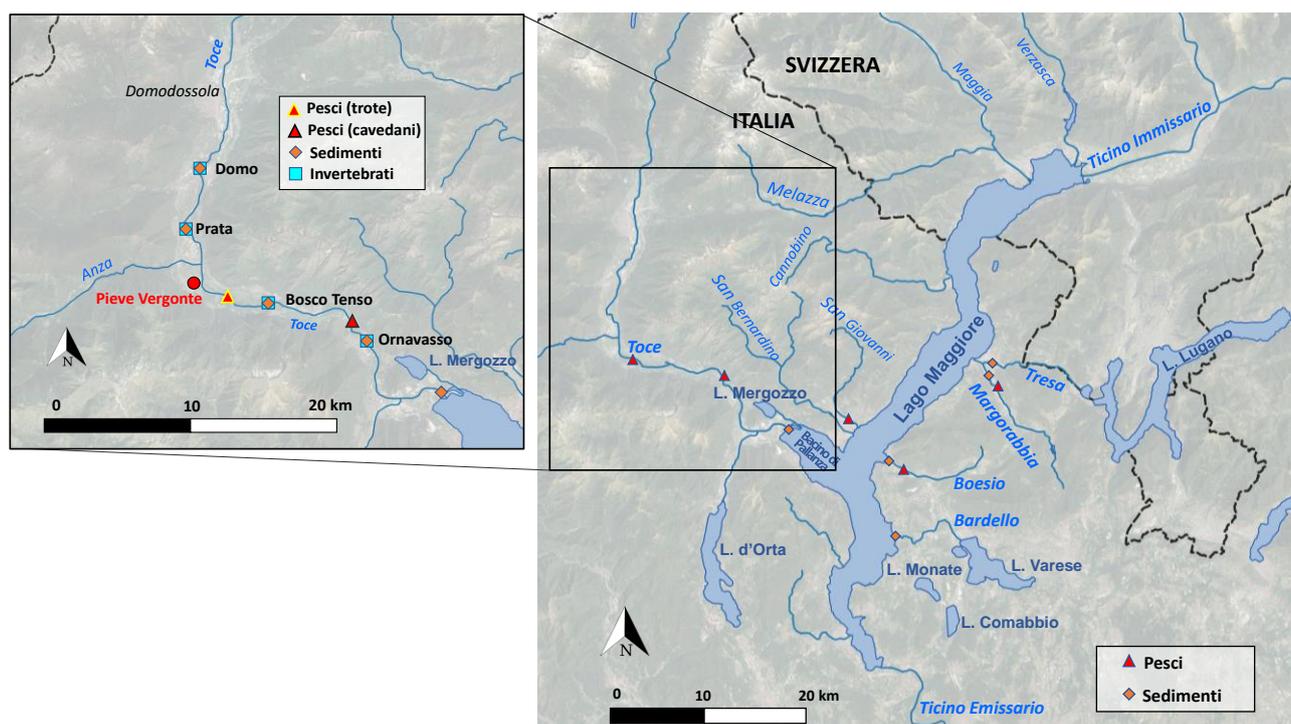


Figura 2.1.1. Mappa dei tributari del Lago Maggiore e dei punti di campionamento considerati nelle indagini del 2022, con un dettaglio sul Fiume Toce.

Tabella 2.1.2. Coordinate geografiche dei punti di campionamento.

Matrice campionata	Periodo di campionamento	Stazione di campionamento	Latitudine N (WGS84 gradi decimali)	Longitudine E (WGS84 gradi decimali)	Note
sedimenti dei tributari	aprile, luglio e ottobre 2022	Ticino Immissario	46,1566	8,8805	Tutti i fiumi sono stati campionati in regime di magra, ad eccezione del Tresa in ottobre, che era in morbida
		Toce (foce)	45,9398	8,4881	
		Tresa	45,9930	8,7334	
		Margorabbia	45,9892	8,7366	
		Boesio	45,9059	8,6201	
pesci	giugno 2022	Bardello	45,8406	8,6245	Vengono indicati i punti di inizio e di fine del tratto fluviale considerato per il campionamento
		Toce (trote)	45,9953	8,3465	
		Toce (cavedani)	46,0221	8,2817	
		San Giovanni (trote e cavedani)	45,9347	8,4441	
		Boesio (trote e cavedani)	45,9953	8,3465	
		Margorabbia (trote e cavedani)	45,9394	8,5778	
sedimenti e invertebrati bentonici del Toce	aprile e ottobre 2022	Boesio (trote e cavedani)	45,9415	8,5757	Siti a monte di Pieve Vergonte
		Margorabbia (trote e cavedani)	45,9056	8,6203	
		Domo	45,9036	8,6263	
		Ornavasso	45,9932	8,7318	
		Prata	45,9767	8,7468	Siti a valle di Pieve Vergonte
		Bosco Tenso	46,0766	8,2825	
		Ornavasso	46,0355	8,2754	
			45,9923	8,3323	
			45,9762	8,4173	

Per quanto riguarda il Toce, visto il ruolo nel veicolare al lago il DDT, i suoi metaboliti e il mercurio, viene svolta un'attività di approfondimento lungo l'ultimo tratto dell'asta fluviale,

lungo circa 20 km, a partire dal tratto a monte del sito industriale fino alla foce (Fig. 2.1). L'indagine mira ad approfondire il ruolo svolto dai sedimenti del fiume come sorgente di contaminazione per il lago e per la catena trofica. Vengono infatti monitorate le concentrazioni nei sedimenti, il bioaccumulo negli invertebrati macrobentonici, capaci di trasferire i contaminanti dai sedimenti al biota, e in pesci bentofagi. Le stazioni di Domo e Prata sono situate a monte del sito industriale di Pieve Vergonte, mentre le altre due (Bosco Tenso e Ornavasso) sono a valle.

I punti di campionamento sono rappresentati nella Figura 2.1.1 ed elencati nella Tabella 2.1.2.

2.2 Metodi

2.2.1. Campionamento

Il campionamento dei sedimenti è stato effettuato alla foce dei tributari ad aprile, luglio e ottobre 2022 mediante sessole o cucchiari di acciaio dotati di asta estensibile, nelle zone deposizionali del fiume. In ogni stazione, sono state miscelate diverse aliquote, per ottenere un campione mediato rappresentativo. Per quanto riguarda il Toce, la stazione alla foce è stata campionata mediante benna da imbarcazione ad aprile, luglio e ottobre 2022, mentre nelle stazioni a monte e valle di Pieve Vergonte (Domo, Prata, Bosco Tenso e Ornavasso) i sedimenti sono stati campionati ad aprile e ottobre 2022, mediante cucchiari, con le stesse modalità descritte per gli altri tributari.

In queste quattro stazioni del Toce è stato effettuato ad aprile e ottobre 2022 anche il campionamento dei macroinvertebrati bentonici. I prelievi sono stati effettuati mediante retini immanicati nelle stesse aree deposizionali in cui è stato effettuato il prelievo dei sedimenti. Gli organismi sono stati smistati nei principali taxa direttamente in campo e congelati in freezer da campo. I taxa selezionati per l'analisi del bioaccumulo sono stati: Crostacei Gammaridae, Efemerotteri Baetidae e Heptageniidae, Ditteri (Tipulidae, Tabanidae e Limoniidae) e Tricotteri Rhyacophilidae, descritti nel paragrafo A2.11. Per quanto riguarda i Gammaridi, non è stato sempre possibile reperire una biomassa sufficiente per l'analisi: considerando il periodo dal 2014 ad oggi, la frequenza e le abbondanze di questo taxon sono infatti in progressivo declino nei siti di indagine. Per questa ragione l'analisi dei DDX è stata eseguita anche sui Rhyacophilidae.

I pesci (*Salmo trutta* trota fario e *Squalius squalus* cavedano) sono stati campionati nel mese di giugno 2022. Per la cattura è stato utilizzato un elettrostorditore con corrente continua, nei punti prescelti dei diversi corsi d'acqua.

2.2.2. Analisi

Per quanto riguarda i sedimenti, sui campioni liofilizzati e setacciati è stata condotta la determinazione del carbonio organico secondo il metodo Walkley Black (par. A2.1).

Per quanto riguarda i pesci, ogni individuo è stato misurato, pesato ed è stato prelevato un campione di scaglie, utilizzate per la determinazione dell'età mediante scalimetria (par. A2.10). I pool di filetti caudali sono stati composti unendo esemplari della stessa specie e classe di taglia, e sono stati poi omogenizzati e liofilizzati.

Le analisi dei composti organici (DDX, PCB, PCB-dl, PBDE, HBCD, DBDPE e Fragranze) nei sedimenti e negli organismi sono state condotte in GC-MS/MS mediante diluizione isotopica su campioni liofilizzati e omogenizzati. L'analisi dei composti perfluoroalchilici è stata invece condotta in UPLC. I protocolli dettagliati sono riportati in Allegato 2 (par. A2.2-A2.5).

Le analisi di mercurio totale nei sedimenti e negli organismi sono state condotte utilizzando un analizzatore diretto di mercurio (DMA80, *Direct Mercury Analyzer*, FKV, Bergamo) su campioni liofilizzati e omogenizzati (par. A2.6).

2.3. Indagine sui sedimenti dei tributari

2.3.1. Concentrazioni di microinquinanti organici

Licia Guzzella, Claudio Roscioli, Stefano Tasselli, *CNR-IRSA, Brugherio (MB)*
Laboratorio Eurolab SRL, San Giuseppe di Cassola (VI)

I risultati relativi al contenuto percentuale di carbonio organico dei tributari sono riportati nella Tabella 2.3.1.1.

Tab. 2.3.1.1. Percentuali di carbonio organico nei sedimenti dei tributari.

Carbonio Organico (%)	Aprile	Luglio	Ottobre
Ticino Immissario	1.0	1.1	1.4
Margorabbia	4.8	5.4	2.5
Tresa	3.8	4.0	4.8
Bardello	2.8	3.5	3.0
Boesio	8.6	6.5	4.3
Toce	1.1	0.8	1.3

I valori dei DDX nel Ticino Immissario risultano trenta volte inferiori a quelli del Toce (Fig. 2.3.1.1). I valori normalizzati sul carbonio organico mostrano lo stesso andamento dei dati non normalizzati. Le concentrazioni nel Ticino Immissario sono legate per lo più alla presenza di 2,4'-DDD, quelle del Toce mostrano un andamento legato al composto parentale 2,4'-DDT.

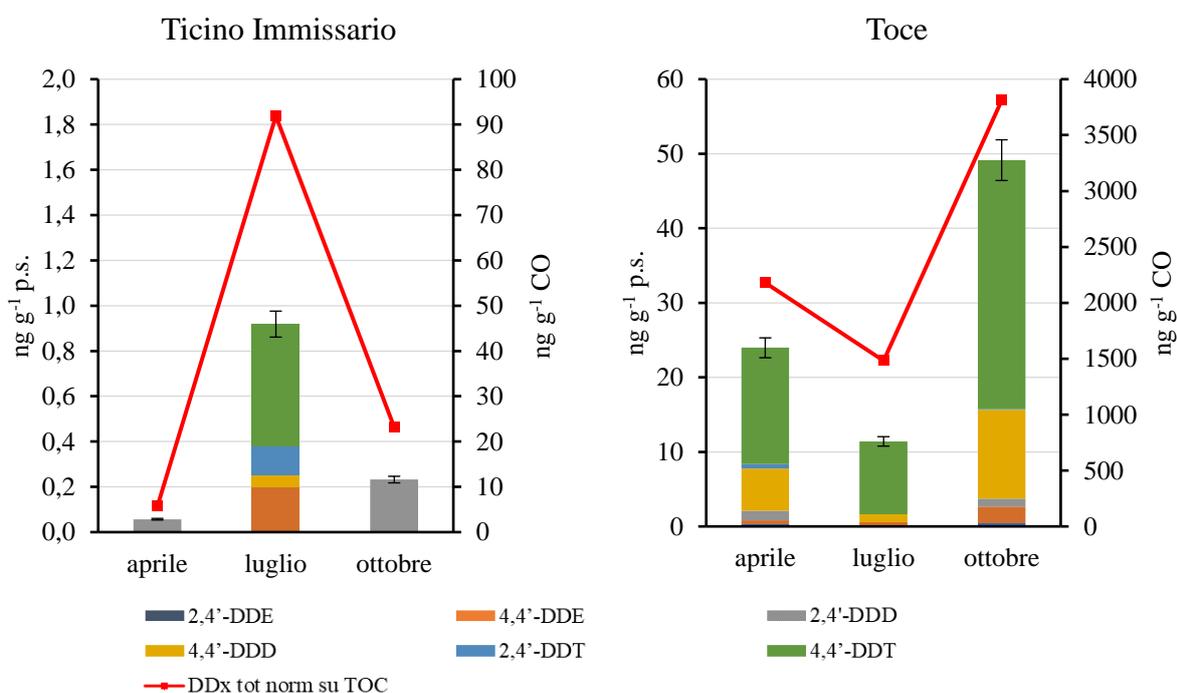


Fig. 2.3.1.1. Concentrazioni di DDX (ng g^{-1} p.s. e ng g^{-1} CO) nei sedimenti del Ticino Immissario e del Toce.

Come per i DDX, i PCB totali mostrano valori molto bassi nel Ticino Immissario (< 1,5 ng g⁻¹ p.s.) (Fig. 2.3.1.2).

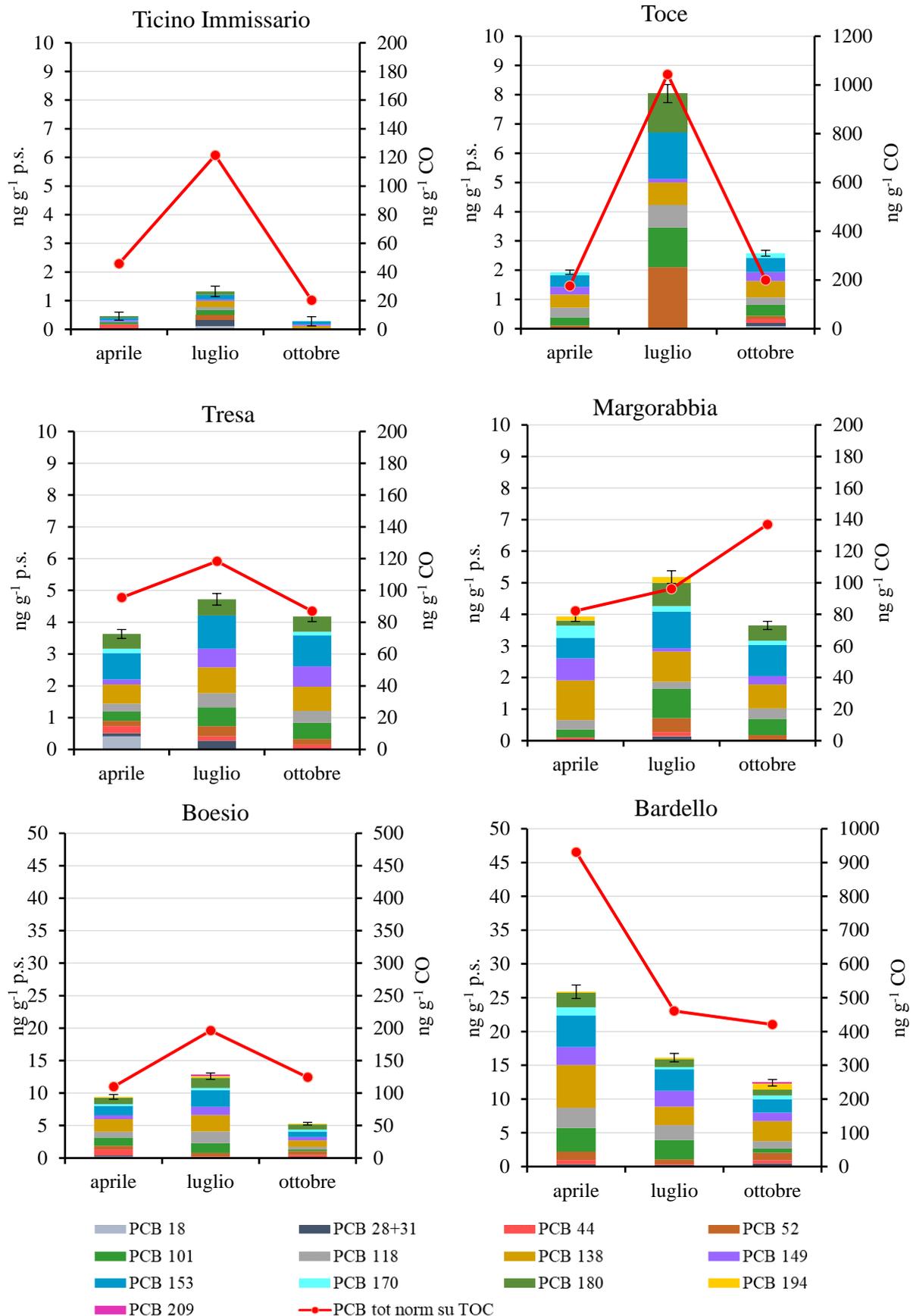


Fig. 2.3.1.2. Concentrazioni di PCB tot. (ng g⁻¹ p.s. e ng g⁻¹ CO) nei sedimenti dei tributari.

Per quanto riguarda gli altri tributari, le maggiori concentrazioni di PCB totali si osservano nei sedimenti del Boesio e Bardello (10-15 ng g⁻¹ p.s.) e le concentrazioni di ottobre 2022 sono, come per il Ticino Immissario e il Toce, le più basse. In tutti i campioni prevalgono i PCB-153 e -138.

Considerando le concentrazioni di DDX e PCB, per quanto riguarda i sedimenti del Toce è stata applicata l'analisi Q-PEC, come per i sedimenti del Ticino Emissario (par. 1.3.1.). Il valore Q-PEC del Toce Foce risulta pari a 0,074, quindi si classifica come non tossico, anche se il valore è circa doppio rispetto a quello del Ticino Emissario.

I PBDE mostrano valori molto bassi nel Ticino Immissario (< 0,5 ng g⁻¹ p.s.), e nel Toce (< 5 ng g⁻¹ p.s.) (Fig. 2.3.1.3). Per quanto riguarda gli altri tributari, le maggiori concentrazioni di PBDE si osservano nei sedimenti del Boesio e Bardello (30-60 ng g⁻¹ p.s.). In tutti i campioni prevale il congenere BDE-209; fa eccezione il Ticino Immissario per il quale sono presenti solo i congeneri BDE-47 e BDE-99.

Infine, per le Fragranze si osservano concentrazioni misurabili solo nel Toce e, soprattutto, nel Boesio e Bardello, dove raggiungono i 450-550 ng g⁻¹ p.s. (Fig. 2.3.1.4). Il composto prevalente è sempre l'HHCB. L'analisi di rischio preliminare, condotta per le fragranze sintetiche con l'approccio "Hazard Quotient" (*HQ*, par. 1.3.1), ha evidenziato un rischio medio per gli organismi acquatici nel fiume Boesio ad aprile 2022 e nel fiume Bardello a luglio 2022. Considerando l'*HQ* combinato, i sedimenti del Toce hanno sempre evidenziato un rischio basso, mentre nei sedimenti di Boesio e Bardello i valori hanno raggiunto la classe di rischio di livello medio.

Per quanto riguarda i composti perfluoroalchilici, l'unico composto superiore al limite di quantificazione è risultato essere il PFOS nei sedimenti del Tresa, del Margorabbia e del Boesio in aprile e luglio 2022. In ottobre 2022 tutti i valori sono inferiori al limite di quantificazione.

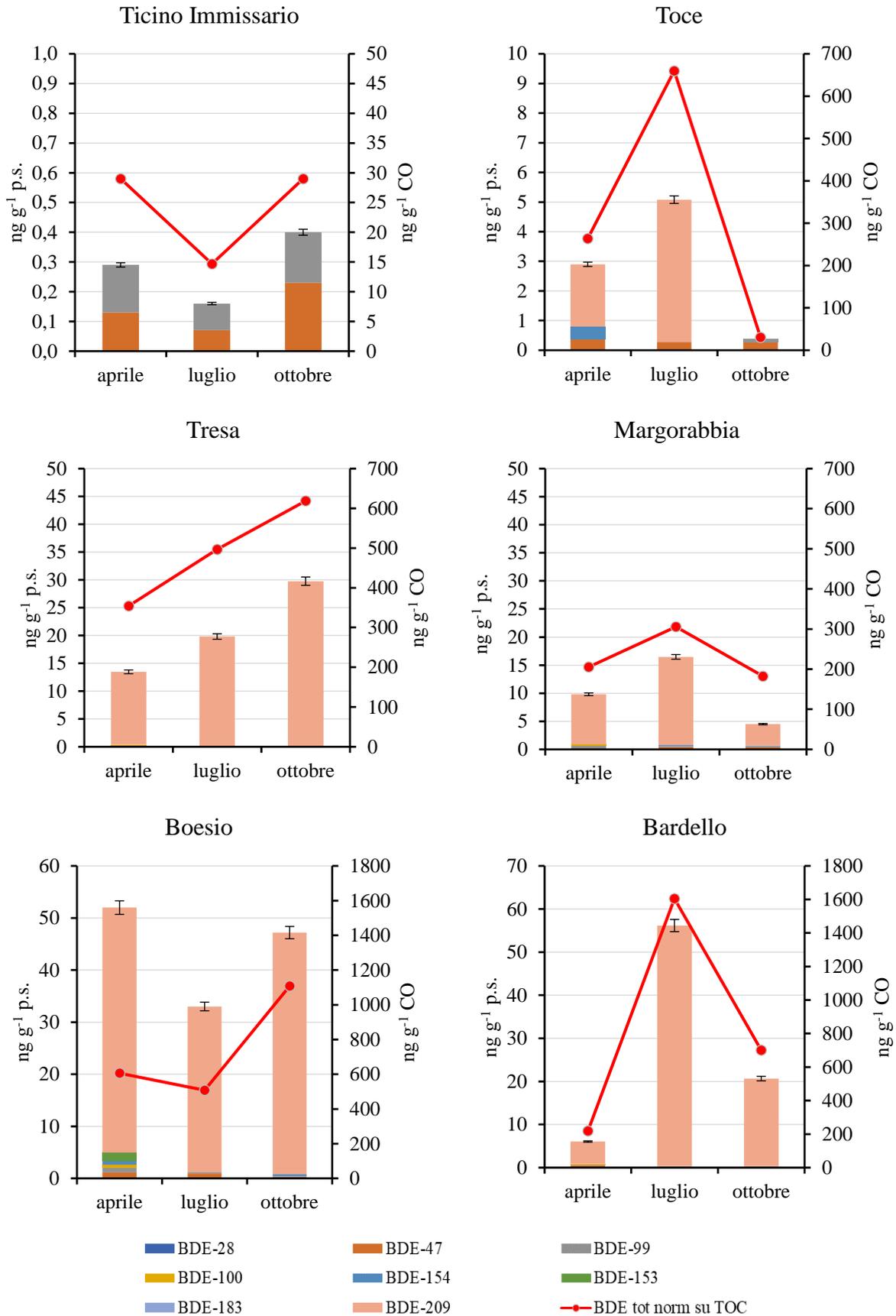


Fig. 2.3.1.3. Concentrazioni di PBDE totali (ng g⁻¹ p.s. e ng g⁻¹ CO) nei sedimenti dei tributari.

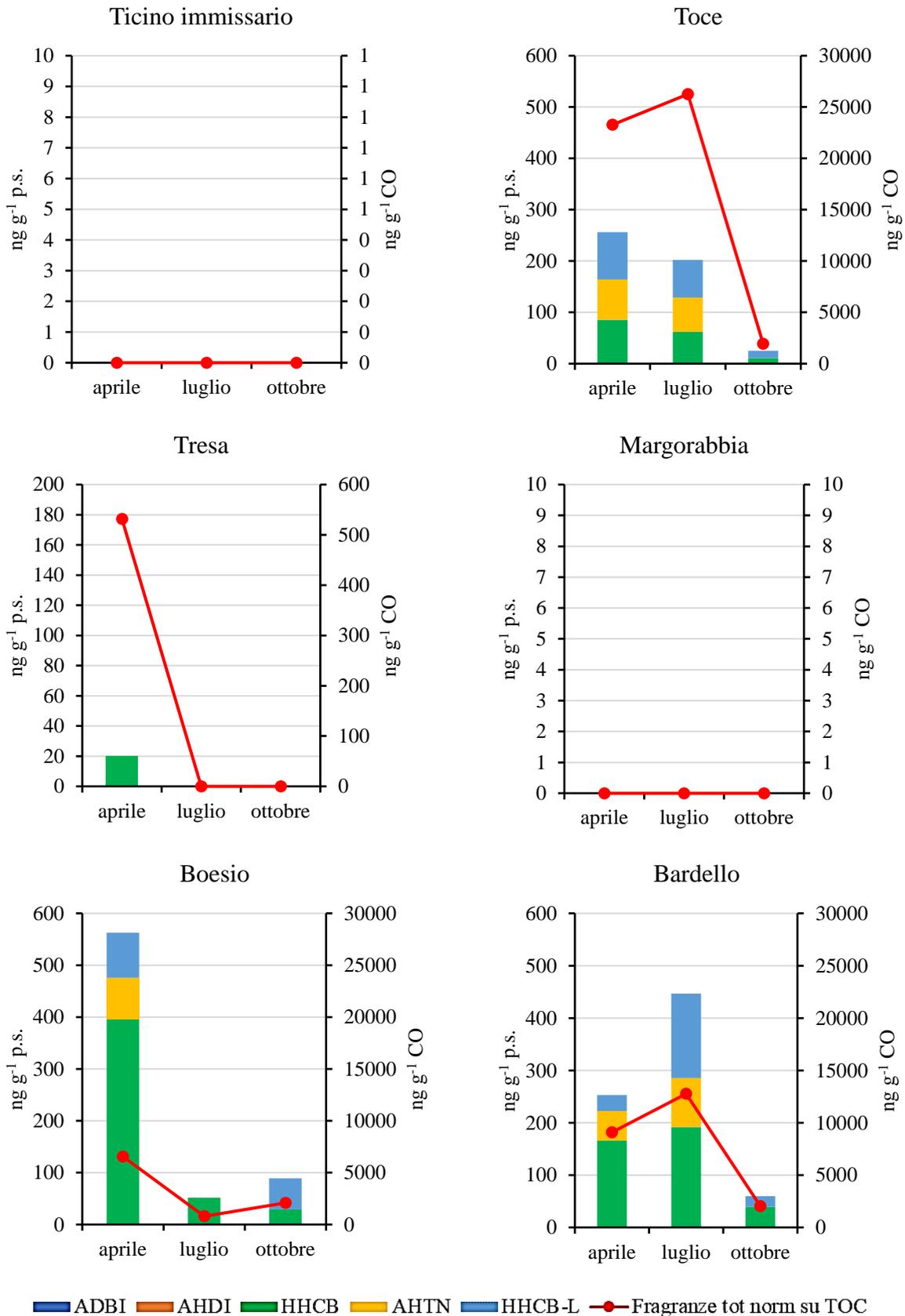


Fig. 2.3.1.4. Concentrazioni di Fragranze totali (ng g⁻¹ p.s. e ng g⁻¹ CO) nei sedimenti dei tributari. I valori posti pari a zero sono inferiori al limite di rilevabilità.

2.3.2. Concentrazioni di mercurio

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

Le concentrazioni di mercurio più elevate sono state riscontrate nel Bardello (Fig. 2.3.2.1), dove il valore di aprile 2022 ($0,26 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.s.}$) supera il cb-TEC (*consensus-based Threshold Effect Concentration*), ossia la soglia al di sotto della quale non sono attesi effetti avversi sugli organismi acquatici (MacDonald et al., 2020). In questo tributario i valori sono aumentati rispetto a quelli del 2021 (CIP AIS, 2022), in controtendenza rispetto all'andamento delle precipitazioni, suggerendo la presenza di qualche sorgente locale puntuale.

Le concentrazioni nei principali tributari sono risultate in generale contenute rispetto a quanto registrato negli anni precedenti (Fig. 2.3.2.1): questo risultato potrebbe essere legato alla scarsa piovosità che ha interessato il 2022 (ARPA Piemonte, 2023; <https://www.arpalombardia.it/archivio-bollettini-idrologici/?tipologia=idror>) (cfr. portate dei tributari in Tabella 2.1.1). Infatti, il mercurio deriva principalmente dal dilavamento di suoli contaminati e potenzialmente da deposizioni atmosferiche, processi entrambi legati al regime delle precipitazioni.

I valori nel Toce sono risultati contenuti, come atteso dopo l'evento di piena eccezionale di ottobre 2020, ma registrano un lieve aumento rispetto al 2021 (CIP AIS, 2022). Questo può essere dovuto ad un apporto dalla falda, che è può presentarsi durante i periodi di magra del fiume. La portata media mensile del fiume è infatti risultata nel 2022 inferiore dal 45% al 77% rispetto alla media mensile del periodo storico di riferimento (ARPA Piemonte, 2023) (cfr. portate del fiume in Tabella 2.1.1).

Nel Ticino Immissario e nel Margorabbia si osservano le concentrazioni più basse, come atteso in relazione all'uso del suolo nei rispettivi bacini, prevalentemente naturale, e all'assenza di sorgenti note di contaminazione (Tab. 2.1.1).

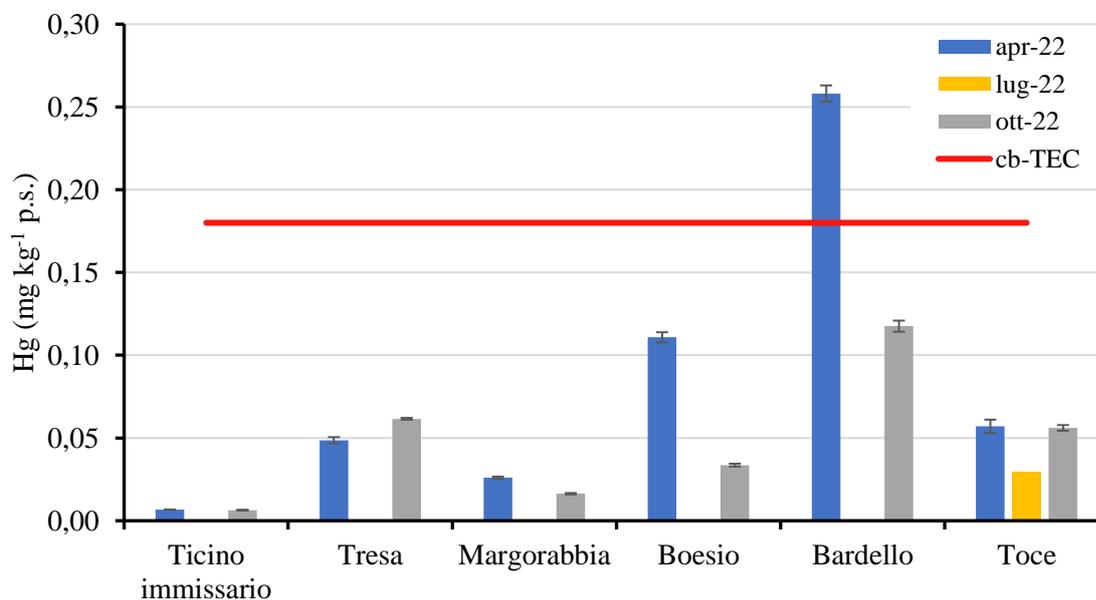


Fig. 2.3.2.1. Valori di mercurio totale, espressi su peso secco (p.s.), analizzati nei sedimenti dei principali tributari del Lago Maggiore campionati nel 2022. Le barre nere rappresentano la deviazione standard delle analisi in triplo. La linea rossa rappresenta il cb-TEC, ossia la soglia al di sotto della quale non sono attesi effetti avversi sugli organismi acquatici (MacDonald et al., 2020).

2.4. Biomonitoraggio dei principali tributari mediante fauna ittica

2.4.1. Analisi biometriche

Stefano Brignone, Mattia Iaia, Pietro Volta, *CNR-IRSA, Verbania (VB)*

Le caratteristiche dei pool di pesci sono presentate in Tabella 2.4.1.1. Come si può notare, le differenze dimensionali e, quindi, di età tra le due specie sono piuttosto importanti. Il campione di trota fario di tutti i quattro corsi d'acqua è costituito da pesci relativamente piccoli e giovani, mentre il campione di cavedano è dominato da individui di grandi dimensioni e vecchi. Tenendo conto della taglia degli individui campionati, si può presupporre che l'ecologia trofica delle due specie sia generalmente sovrapponibile, pur tenendo conto con ogni probabilità di una maggior propensione per la trota fario a nutrirsi con più frequenza di insetti catturati sopra il pelo dell'acqua, rispetto al cavedano. Di contro, il cavedano, specie onnivora per eccellenza, potrebbe manifestare una maggior propensione a nutrirsi di detrito organico presente nel sedimento o in sospensione.

Tab. 2.4.1.1. Caratteristiche biometriche dei pool di pesce campionati in quattro tributari del Lago Maggiore nel 2022.

Tributario	Specie	N. individui	Lunghezza (cm) (media±dev.st)	Peso (g) (media±dev.st)	Età (anni) (media±dev.st)
Boesio	Trota fario	6	28,6 ± 4,4	262,7 ± 116,2	2,7 ± 0,8
	Cavedano	6	45,3 ± 6,9	1018,3 ± 328,0	6,7 ± 1,0
Margorabbia	Trota fario	6	33,6 ± 8,6	540,0 ± 326,1	3,7 ± 1,2
	Cavedano	6	43,7 ± 8,2	1107,2 ± 533,4	6,0 ± 1,7
Toce	Trota fario	6	26,2 ± 6,6	221,8 ± 155,1	2,5 ± 0,5
	Cavedano	6	49,3 ± 2,7	1319,7 ± 342,1	7,3 ± 0,5
San Giovanni	Trota fario	6	29,8 ± 6,5	307,1 ± 181,3	3,3 ± 0,5
	Cavedano	6	49,7 ± 2,4	1281,0 ± 273,5	7,2 ± 0,8

2.4.2. Analisi dei contaminanti organici

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

In Figura 2.4.2.1 sono riportati i valori di DDX rilevati nel cavedano. Il Toce si conferma l'immissario maggiormente contaminato con valori fino a sei volte maggiori rispetto agli altri tributari, che presentano, invece, livelli comparabili. Nel Toce, inoltre, sono state rilevate concentrazioni non trascurabili del composto parentale p,p'-DDT e di o,p'-DDT, non rilevate negli altri tributari.

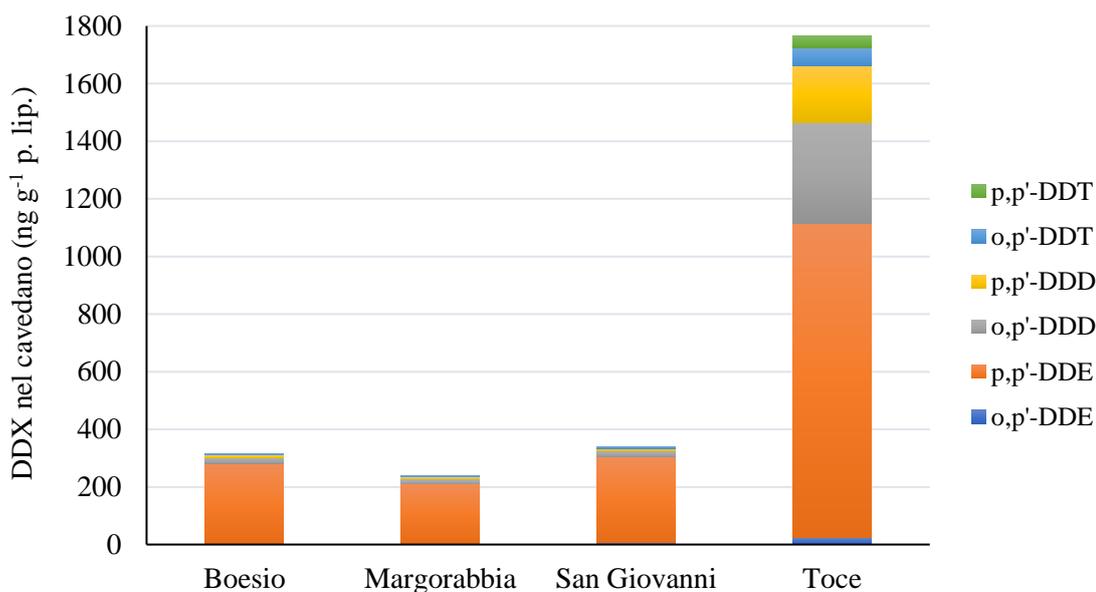


Fig. 2.4.2.1. Valori di DDX, espressi in ng g^{-1} peso lipidico, in esemplari di cavedano campionati in alcuni tributari del Lago Maggiore.

Anche per la trota, il Toce risulta il tributario maggiormente impattato da questi inquinanti, sebbene le differenze siano più contenute (Fig. 2.4.2.2). Il profilo della contaminazione ha mostrato la presenza anche nelle trote del Toce dell'omologo o,p'-DDT, con percentuale sul totale pari al 22%. Ciò suggerisce che in questo tributario ci possa essere stato richiamo dell'inquinante dalla falda, fenomeno che può riscontrarsi a seguito di periodi siccitosi, come il periodo antecedente il campionamento dei pesci.

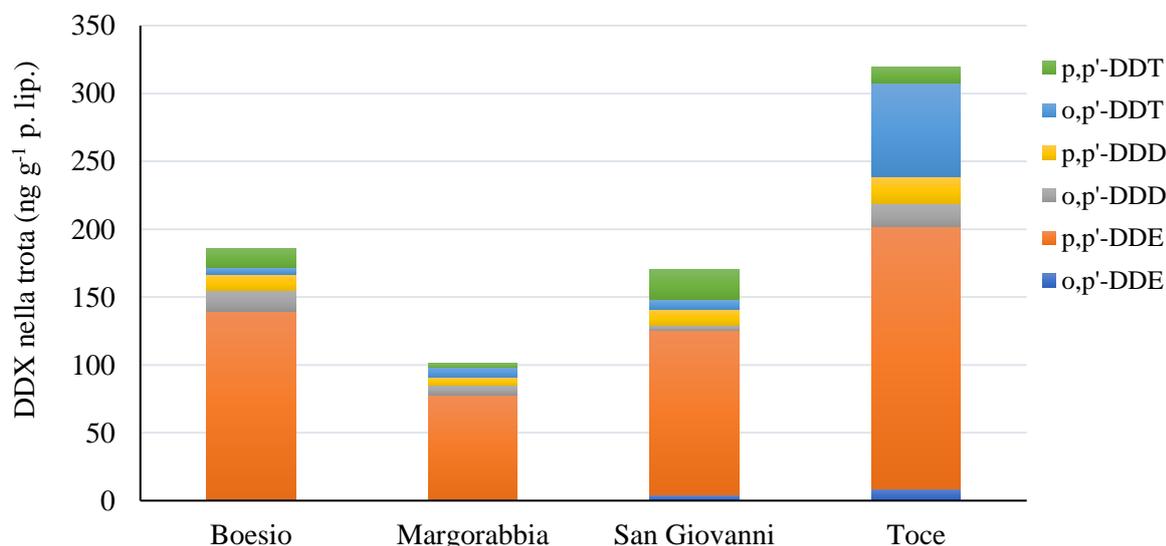


Fig. 2.4.2.2. Valori di DDX, espressi in ng g^{-1} peso lipidico, in esemplari di trota campionati in alcuni tributari del Lago Maggiore.

I livelli di PCB e *dioxin-like* PCB misurati nei cavedani sono riportati nelle Figure 2.4.2.3 e 2.4.2.4, rispettivamente. Per entrambe le classi il Toce è risultato il tributario più contaminato, anche se le differenze non sono marcate come riscontrato per i DDX. Il profilo della

contaminazione è simile nei quattro tributari, sia per i non *dioxin-like* che per i *dioxin-like*. Per questa specie, i *dioxin-like* PCB sono mediamente il 31% rispetto ai PCB non *dioxin-like*.

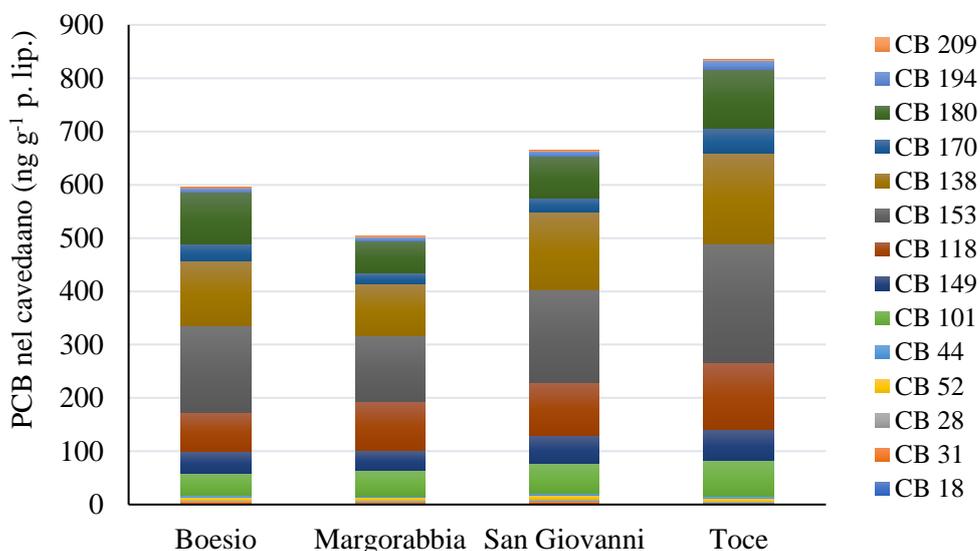


Fig. 2.4.2.3. Valori di PCB, espressi in ng g^{-1} peso lipidico, in esemplari di cavedano campionati in alcuni tributari del Lago Maggiore.

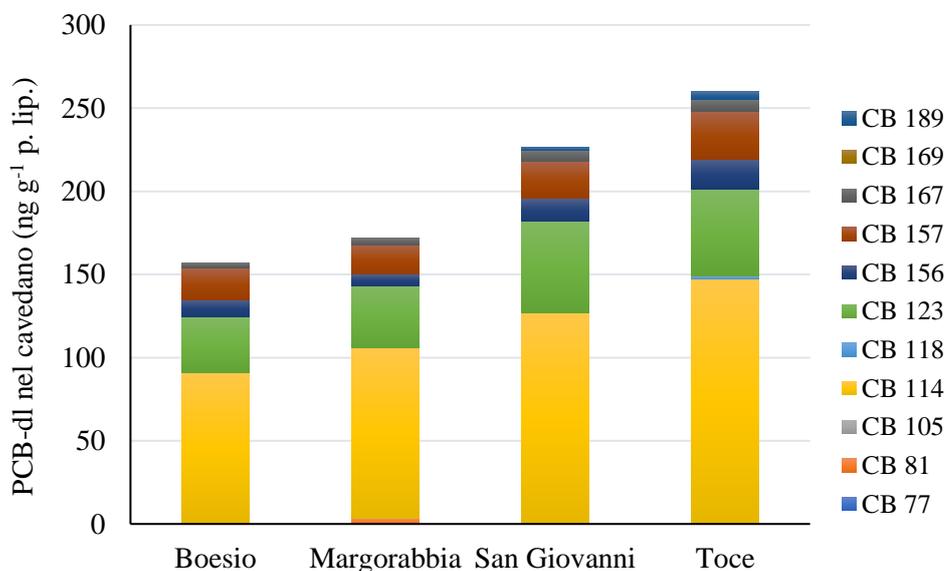


Fig. 2.4.2.4. Valori di *dioxin-like* PCB, espressi in ng g^{-1} peso lipidico, in esemplari di cavedano campionati in alcuni tributari del Lago Maggiore.

Anche nei campioni di trota i trend dei PCB e *dioxin-like* PCB sono sovrapponibili, con livelli di contaminazione simile per Boesio, Toce e Margorabbia, mentre il San Giovanni presenta livelli inferiori di oltre due volte (Fig. 2.4.2.5, Fig. 2.4.2.6). Anche il profilo di contaminazione è simile nei quattro tributari, per entrambe le classi di PCB. Il rapporto tra i *dioxin-like* PCB e PCB non *dioxin-like*, per questa specie, si attesta mediamente al 35%.

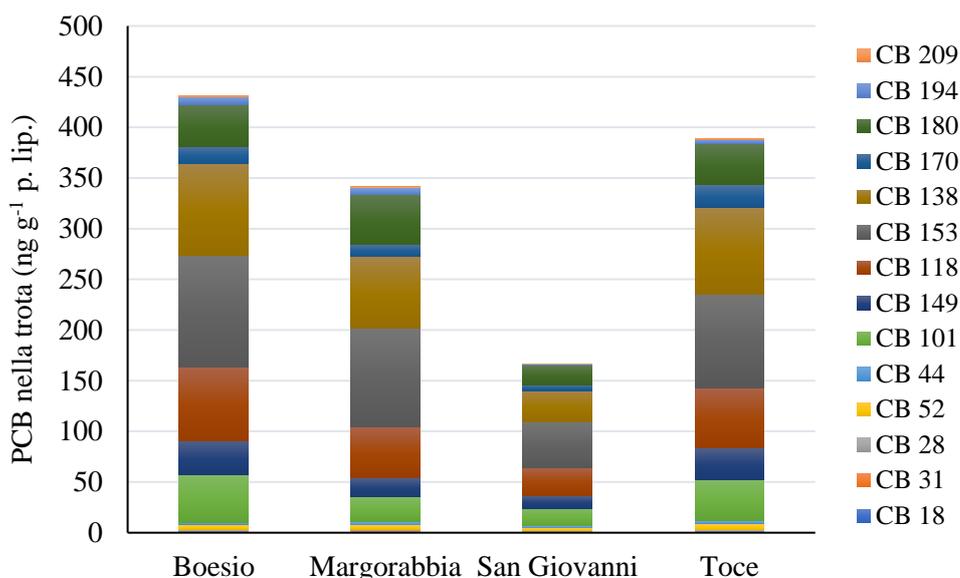


Fig. 2.4.2.5. Valori di PCB, espressi in ng g^{-1} peso lipidico, in esemplari di trota campionati in alcuni tributati del Lago Maggiore.

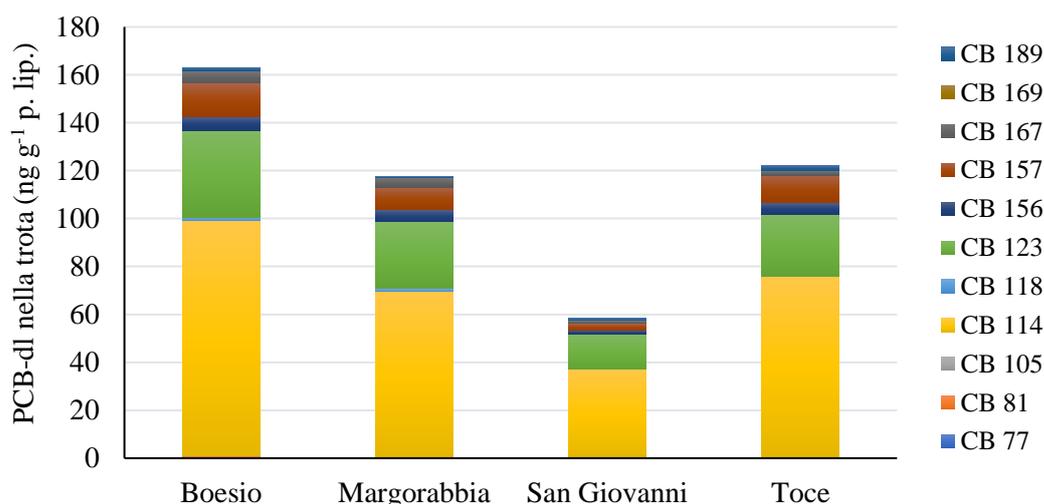


Fig. 2.4.2.6. Valori di *dioxin-like* PCB, espressi in ng g^{-1} peso lipidico, in esemplari di trota campionati in alcuni tributati del Lago Maggiore.

Infine, i valori di PBDE misurati nel cavedano e nella trota sono riportati nelle Figure 2.4.2.7 e 2.4.2.8, rispettivamente. Per questa classe di contaminanti, il cavedano presenta livelli di contaminazione simili nei quattro tributari, mentre nei campioni di trota il Boesio presenta livelli di circa due volte maggiori rispetto agli altri tributari. Il profilo di contaminazione è simile per i quattro tributari e per le due specie, essendo il BDE-47 il congenere maggiormente rilevato in tutti i campioni, seguito dal BDE-100 e dal BDE-99.

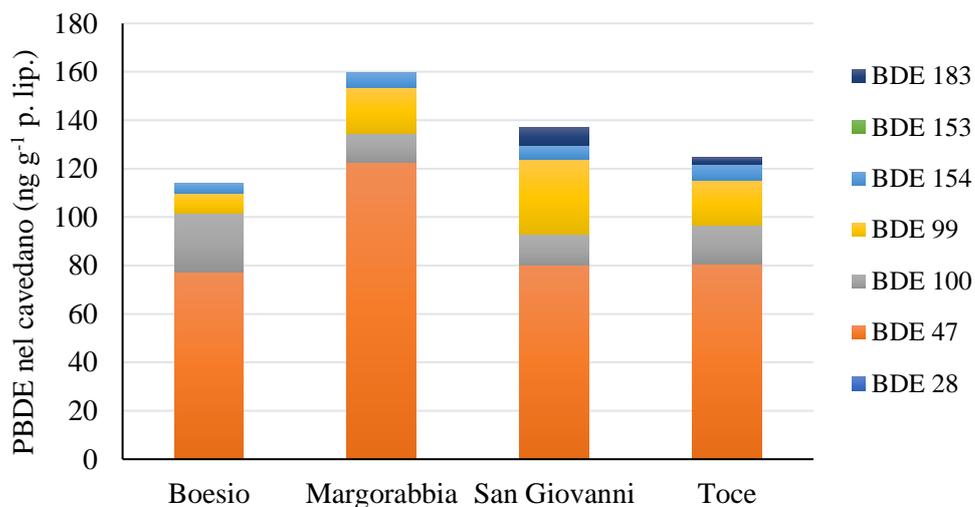


Fig. 2.4.2.7. Valori di PBDE totali, espressi in ng g^{-1} peso lipidico, in esemplari di cavedano campionati in alcuni tributari del Lago Maggiore.

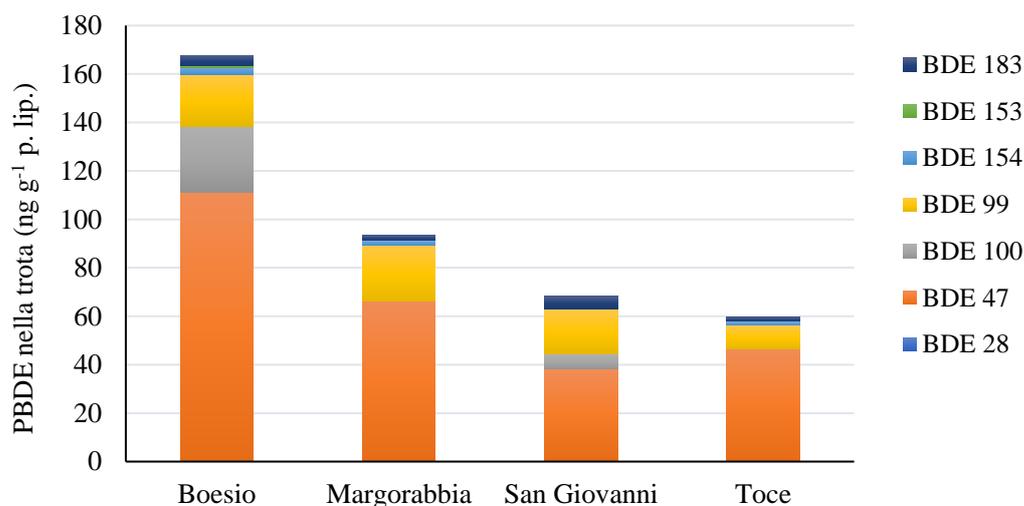


Fig. 2.4.2.8. Valori di PBDE totali, espressi in ng g^{-1} peso lipidico, in esemplari di trota campionati in alcuni tributari del Lago Maggiore.

I livelli di inquinanti sono stati confrontati con gli standard di qualità ambientale ($\text{SQA}_{\text{biota}}$) e sono mostrati in Tabella 2.4.2.1. I valori di tutte le classi di POPs sono abbondantemente al di sotto degli $\text{SQA}_{\text{biota}}$, per entrambe le specie e in tutti i tributari. Fanno eccezione i PBDE, per cui lo SQA è fissato a un ordine di grandezza inferiore rispetto agli altri (8 pg g^{-1}) e viene superato da tutti i campioni considerati.

Tabella 2.4.2.1: Confronto tra i dati normalizzati sul peso fresco e gli SQA_{biota} . In grassetto sono indicati i valori che superano il parametro legislativo.

<i>Cavedano</i>	SQA_{biota}	Boesio	Margorabbia	San Giovanni	Toce
DDX (ng/g)	100	3,43	3,05	3,27	24,15
NDL-PCB (ng/g)	125	6,48	6,42	6,37	11,42
DL-PCB (pg TEQ/g)	6,5	0,05	0,08	0,07	0,11
PBDE (pg/g)	8,5	1240,79	2037,61	1315,75	1703,93
<i>Trota</i>					
DDX (ng/g)	100	3,50	1,51	3,09	4,04
NDL-PCB (ng/g)	125	6,48	6,42	6,37	11,42
DL-PCB (pg TEQ/g)	6,5	0,10	0,05	0,03	0,05
PBDE (pg/g)	8,5	3320,01	1564,45	1184,53	838,52

2.4.3. Analisi del mercurio

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

I cavedani mostrano, come già osservato negli anni precedenti (CIPAIS, 2022), concentrazioni di mercurio significativamente più elevate rispetto alle trote, con un valore massimo nel Toce, in relazione alla presenza della sorgente principale di contaminazione (Fig. 2.4.3.1). I valori più elevati per la trota si osservano invece nel San Giovanni: questa evidenza conferma quanto osservato nello scorso triennio (CIPAIS, 2022). Restano da verificare le potenziali sorgenti di mercurio presenti nel bacino di questo tributario.

Tutti i valori sono superiori allo Standard di Qualità riferito al mercurio totale, pari a $0,02 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.f.}$: questo risultato viene spesso osservato alla foce dei fiumi, per effetto della presenza di sorgenti puntuali o diffuse, tra cui anche le deposizioni atmosferiche, e dimostra la grande pervasività di questo contaminante in ambiente (Nguetseng et al., 2015).

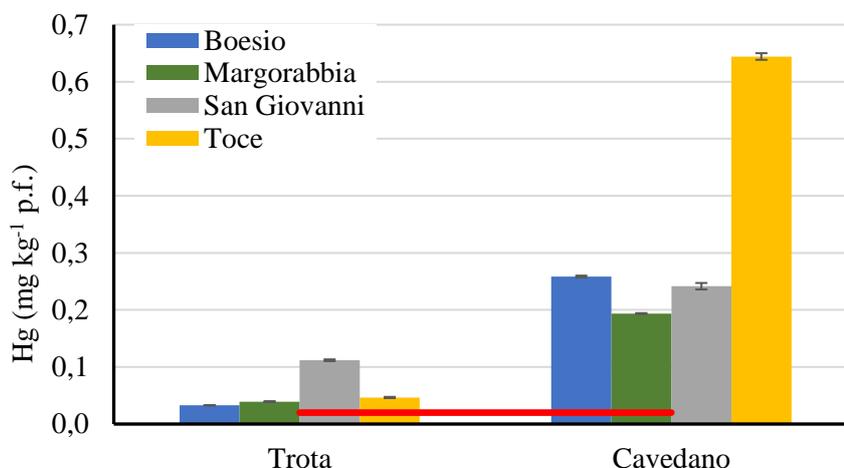


Fig. 2.4.3.1. Valori di mercurio totale, espressi su peso fresco (p.f.), in pool di trota e cavedano campionati nel 2022 in alcuni tributari del Lago Maggiore. Le barre nere rappresentano la deviazione standard delle analisi in triplo. La linea rossa rappresenta lo Standard di Qualità Ambientale per il mercurio secondo il D. Lgs. 172/2015, pari a $0,02 \text{ mg kg}^{-1} \text{ p.f.}$.

2.5. Indagini lungo l'asta del Fiume Toce

2.5.1. Analisi dei contaminanti organici

Licia Guzzella, Claudio Roscioli, Stefano Tasselli, CNR-IRSA, Brugherio (MB)

La Figura 2.5.1.1 riporta i risultati delle analisi dei DDX sul sedimento fine ($< 63 \mu\text{m}$) ed evidenzia come le concentrazioni maggiori si osservano a settembre 2022, rispetto a quelle di aprile 2022 per tutti i siti considerati; il composto parentale 4,4' DDT e il suo metabolita 4,4'-DDD sono i congeneri prevalenti. A differenza degli anni passati non si osservano differenze significative tra monte e valle del sito produttivo.

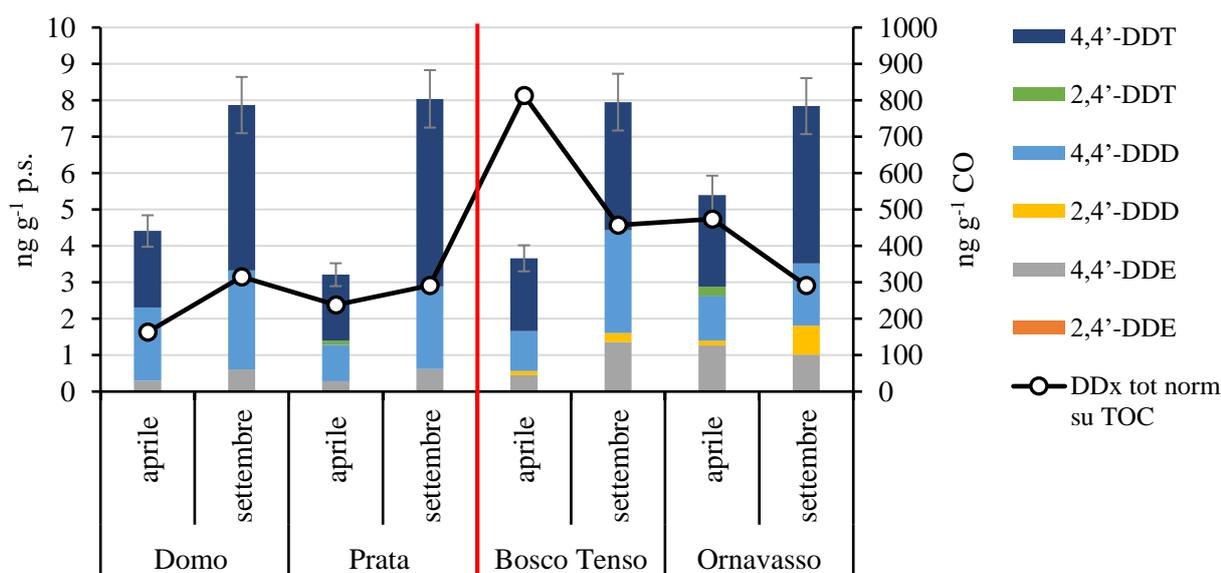


Fig. 2.5.1.1. Concentrazioni di DDX esprese in ng g^{-1} p.s. e in ng g^{-1} CO nei sedimenti delle quattro stazioni del fiume Toce considerate nei mesi di aprile e settembre. La linea rossa separa le stazioni a monte da quelle a valle del sito produttivo.

Per quanto riguarda gli organismi macrobentonici, per tutti i taxa considerati le stazioni di valle sono più contaminate di quelle di monte, in particolar modo per i Baetidae, i Diptera e i Rhyacophilidae (Fig. 2.5.1.2 e 2.5.1.3). In questi organismi il 4,4'-DDT e il 4,4'-DDD vengono metabolizzati a 4,4'-DDE.

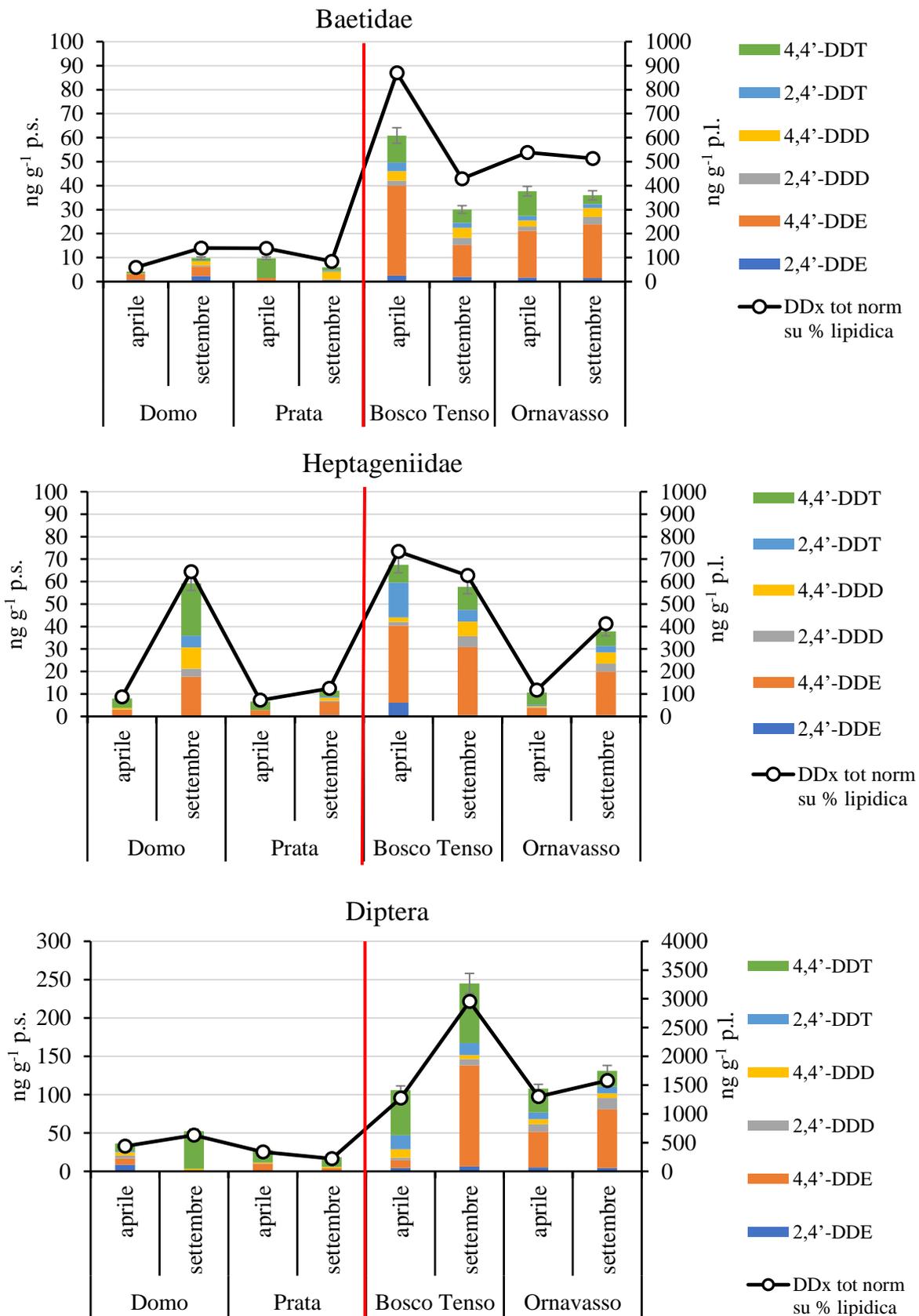


Fig. 2.5.1.2. Concentrazioni di DDX espresse in ng g^{-1} p.s. e in ng g^{-1} p.l. negli Efemerotteri Baetidae e Heptageniidae e nei Ditteri raccolti nelle quattro stazioni del Fiume Toce considerate. La linea rossa separa le stazioni di monte con le altre situate a valle del sito produttivo.

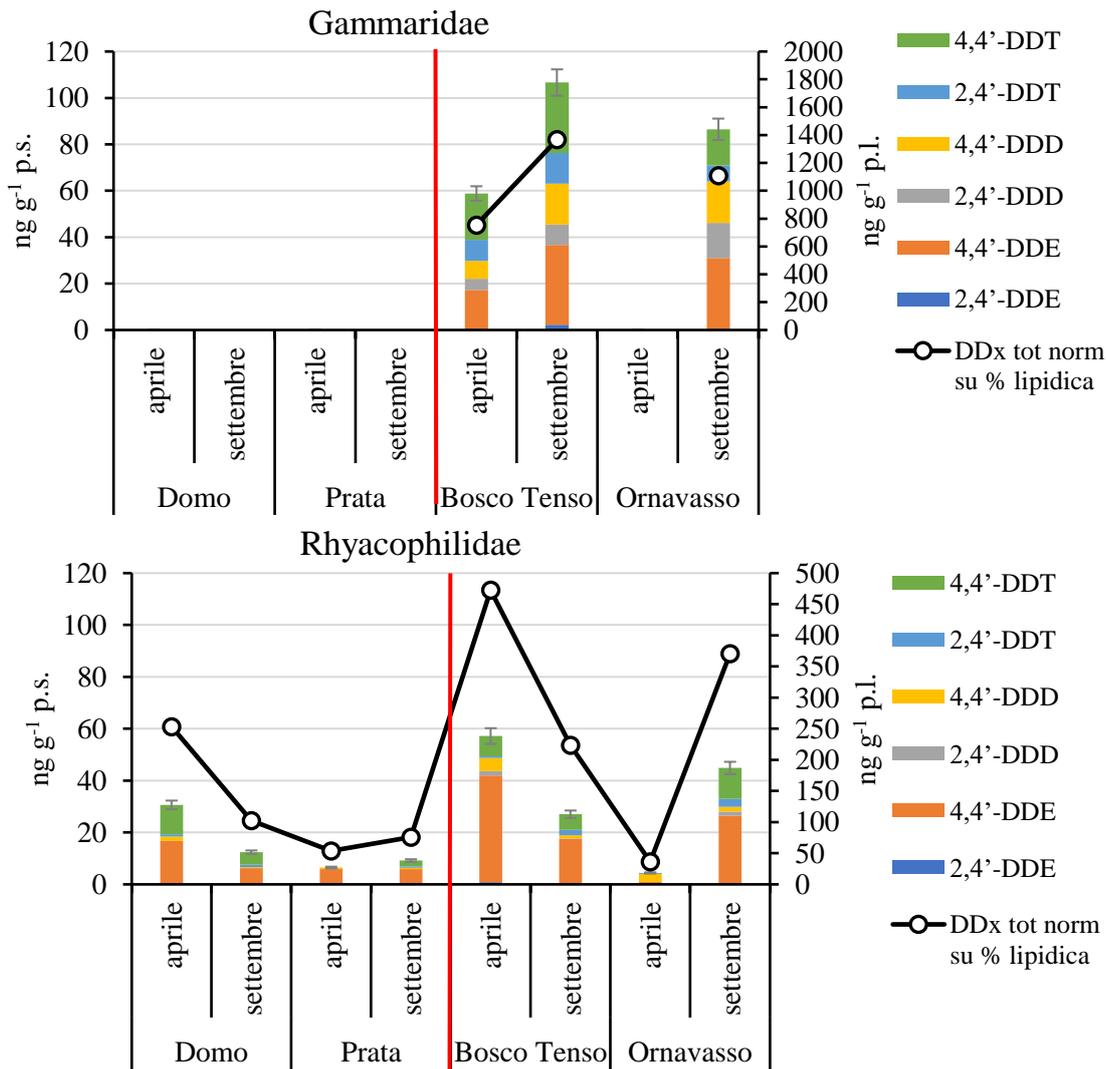


Fig. 2.5.1.3. Concentrazioni di DDX espresse in ng g⁻¹ p.s. e in ng g⁻¹ p.l. nei Crostacei Gammaridae e nei Tricotteri Rhyacophilidae raccolti nelle quattro stazioni del Fiume Toce considerate. Per i Gammaridae, le analisi sono state eseguite solo sui campioni raccolti nei siti a valle di Pieve Vergonte, dove la biomassa raccolta era sufficiente. La linea rossa separa le stazioni di monte con le altre situate a valle del sito produttivo.

A partire dai risultati delle analisi dei campioni di macrobenthos e di sedimenti, prelevati nelle stesse stazioni, è stato calcolato il BSAF (*Biota-Sediment Accumulation Factor*) (OECD, 2008). Per i composti organici il BSAF equivale al rapporto tra la concentrazione della sostanza nell'organismo normalizzata sulla frazione lipidica dell'organismo stesso (C_B/f_L) e la concentrazione della sostanza nel sedimento normalizzata sul suo contenuto del carbonio organico (C_S/f_{OC}), espresso come segue:

$$BSAF = \frac{\left(\frac{C_B}{f_L}\right)}{\left(\frac{C_S}{f_{OC}}\right)}$$

I valori dei BSAF per i diversi DDX (omologhi e metaboliti) calcolati nelle stazioni del Fiume Toce considerate sono riportati in Tabella 2.5.1.1, suddivisi per taxa. E' inevitabile un certo grado di incertezza in questo calcolo, legata, soprattutto nel caso degli 2,4 -DDE, -DDD e -DDT, alle basse concentrazioni nei sedimenti, e anche perché i sedimenti campionati non sono

necessariamente rappresentativi dei livelli a cui gli invertebrati sono stati esposti nei mesi precedenti al campionamento.

Il calcolo del BSAF evidenzia comunque valori maggiori di 10, considerati indice di rischio probabile per gli invertebrati bentonici (Twikka et al., 2016), per le stazioni a valle, in particolare Ornavasso, ma anche in un caso per il sito più a monte, Domo.

Tab. 2.5.1.1. Valori di BSAF calcolati per i taxa campionati per i DDX (- = non determinati per mancanza di sufficiente campione o perché le concentrazioni del contaminante nei sedimenti e/o negli organismi sono risultate essere <LOD). In grassetto i valori superiori a 10, che indicano un rischio probabile per gli organismi bentonici.

BSAF		GAMMARIDAE					
		2,4'-DDE	4,4'-DDE	2,4'-DDD	4,4'-DDD	2,4'-DDT	4,4'-DDT
DOMO	Primavera	-	-	-	-	-	-
	Autunno	-	-	-	-	-	-
PRATA	Primavera	-	-	-	-	-	-
	Autunno	-	-	-	-	-	-
BOSCO TENSO	Primavera	-	2,2	2,5	0,4	-	0,6
	Autunno	-	5,7	7,9	1,4	-	1,9
ORNAVASSO	Primavera	-	-	-	-	-	-
	Autunno	-	10,6	6,6	3,6	-	1,2

BSAF		DIPTERA					
		2,4'-DDE	4,4'-DDE	2,4'-DDD	4,4'-DDD	2,4'-DDT	4,4'-DDT
DOMO	Primavera	-	8,6	-	0,7	-	1,5
	Autunno	-	0,2	-	0,2	-	3,2
PRATA	Primavera	-	5,6	-	0,1	0,3	1,5
	Autunno	-	2,2	-	0,2	-	0,8
BOSCO TENSO	Primavera	-	1,2	1,7	0,5	-	1,6
	Autunno	-	20,3	6,8	0,4	-	4,6
ORNAVASSO	Primavera	-	5,1	10,3	0,7	4,9	1,7
	Autunno	-	24,6	6,1	1,1	-	1,5

BSAF		BAETIDAE					
		2,4'-DDE	4,4'-DDE	2,4'-DDD	4,4'-DDD	2,4'-DDT	4,4'-DDT
DOMO	Primavera	-	3,2	-	0,0	-	0,1
	Autunno	-	2,3	-	0,2	-	0,1
PRATA	Primavera	-	1,0	-	-	-	0,9
	Autunno	-	0,2	-	0,6	-	0,1
BOSCO TENSO	Primavera	-	5,4	1,2	0,2	-	0,4
	Autunno	-	2,4	3,1	0,4	-	0,4
ORNAVASSO	Primavera	-	2,5	2,3	0,3	1,2	0,7
	Autunno	-	8,5	1,4	0,8	-	0,3

Tab. 2.5.1.1. (continua)

BSAF		HEPTAGENIIDAE					
		2,4'-DDE	4,4'-DDE	2,4'-DDD	4,4'-DDD	2,4'-DDT	4,4'-DDT
DOMO	Primavera	-	2,8	-	0,1	-	0,6
	Autunno	-	7,7	-	1,0	-	1,4
PRATA	Primavera	-	1,3	-	-	-	0,3
	Autunno	-	2,7	-	0,2	-	0,1
BOSCO TENSO	Primavera	-	3,7	0,8	0,1	-	0,2
	Autunno	-	4,2	3,7	0,4	-	0,6
ORNAVASSO	Primavera	-	0,4	0,2	0,0	0,3	0,3
	Autunno	-	5,6	1,3	0,9	-	0,4

BSAF		RHYACOPHILIDAE					
		2,4'-DDE	4,4'-DDE	2,4'-DDD	4,4'-DDD	2,4'-DDT	4,4'-DDT
DOMO	Primavera	-	12,3	-	0,2	-	1,2
	Autunno	-	2,1	-	0,0	-	0,2
PRATA	Primavera	-	2,2	-	0,1	-	-
	Autunno	-	2,1	-	0,0	-	0,1
BOSCO TENSO	Primavera	-	3,4	0,6	0,2	-	0,1
	Autunno	-	1,8	0,1	0,1	-	0,2
ORNAVASSO	Primavera	-	0,1	-	0,2	0,2	-
	Autunno	-	5,7	0,4	0,2	-	0,6

2.5.2. Analisi del mercurio

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

Le concentrazioni di mercurio nei sedimenti sono in linea con il valore di fondo del mercurio nel bacino del Toce, pari a 0,044 mg kg⁻¹ p.s. (Vignati e Guilizzoni, 2011) (Fig. 2.5.2.1). Solo a Prata si evidenzia in ottobre un arricchimento (0,090 mg kg⁻¹ p.s.) che potrebbe essere dovuto a rimobilizzazione di sedimenti contaminati: la concentrazione è infatti significativamente più elevata rispetto a quella rilevata nello stesso sito nello scorso triennio (CIP AIS, 2022). Il valore è comunque largamente inferiore al cb- TEC (*consensus-based Threshold Effect Concentration*), ossia la soglia al di sotto della quale non sono attesi effetti avversi sugli organismi acquatici (MacDonald et al., 2020).

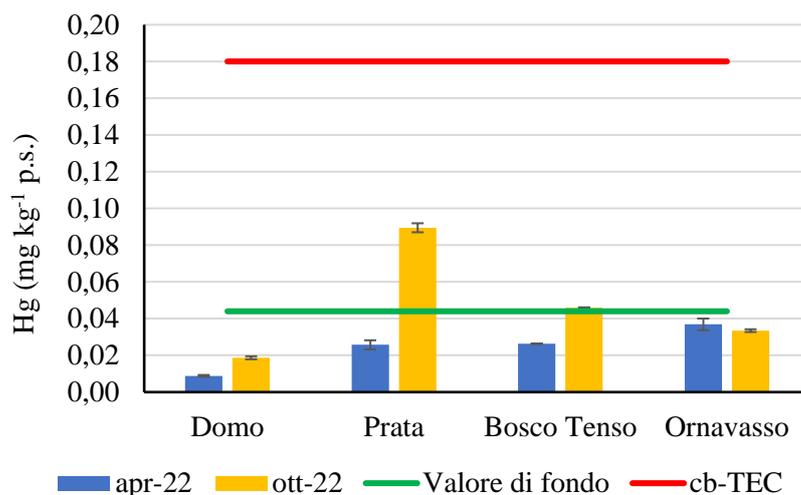


Fig. 2.5.2.1. Valori di mercurio totale, espressi su peso secco (p.s.), analizzati nei sedimenti di quattro stazioni del Fiume Toce campionati nel 2022. Le barre nere rappresentano la deviazione standard delle analisi in triplo. La linea rossa rappresenta il cb-TEC, ossia la soglia al di sotto della quale non sono attesi effetti avversi sugli organismi acquatici (MacDonald et al., 2020). La linea verde rappresenta il valore di fondo calcolato per il Toce, pari a 0,044 mg kg⁻¹ p.s. (Vignati e Guilizzoni, 2011).

Per quanto riguarda i macroinvertebrati, si nota un picco di concentrazione per gli Heptageniidae ad aprile 2022 nella stazione di Ornavasso (0.194 mg kg⁻¹ p.s.) (Fig. 2.5.2.2): si tratta del valore più alto della serie storica disponibile per questo taxon. Tuttavia, il dato di ottobre 2022 risulta più basso, in linea con i valori registrati a Bosco Tenso nelle due stagioni.

Le concentrazioni nei macroinvertebrati bentonici sono significativamente più elevate nelle stazioni di Bosco Tenso e Ornavasso, in confronto ai siti a monte di Pieve Vergonte (Domo e Prata) (Fig. 2.5.2.2).

Gammaridi e Ditteri mostrano in generale i valori più elevati, mentre le *Baetis* i più bassi, come già osservato in passato (CIPAIS, 2022), in relazione alle categorie trofico-funzionali degli organismi (par. A2.11) (Marziali et al., 2021). Per il mercurio, infatti, l'assunzione avviene principalmente attraverso la dieta: gli organismi a dieta carnivora e/o detritivora, quali i Ditteri, gli Heptageniidae e i Gammaridi, presentano valori superiori rispetto ai raschiatori di patine algali (*Baetis*).

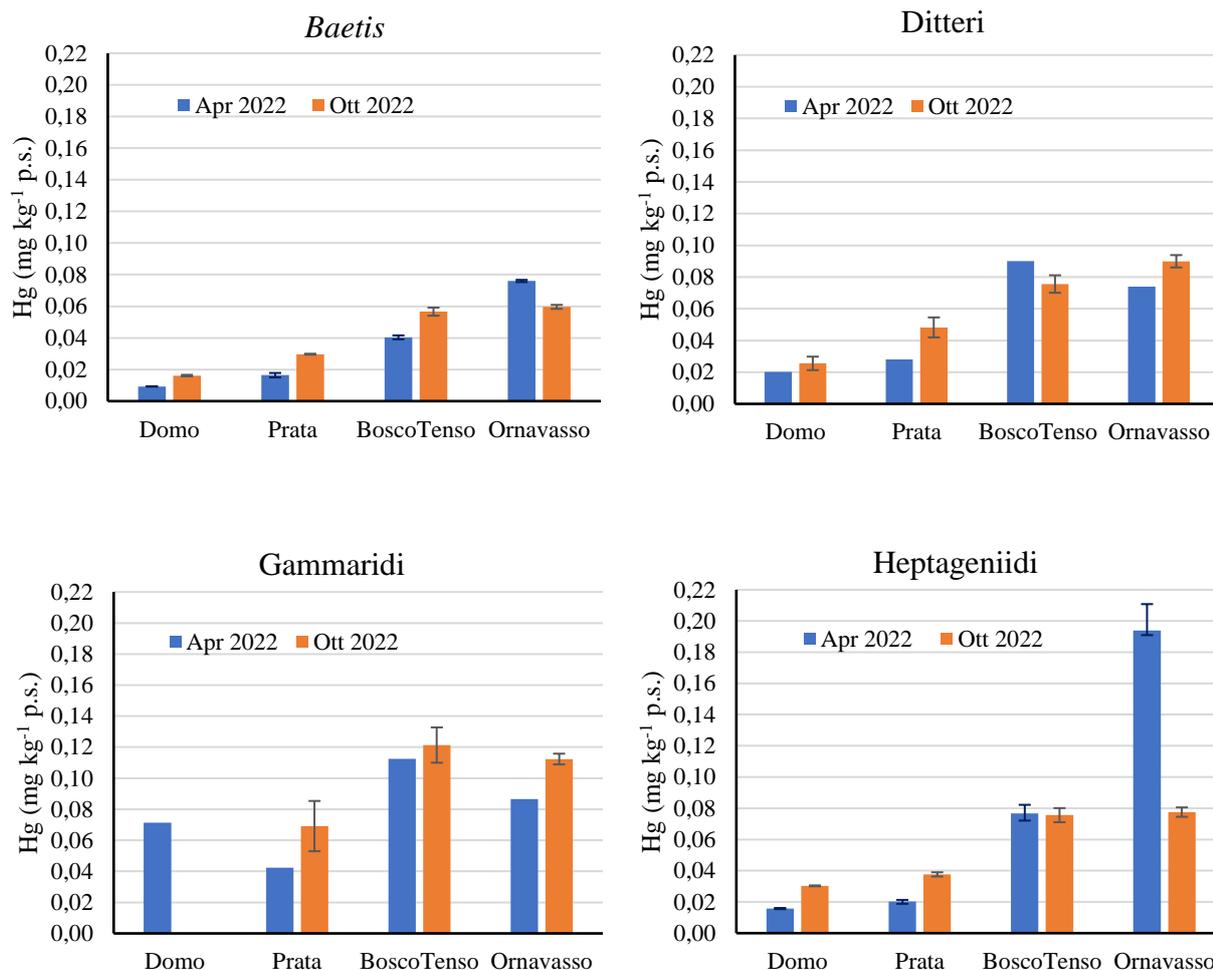


Fig. 2.5.2.2. Valori di mercurio totale, espressi su peso secco (p.s.), analizzati in quattro taxa di macroinvertebrati bentonici campionati in quattro stazioni del Fiume Toce nel 2022. Le barre nere rappresentano la deviazione standard delle analisi in triplo.

CONCLUSIONI

Le attività svolte nel 2022 hanno riguardato l'analisi qualitativa e quantitativa di sostanze pericolose (DDX, PCB, PBDE, DBDPE, IPA, Hg, fragranze, PFAS) nei sedimenti di diversi tributari, nell'emissario e nei molluschi filtratori, al fine di individuarne l'origine, nonché nello zooplancton, nei macroinvertebrati bentonici e nei pesci, per studiarne il percorso lungo la rete trofica.

Le analisi del 2022 mostrano un livello di contaminazione generalmente basso per tutte le matrici ambientali analizzate, come emerge dal confronto con alcune soglie di rischio via via illustrate, oppure dal confronto con quanto rilevato nello scorso triennio di analisi. Questo risultato è molto probabilmente legato alla scarsa piovosità che ha interessato il 2022, con un deficit complessivo di circa il 43% di precipitazione sia in Piemonte che in Lombardia. Questa scarsità idrica ha interessato anche le portate dei corsi d'acqua, che in molti casi alla chiusura hanno registrato i valori minimi storici delle portate, sia a livello mensile che annuale. Le indagini precedenti della CIP AIS hanno dimostrato come le dinamiche idrologiche influenzano il

trasporto e, quindi, i livelli dei contaminanti, che vengono in larga parte veicolati a lago dai bacini fluviali attraverso acque di dilavamento e/o deposizioni atmosferiche, processi entrambi legati al regime delle precipitazioni.

L'effetto complessivo di questo limitato apporto di contaminanti nel 2022 è visibile nei sedimenti del Ticino Emissario, che hanno mostrato valori contenuti per contaminanti organici generalmente ben rappresentati, quali DDX, PCB totali, PBDE e mercurio, e valori sotto il limite di quantificazione per DBDPE, HBCD, fragranze sintetiche (ad eccezione di HHCB e AHTN) e PFAS, con concentrazioni tutte al di sotto delle soglie di rischio individuate, in particolare a ottobre. L'effetto è visibile anche sui molluschi *Unio* campionati alla chiusura del bacino (stazione di Ranco), che hanno mostrato valori bassi per DDX, PCB e PBDE.

Una delle principali sorgenti note di contaminazione per il lago è il Fiume Toce, che veicola DDX, mercurio e PCB derivanti dalle passate attività industriali del polo di Pieve Vergonte. Nel 2022, anche questo tributario ha mostrato livelli limitati nei sedimenti, con valori di concentrazione simili a monte e a valle dell'industria, in linea quindi con i valori di *background*. Questo scarso apporto si riflette nelle concentrazioni di DDX, Hg e PCB rilevate nei molluschi prelevati nel Bacino di Pallanza, in particolare nella stazione di Baveno, che generalmente presenta la contaminazione maggiore, mentre nel 2022 mostra livelli piuttosto bassi, spesso inferiori a quelli registrati nelle altre stazioni del lago. Va tuttavia sottolineato che il composto parentale del DDT è ancora presente nei sedimenti sia del Toce che del Ticino Emissario (4,4'-DDT e 2,4'-DDT), indice del fatto che, seppur a seguito di uno scarso apporto dal bacino imbrifero, sorgenti residuali sono ancora presenti nel Verbano. La presenza del composto parentale si riscontra infatti anche nel biota: nel macrobenthos del Toce (dove il 4,4'-DDT rappresenta in media il 25% del totale a valle dell'industria), nei molluschi (15% del totale), nello zooplancton (con valori superiori a 5 ng g⁻¹ p.s., ossia fino al 25% del totale), nei pesci del Toce (mentre è assente nei cavedani degli altri tributari) e del lago (dove lo standard di qualità per i DDX totali è stato superato in due casi per l'agone).

Considerazioni simili valgono per il mercurio, che anche nel 2022 ha mostrato biodisponibilità a partire dai sedimenti del Toce, dove è risultato bioaccumulare negli organismi macrobentonici ed essere trasferito ai pesci (cavedani), così come, a partire dalle acque del lago, è risultato bioaccumulare nello zooplancton e biomagnificare fino ai pesci pelagici, determinando un esteso superamento dello standard di qualità ambientale per il biota (fino a 12 volte per l'agone grande).

Anche per quanto riguarda gli altri inquinanti, seppur con valori contenuti, le analisi hanno permesso di individuare alcune criticità che permangono nel bacino del Lago Maggiore.

I PCB restano presenti in modo diffuso nel bacino, con concentrazioni più elevate nei sedimenti del Boesio e del Bardello, oltre a quelli del Toce. I valori di PCB non *dioxin-like* e *dioxin-like* nel complesso mostrano comunque un rilascio molto modesto dal bacino del Verbano, come confermato dalle analisi dei pesci del Boesio e del Toce, e da quelle dei molluschi. I PCB sono stati analizzati anche nello zooplancton, che mostra nel 2022 livelli contenuti; tuttavia, va ricordato che per questa componente il Lago Maggiore, rispetto ad altri laghi subalpini come il Como e l'Iseo, si colloca in posizione apicale per concentrazione di PCB, oltre che di DDX. Va però sottolineato che lo zooplancton nel 2022 risulta caratterizzato da biomasse significativamente inferiori rispetto a quelle registrate in passato, che determinano quindi una generale diminuzione dello stock di contaminanti (*repository*) che questa componente rappresenta per l'intero lago.

Il Boesio e il Bardello si confermano come sorgenti anche di diverse altre sostanze, tra cui i PBDE, presenti nei sedimenti con una prevalenza di BDE-209, il congenere più tossico e persistente. Le trote prelevate nel Boesio hanno mostrato livelli di PBDE due volte superiori rispetto ai pesci prelevati negli altri tributari. Molluschi prelevati nelle stazioni di Pallanza e Baveno, così come tutti i pesci prelevati nel lago, hanno mostrato sempre un esteso superamento

dello standard di qualità ambientale per questa classe di composti, sebbene la soglia sia molto bassa rispetto a quella di altre classi di inquinanti organici.

Boesio e Bardello e, in misura minore, il Toce risultano caratterizzati nei sedimenti anche dalla presenza di fragranze sintetiche, con una prevalenza di HHCb, con concentrazioni che determinano un rischio medio di tossicità per gli organismi acquatici, secondo l'Hazard Quotient (HQ). Queste sostanze, scarsamente rimosse dai processi depurativi convenzionali delle acque reflue, derivano principalmente da prodotti per la cura della persona e non sono considerati nei monitoraggi convenzionali. Per questa ragione si è ritenuto utile inserire in questo triennio di attività le analisi delle fragranze anche sui molluschi, come sarà effettuato nel 2023.

Un dato in controtendenza è relativo agli IPA, che nel 2022 sono stati analizzati solo nei molluschi, mostrando valori piuttosto elevati, se confrontati con i dati degli anni precedenti, a Baveno, dove superano di gran lunga quelli misurati a Ranco. Questa osservazione indica la presenza di sorgenti puntiformi di origine pirogenica, legata quindi a combustioni incomplete di materiali organici piuttosto che a sversamenti diretti d'idrocarburi, come dimostrato dalla prevalenza del congenero crisene.

Al contrario, i composti perfluoroalchilici (PFAS), analizzati nei sedimenti dei tributari, sono risultati generalmente sotto il limite di quantificazione, tranne il PFOS nei sedimenti del Tresa, del Margorabbia e del Boesio in aprile e luglio 2022, presente tuttavia con concentrazioni trascurabili. Il programma di attività del 2023 prevederebbe l'analisi degli PFAS anche nei sedimenti lacustri. Tuttavia, vista la presenza sporadica di questi composti nei sedimenti alla foce dei principali tributari, si propone di indirizzare le analisi su altre matrici ambientali potenzialmente più interessanti per monitorare la presenza di questa classe di inquinanti, che presentano elevata solubilità in acqua e poca affinità per i sedimenti. La proposta è di analizzare gli PFAS nei campioni di molluschi che saranno prelevati nel 2023 nel lago, organismi filtratori indicatori della contaminazione veicolata attraverso la colonna d'acqua.

Infine, i risultati del 2022 confermano che i tributari con i livelli più bassi di contaminazione sono generalmente il Ticino Immissario e il Margorabbia, dove l'assenza di sorgenti note, la limitata presenza di attività industriali e l'uso del suolo prevalentemente naturale possono supportare questa evidenza.

BIBLIOGRAFIA

- Ambrosetti W., Barbanti L., Rolla A., Castellano L., Sala N., 2012. Hydraulic paths and estimation of the real residence time of the water in Lago Maggiore (N Italy): application of massless markers transported in 3D motion fields. *Journal of Limnology*, 71:23-33. <https://doi.org/10.4081/jlimnol.2012.e2>
- ARPA Piemonte, 2023. L'idrologia in Piemonte 2022. ARPA Piemonte, Dipartimento Rischi Naturali e Ambientali, Torino, aprile 2023.
- Blanchfield P.J., Rudd J.W.M., Hrenchuk L.E. et al., 2022. Experimental evidence for recovery of mercury-contaminated fish populations. *Nature* 601:74-78. <https://doi.org/10.1038/s41586-021-04222-7>
- Canadian Environmental Protection Act, 2013. Federal Environmental Quality Guidelines Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDE). Environment Canada, 25 pp.
- CIP AIS, 2016. Indagini su DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. Programma 2013-2015. Rapporto annuale 2015 e finale 2013-2015.
- CIP AIS, 2019. Indagini su DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. Programma 2016-2018. Rapporto triennale.
- CIP AIS, 2021. Indagini su DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. Programma 2019-2021. Rapporto annuale 2020.

- CIP AIS, 2022. Indagini su DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. Programma 2019-2021. Rapporto annuale 2021 e finale 2019-2021.
- de Bernardi R., Giussani G., Manca M., 1987. Cladocera: predators and prey. In Cladocera: Proceedings of the Cladocera Symposium, Budapest 1985, Springer, Netherlands: 225-243.
- European Commission, 2008a. Risk Assessment Report on 1-(5,6,7,8-tetrahydro-3,5,5,6,8,8-hexamethyl-2-naphthyl)ethan-1-one–ahnt(casno: 1506-02-1). European Chemicals Bureau, Ispra, Italy (2008) final approved version, May 2008.
- European Commission, 2008b. Risk Assessment Report on 1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclo-penta-g-2-benzopyran–hhcb(casno: 1222-05-5). European Chemicals Bureau, Ispra, Italy (2008) final approved version, May 2008.
- Guilizzoni P., Levine S.N., Manca M., Marchetto A., Lami A., Ambrosetti W., Brauer A., Gerli S., Carrara E.A., Rolla A., Guzzella L., Vignati D.A.L., 2012. Ecological effects of multiple stressors on a deep lake (Lago Maggiore, Italy) integrating neo and palaeolimnological approaches. *Journal of Limnology*, 71:1-22. <https://doi.org/10.4081/jlimnol.2012.e1>
- Guo, G.-H., Wu, F.-C., He, H.-P., Zhang, R.-Q., Li, H.-X., 2013. Screening level ecological risk assessment for synthetic musks in surface water of Lake Taihu, China. *Stoch Environ Res Risk Assess* 27, 111–119. <https://doi.org/10.1007/s00477-012-0581-1>
- Fenocchi A., Rogora M., Sibilla S., Ciampittiello M., Dresti C., 2018. Forecasting the evolution in the mixing regime of a deep subalpine lake under climate change scenarios through numerical modelling (Lake Maggiore, Northern Italy/Southern Switzerland). *Climate Dynamics*, 51:3521-3536. <https://doi.org/10.1007/s00382-018-4094-6>
- Kerfoot W.C., 1978. Combat between predatory copepods and their prey: *Cyclops*, *Epischura*, and *Bosmina*. *Limnology and Oceanography*, 23:1089-1102. <https://doi.org/10.4319/lo.1978.23.6.1089>
- Langbehn T.J., Aarflot J.M., Freer J.J., Varpe Ø, 2023. Visual predation risk and spatial distributions of large Arctic copepods along gradients of sea ice and bottom depth. *Limnology and Oceanography*. <https://doi.org/10.1002/lno.12354>
- Lavoie R.A., Jardine T.D., Chumchal M.M., Kidd K.A., Campbell L.M. 2013. Biomagnification of Mercury in Aquatic Food Webs: A Worldwide Meta-Analysis. *Environmental Science & Technology*, 47: 13385-13394. <https://doi.org/10.1021/es403103t>
- Lee, I.-S., Kim, U.-J., Oh, J.-E., Choi, M., Hwang, D.-W., 2014. Comprehensive monitoring of synthetic musk compounds from freshwater to coastal environments in Korea: With consideration of ecological concerns and bioaccumulation. *Science of The Total Environment* 470–471, 1502–1508. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.07.070>
- Long E.R., Ingersoll C.G., MacDonald D.D. 2006. Calculation and uses of mean sediment quality guideline quotient, a critical review. *Environmental Science & Technology*, 40:1726-1736. <https://doi.org/10.1021/es058012d>
- 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 and toxicology*, 39, 20-31. <https://doi.org/10.1007/s002440010075>
- Marziali L., Roscioli C., Valsecchi L. 2021. Mercury bioaccumulation in benthic invertebrates: from riverine sediments to higher trophic levels. *Toxics*, 9:197. <https://doi.org/10.3390/toxics9090197>
- Marziali L., Piscia R., Valsecchi L., Roscioli C., Manca M., 2022. Zooplankton as Mercury Repository in Lake Maggiore (Northern Italy): Biomass Composition and Stable Isotope Analysis. *Water*, 14:680. <https://doi.org/10.3390/w14050680>
- thrust and parry of the predator-prey relationship. *American Scientist*, 67:572-581.

- Nguetseng R., Fliedner A., Knopf B., Lebreton B., Quack M., Rüdell H., 2015. Retrospective monitoring of mercury in fish from selected European freshwater and estuary sites. *Chemosphere*, 134:427-434. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.04.094> **OECD. 2008**
- O'Brien W.J., 1979. The predator-prey interaction of planktivorous fish and zooplankton: recent research with planktivorous fish and their zooplankton prey shows the evolutionary
- OECD Guidelines for the Testing of Chemicals. Protocol n.315. Bioaccumulation in Sediment-dwelling Benthic Oligochaetes.
- Pascariello S., Mazzoni M., Bettinetti R., Manca M., Patelli M., Piscia R., Valsecchi S., Polesello S., 2019. Organic contaminants in zooplankton of Italian subalpine lakes: patterns of distribution and seasonal variations. *Water*, 11:1901. <https://doi.org/10.3390/w11091901>
- Piscia R., Bettinetti R., Caroni R., Boldrocchi G., Manca M., 2023. Seasonal and pluriennial changes of POPs repository in freshwater zooplankton: A 10-year study in the large deep subalpine Lake Maggiore (Italy). *Science of The Total Environment*, 857:159379. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159379>
- Piscia R., Manca M., Guilizzoni P., Caroni R., Bettinetti R., 2023. Zooplankton taxa repository of DDTs and sumPCB₁₄: seasonal and decadal variations in Lake Maggiore. *Science of The Total Environment*, submitted
- Raybould, A., Caron-Lormier, G., Bohan, D.A., 2011. Derivation and Interpretation of Hazard Quotients To Assess Ecological Risks from the Cultivation of Insect-Resistant Transgenic Crops. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 59, 5877–5885. <https://doi.org/10.1021/jf1042079>
- Sánchez-Bayo, F., Baskaran, S., Kennedy, I.R., 2002. Ecological relative risk (EcoRR): another approach for risk assessment of pesticides in agriculture. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 91, 37–57. [https://doi.org/10.1016/S0167-8809\(01\)00258-4](https://doi.org/10.1016/S0167-8809(01)00258-4)
- Tuikka A., Leppanem M.T., Akkaanen J., Sormunen A.J., Leonards P.E.G., van Hattum B., van Vliet L.A. Brack W., Smedes F., Kukkeonen J.V.K. 2016. Predicting the bioaccumulation of polyaromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in benthic animals in sediments. *Science of the Total Environment* 563-564:396-404. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.110>
- Vignati D.A.L., Guilizzoni P. 2011. Metalli nel Lago Maggiore: livelli naturali e antropici. *Acqua & Aria*, 1: 22-27.
- Zaret T., 1980. *Predation and Freshwater Communities*. Yale University Press. <https://doi.org/10.1086/412765>
- Zaret T.M., Kerfoot W.C., 1975. Fish predation on *Bosmina longirostris*: Body-size selection versus visibility selection. *Ecology*, 56:232-237. <https://doi.org/10.2307/1935317>

ALLEGATO 1

Pressioni antropiche e uso del suolo e nel bacino del Lago Maggiore

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

Aldo Marchetto, *CNR-IRSA, Verbania (VB)*

Come la maggior parte dei laghi italiani ed europei, il Lago Maggiore è stato interessato negli ultimi due secoli da diverse pressioni antropiche. Oltre all'eutrofizzazione, che è stata contrastata grazie al miglioramento del sistema di depurazione delle acque reflue nella seconda metà del XX secolo, le attività industriali hanno determinato un livello molto elevato di contaminazione nell'ecosistema acquatico (Guilizzoni et al. 2012).

Fin dal 1800, la produzione tessile e le industrie chimiche hanno determinato lo scarico nel lago e nei suoi affluenti di numerosi inquinanti, come metalli in tracce e composti organici. Un esempio peculiare è il caso del Fiume Toce, dove la produzione di DDT e la presenza di un impianto cloro-soda a celle a catodo di mercurio hanno causato un intenso inquinamento da DDT e mercurio nel secolo scorso (Marziali et al. 2017, Guzzella et al. 2018). Gli inquinanti venivano sversati e dilavati nell'ecosistema fluviale e, da lì, veicolati a quello lacustre. Grazie all'affinità verso la fase solida e particolata, queste sostanze tossiche si sono accumulate nei sedimenti e, grazie alla capacità di bioaccumulare e biomagnificare nelle catene trofiche, nel biota. Le concentrazioni massime riscontrate nei sedimenti nel bacino di Pallanza hanno raggiunto un picco di $13.000 \mu\text{g kg}^{-1}$ OC per i DDX totali negli anni '60 e di 26 mg kg^{-1} d.w. per il mercurio totale negli anni '40. Anche se i valori nei sedimenti stanno diminuendo nel tempo grazie all'apporto di sedimenti incontaminati e alla potenziale (bio)trasformazione in forme mobili (Quensen et al. 2001, Marziali et al., 2021), il bioaccumulo nel biota è ancora attivo, con concentrazioni di mercurio in alcune specie ittiche fino a dieci volte superiori allo standard europeo di qualità ambientale (SQA di $20 \mu\text{g kg}^{-1}$ peso umido per il mercurio, secondo la direttiva UE 2013/39/UE sulle sostanze prioritarie) (Guzzella et al. 2018). Inoltre, la pesca commerciale nel lago è ancora parzialmente vietata perché i valori di DDX nell'agone in alcuni casi superano la soglia per il consumo umano (1 mg kg^{-1} peso umido di DDX nel filetto; Guzzella et al. 2018).

Il lago presenta un bacino imbrifero relativamente ampio (6599 km^2), con una complessa struttura geologica (Baudo 1989, Vignati e Guilizzoni 2011). Una particolarità è la presenza di filoni di arsenopirite, localizzati nel bacino del Toce e in prossimità del Lago di Lugano, che determinano elevati livelli di fondo di arsenico (Pfeifer et al. 2000, 2004, Guzzella et al. 2018). Inoltre, la presenza di rocce mafiche e ultramafiche determina elevati livelli di fondo di cromo e nichel (Marziali et al., 2021). Il bacino imbrifero ospita diversi altri laghi, tra cui Orta, Lugano e Varese ed è composto prevalentemente da zone montane a bassa densità abitativa, ma le sponde dei laghi ospitano città di medie dimensioni (30.000-80.000 abitanti) come Varese, Lugano, Bellinzona, Locarno e Verbania: gli abitanti stabili ammontano a più di 500.000 persone. Inoltre, il turismo stagionale conta oltre 300.000 abitanti equivalenti in più.

Per quanto riguarda l'industria, nella parte settentrionale svizzera meritano particolare attenzione i settori dell'elettronica e della meccanica. Nella parte orientale del bacino (sponda lombarda), intorno al lago di Varese, si trova un'importante area industriale, dove fin dagli anni '30 si produce materiale elettrico ed elettrodomestici. In quest'area si trovano anche piccole manifatture e concerie. Nella parte occidentale del bacino (sponda piemontese), la produzione di elettrodomestici è stata sostituita negli ultimi decenni dalla floricoltura e dall'industria agroalimentare. In quest'area si trovano anche piccole manifatture e concerie, in particolare nelle valli del Toce e del Ticino e sulle colline a ridosso del Lago d'Orta.

A causa della complessa orografia del territorio, sono operativi numerosi impianti di depurazione delle acque reflue (WWTP) in prossimità dei centri abitati più grandi. Dall'inizio degli anni '80, le concentrazioni di fosforo nelle acque del Lago sono diminuite progressivamente

grazie soprattutto dell'implementazione di nuovi WWTP, e lo stato trofico è cambiato da eutrofo all'attuale meso-oligotrofo (Guilizzoni et al. 2012).

Per rappresentare i potenziali driver di contaminazione legati alle attività antropiche, è stata calcolata la percentuale di copertura del suolo in funzione dei diversi usi del suolo (Fig. A1.1). Sono stati utilizzati gli shapefile del sistema Corine Land Cover (CLC) dell'Istituto Italiano per la Protezione e la Ricerca Ambientale (ISPRA) (<http://www.sinanet.isprambiente.it/it>) relativi al 2018. I calcoli sono stati eseguiti utilizzando il software QGIS 3.28.5 (QGIS Development Team 2022. QGIS Geographic Information System. Open Source Geospatial Foundation Project. <http://qgis.osgeo.org>). I risultati sono riportati in Tabella 1.1.1 per l'intero bacino e in Tabella 2.1.1 per i principali tributari.

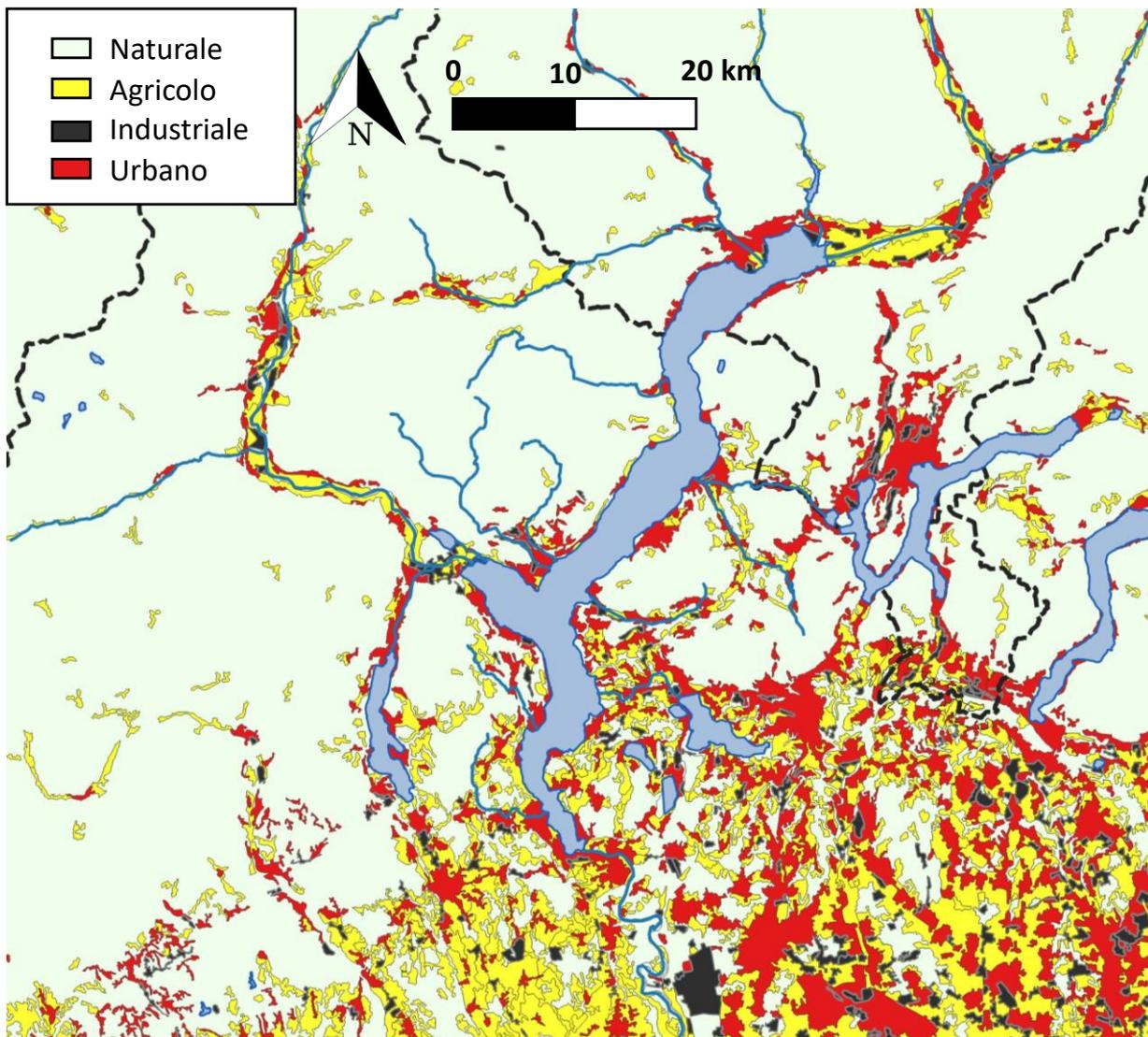


Fig. A1.1. Uso del suolo nel bacino del Lago Maggiore.

Bibliografia

- Baudo R., 1989. Metals in Lake Maggiore. *Memorie dell'Istituto Italiano di Idrobiologia*, 46:261-286.
- Guilizzoni P., Levine S.N., Manca M., Marchetto A., Lami A., Ambrosetti W., Brauer A., Gerli S., Carrara E.A., Rolla A., Guzzella L., Vignati D.A.L., 2012. Ecological effects of multiple stressors on a deep lake (Lago Maggiore, Italy) integrating neo and palaeolimnological approaches. *Journal of Limnology*, 71:1-22. <https://doi.org/10.4081/jlimnol.2012.e1>
- Guzzella L., Novati N., Casatta N., Roscioli C., Valsecchi L., Binelli A., Parolini M., Solcà N., Bettinetti B., 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*, 824:271-290. <https://doi.org/10.1007/s10750-017-3494-7>
- Marziali L., Rosignoli F., Drago A., Pascariello S., Valsecchi L., Rossaro B., Guzzella L., 2017. Toxicity risk assessment of mercury, DDT and arsenic legacy pollution in sediments: A triad approach under low concentration conditions. *Science of the Total Environment* 593-594:809-821. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.219>
- Marziali L., Guzzella L., Salerno F., Marchetto A., Valsecchi L., Tasselli S., Roscioli C., Schiavon A., 2021. Twenty-year sediment contamination trends in some tributaries of Lake Maggiore (Northern Italy): relation with anthropogenic factors. *Environmental Science and Pollution Research*, 28:38193-38208. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13388-6>
- Pfeifer H.R., Dorron M.H., Rey D., Schlegel C., Ateeia O., Dalla Piazza R., Dubois J.P., Mandia Y., 2000. Chapter 2 - Natural trace element input to the soil-sediment-water-plant system: examples of background and contaminated situations in Switzerland, Eastern France and Northern Italy. *Trace Metals in the Environment*, 4:33-86. [https://doi.org/10.1016/S0927-5215\(00\)80005-3](https://doi.org/10.1016/S0927-5215(00)80005-3)
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.01.009>
- Quensen J.F., Tiedje J.M., Jain M.K., Mueller S.A., 2001. Factors Controlling the Rate of DDE Dechlorination to DDMU in Palos Verdes Margin Sediments under Anaerobic Conditions. *Environ Sci Technol* 35:286-291. <https://doi.org/10.1021/es0012873>
- Vignati D.A.L., Guilizzoni P., 2011. Metalli nel Lago Maggiore: livelli naturali e antropici. *Acqua & Aria* 1:22-27.

ALLEGATO 2

Metodi analitici

A2.1. Analisi del Carbonio Organico nei sedimenti

Licia Guzzella, Claudio Roscioli, Stefano Tasselli, CNR-IRSA, Brugherio (MB)

I campioni sono stati liofilizzati mediante liofilizzatore Telstar LyoQuest (Telstar, Élancour, Francia). I campioni di sedimento sono stati setacciati mediante vibrosetaccio Fritsch (Fritsch GmbH, Idar-Oberstein, Germania) e la frazione passante al vaglio dei 63 µm è stata conservata per l'analisi. I campioni sono stati omogeneizzati utilizzando un vibromulino a sfere Retsch MM2000 (Retsch Technology GmbH, Haan, Germania).

Il contenuto di carbonio organico (CO) nei sedimenti liofilizzati e setacciati è stato determinato in aliquote di 1-0,5-0,2 g p.s. mediante retrotitolazione dopo ossidazione con bicromato di potassio in presenza di acido solforico, seguendo la procedura Walkley-Black (US-EPA, 2002). Le aliquote di sedimento sono state addizionate con 10 mL di soluzione 1 N di bicromato di potassio $K_2Cr_2O_7$ e 20 mL di acido solforico concentrato al 96%. La miscela è stata fatta riposare per 25 min e, trascorso il tempo, sono stati aggiunti 200 mL di acqua distillata per bloccare la reazione di ossidazione e 6 gocce dell'indicatore redox 1,10-fenantrolina (orto). Si è poi proceduto alla titolazione con una soluzione 0,5N di solfato ferroso ammonico $Fe(SO_4)_2(NH)_2 \cdot 6H_2O$ fino al viraggio di colorazione, annotandone gli mL consumati. La stessa procedura è stata svolta anche per due prove in bianco, una precedente e una successiva ai campioni, effettuate senza sedimento.

La percentuale di carbonio organico è stata calcolata con la formula:

$$C.org(\%) = (b - x) \times \frac{K_C}{b}$$

dove:

$C.org$ = Carbonio organico del campione di sedimento considerato espresso in %;

b = mL di solfato ferroso ammonico consumati nella prova in bianco;

x = mL di solfato ferroso ammonico consumati nella determinazione;

K_C = è una costante il cui valore cambia in base ai grammi di campione pesati e corrisponde a $K_C= 3,9$ per 1 g $K_C= 7,8$ per 0,5 g oppure $K_C= 19,5$ per 0,2 g.

Bibliografia

US-EPA, 2002. Methods for the determination of Total Organic Carbon (TOC) in soils and sediments. US Environmental Protection Agency. Ecological Risk Assessment Support Center, Office of Research and Development. NCEA-C-1282, EMASC-001, Washington, DC, USA, April 2002.

A2.2. Analisi di DDX, PCB, PCB-dl PBDE, HBCD e DBDPE nei sedimenti e negli organismi

Claudio Roscioli, Licia Guzzella, Stefano Tasselli, CNR-IRSA, Brugherio (MB)

L'analisi di DDX, PCB, PCB-dl, PBDE, HBCD e DBDPE è stata eseguita sui campioni liofilizzati. Sedimenti (setacciati al vaglio dei 63 µm) e organismi sono stati omogeneizzati utilizzando un vibromulino a sfere Retsch MM2000 (Retsch Technology GmbH, Haan, Germania). L'estrazione dei composti organici è stata eseguita mediante l'estrattore automatico Soxhlet BÜCHI E-800 (Flawill, Svizzera). Sono state pesate diverse aliquote di campione (0,5-1 g circa dei sedimenti, 1 g circa per i pesci, 0,3 g circa per il macrobenthos) estratte a caldo utilizzando come solvente di estrazione *n*-esano:acetone (3:1 v/v). Prima di ogni estrazione è

stato effettuato un lavaggio con solvente dello strumento e dei ditali di estrazione per eliminare eventuali contaminazioni. Il programma di estrazione prevede la ripetizione del ciclo di estrazione per 30 volte; al termine della fase estrattiva segue una fase di lavaggio di 15 minuti con lo stesso solvente e una prima fase di concentrazione del campione. Prima dell'estrazione sono state aggiunte ai campioni delle soluzioni di composti marcati a concentrazioni note delle sostanze di interesse, utilizzati come standard interni per la successiva fase di quantificazione. Gli standard interni sono stati: 10 ng (5 ng per 2,4'-DDD) di ognuno dei congeneri marcati [¹³C₁₂]2,4'-DDT, 4,4'-DDT, 2,4'-DDD, 4,4'-DDD, 2,4'-DDE, 4,4'-DDE (Cambridge Isotope Laboratories, Inc.), 5 ng della soluzione Mix P48-M-ES (Wellington Laboratories, Canada) contenente ognuno dei congeneri marcati [¹³C₁₂]PCB-28, 52, 101, 138, 153, 180, 0,32 ng della soluzione Mix P48-W-ES (Wellington Laboratories, Canada) contenente ognuno dei congeneri marcati [¹³C₁₂]PCB-77, 81, 105, 114, 118, 123, 126, 156, 157, 167, 169, 189 (solo per la fauna ittica) e 1 ng della soluzione mix MBDE-MXG (Wellington Laboratories, Canada) contenente i congeneri marcati tri-epta BDE [¹³C₁₂]BDE-28, 99, 153, 154, 183 e infine una soluzione contenente 50 ng di BB-209. L'estratto è stato poi concentrato ad 1 mL sotto flusso di N₂ alla temperatura controllata di 45°C tramite Multivap-10 (LabTech, Italia). I campioni di sedimento e macrobenthos sono stati purificati tramite passaggio attraverso una colonna cromatografica impaccata multistrato in vetro (ø= 2 cm, h=25 cm) preparata caricando, dal basso verso l'alto a strati alterni, circa 1 g di silice acida (silice al 30% p/p di acido solforico concentrato al 95-97%), 1 g di Florisil® (granulometria 0,150-0,250 mm, Merck, Germania) precedentemente attivato in muffola a 130°C per almeno 2 ore, 2 g di silice acida e 1 g di silice basica (silice al 34% di idrossido di sodio 0,1 mol L⁻¹). La colonna è stata condizionata con 10 mL di *n*-esano:diclorometano 1:1 v/v scartando l'eluato e, a seguito del caricamento del campione in testa alla colonna, è stata eseguita l'eluizione con 20 mL dello stesso solvente utilizzato per il lavaggio. Ad ogni eluato è stato addizionato circa 1 mL di isotano per poi ridurlo a volume di circa 250 µL sotto flusso di N₂ alla temperatura di 45°C tramite Multivap-10. I campioni sono stati poi trasferiti in vials da autocampionatore e conservati alla temperatura di -32°C fino al momento dell'analisi gascromatografica.

Per i campioni di fauna ittica, successivamente all'estrazione con solvente l'estratto è stato ridotto in flusso di azoto fino ad un volume di 5-6 mL. Successivamente è stato purificato mediante GPC (Gel Permeation Chromatography), con fase stazionaria il polimero Bio-Beads-X3 200-400 Mesh (LCTech GP 1122 Solvent Delivery System), fase mobile diclorometano e flusso di 5 mL m⁻¹ (0,4 MPa). L'eluato ottenuto è stato poi ridotto di volume (1 mL) in flusso di azoto e ulteriormente purificato su colonna a bassa pressione utilizzando due colonne; una multistrato in vetro (ø= 2 cm, h=25 cm) impaccata posizionando dal basso verso l'alto 2 g di silice acida (H₂SO₄ 30%), 1 g di silice basica (NaOH 0,1 M) e 1 g di Florisil® attivato, ed una seconda colonna, posizionata immediatamente sotto la prima, in polietilene SUPELCLEAN™ ENVI-Carb (Supelco) contenente una fase stazionaria costituita da carbone attivo. Entrambe le colonne sono state condizionate con 20 mL di *n*-esano; successivamente il campione è stato caricato in testa alla colonna di vetro, eluito con 25 mL di *n*-esano attraverso entrambe le colonne ed è stata raccolta la prima frazione di eluato. È stata poi rimossa la colonna in vetro ed è stata eluita la sola colonna ENVI-Carb con 15 mL di toluene e raccolta una seconda frazione. Nella prima frazione sono stati raccolti tutti i composti organobromurati, i DDX, i PCB non dioxin-like e i PCB dioxin like mono-orto sostituiti (PCB-105, 114, 118, 123, 156, 157, 167, 189); nella seconda frazione sono stati raccolti i PCB dioxin-like (coplanari) non-orto sostituiti (PCB-77, 81, 126, 169). Alla prima frazione sono stati addizionati 0,5 mL di toluene ed entrambe le frazioni sono state ridotte di volume tramite Multivap-10 sotto flusso di azoto ad una temperatura di 50°C, fino ad un volume di circa 100 µL per prima e circa 50 µL per seconda. Gli eluati sono stati trasferiti in vials da autocampionatore e conservati a -32°C fino al momento dell'analisi gascromatografica.

Per l'analisi dei composti organoclorurati è stato utilizzato un gascromatografo Trace 1310 (ThermoFisher Scientific, USA) con una colonna capillare Supelco SLB-5ms (60m × 0,25 mm × 0,25 µm Sigma-Aldrich, USA) accoppiato ad uno spettrometro di massa a triplo quadrupolo TSQ 8000 EVO (ThermoFisher Scientific, USA). Le analisi dei composti bromurati sono state invece effettuate mediante gascromatografo TraceGC 2000 (ThermoFisher Scientific, USA) con colonna capillare Restek RTX-1614 15 m × 0,25 mm × 0,10 µm (Restek, Bellafonte, USA) accoppiato ad uno spettrometro di massa Ion-Trap PolarisQ (ThermoFisher Scientific, USA).

Le condizioni cromatografiche utilizzate per le analisi sono riportate nel dettaglio nei seguenti articoli pubblicati:

- composti organoclorurati: Marziali et al. (2021)
- composti bromurati: Poma et al. (2014)

Per quanto riguarda l'incertezza estesa, i valori sono stati stimati dalle repliche ($n = 8$) dell'analisi dei materiali certificati (CRM) per il calcolo del *bias* (differenza tra il valore misurato e quello accettato) e le repliche di un campione di controllo per la stima della ripetibilità intra-laboratorio ($n = 4$). Come CRM sono stati utilizzati il Sigma-Aldrich CNS391 (Laramie, USA, lot. LRAC1441) – PAH, PCBs and pesticides on Sediment, il Resource Technology Corporation CNS329 (Laramie, USA, lot. LRAB0812) – PCBs and PBDEs on Fresh Water Sediment, il NIST 1946 – Lake Superior fish tissue e il NIST 2974a – Organics in Freeze-Dried Mussel Tissue (*Mytilus edulis*).

L'incertezza estesa (U), riportata in Tabella A2.2.1, è stata poi calcolata come segue:

$$u(bias) = \sqrt{bias^2 + \left(\frac{Sbias}{\sqrt{n}}\right)^2 + u(Cref)^2}$$

$$u_c = \sqrt{Sbias^2 + u(bias)^2}$$

$$U = 2 * u_c$$

dove:

$u(bias)$ = la componente incertezza per il *bias*;

bias = errore calcolato dal confronto dei valori misurati e dichiarati nel CRM;

Sbias = Deviazione standard relativa (RSD) delle repliche del campione di controllo;

n = Numero di repliche del campione di controllo ($n = 4$);

$u(Cref)$ = Deviazione standard relativa (RSD) dichiarata nel CRM;

u_c = Incertezza standard combinata (%);

U = Incertezza estesa (%);

Tabella A2.2.1. Valori di incertezza estesa U (%) per alcuni dei composti più rappresentativi.

Composto	Sedimenti	Fauna ittica	Macrobenthos
4,4'-DDE	30	27	40
4,4'-DDD	27	57	39
4,4'-DDT	31	36	-
PCB 101	24	17	-
PCB 153	27	14	-
BDE 47	51	31	-
BDE 209	35	-	-
PCB 126	-	38	-

Per quanto riguarda i limiti di rilevabilità (Tab. A2.2.2), una stima è stata effettuata dalla variabilità degli standard delle rette di taratura, considerando come LOD (Limit Of Detection) e come LOQ (Limit Of Quantification) le concentrazioni aventi rispettivamente RSD 33% e RSD 10%.

Tabella A2.2.1. Limiti di quantificazione (LOQ) e di rilevabilità (LOD) calcolati per i composti più rappresentativi.

Composto	RSD 10% (ng g ⁻¹ , LOQ)	RSD 33% (ng g ⁻¹ , LOD)
4,4'-DDE	0,35	0,045
4,4'-DDD	0,39	0,045
4,4'-DDT	0,58	0,070
PCB 101	0,16	0,032
PCB 153	0,89	0,018
BDE 47	0,36	0,101
BDE 209	3,93	1,4
PCB 126	0.0067	0.0014

Per quanto riguarda le analisi dei sedimenti riportate nel presente rapporto, la validazione del metodo analitico e il controllo qualità per i DDX e i PCB sono stati effettuati analizzando bianchi e aliquote di materiale certificato (CRM, “PAHs, PCB, and Pesticides in Fresh Water Sediment”, number CNS391-50G) ogni 6-8 campioni durante l’analisi. Per la validazione dei BDE invece si sono analizzate aliquote del materiale certificato CNS329 venduto da Sigma Aldrich. Tutti i valori ottenuti rientravano in concentrazioni pari a $\pm 30\%$ rispetto ai valori certificati. In tutti i grafici che rappresentano la contaminazione misurata nei fiumi è stata riportata la deviazione standard relativa riferita al materiale certificato.

Per quanto riguarda l’analisi dei pesci, la validazione del metodo analitico e il controllo qualità per DDX, PCB indicatori, PCB-dl e PBDE sono stati effettuati analizzando bianchi e aliquote del materiale certificato (NIST-1946), “Lake Superior Fish Tissue” analizzandone un’aliquota ogni 6 campioni insieme ad un bianco. Anche in questo caso i risultati ottenuti da IRSA rientrano nel range del $\pm 30\%$ rispetto al valore del materiale certificato.

Per le analisi dei macroinvertebrati bentonici, la validazione del metodo analitico e il controllo qualità sono stati effettuati analizzando bianchi e aliquote di materiale certificato NIST-2974a “Freeze-Dried Mussel Tissue” (specie *Mytilus edulis*) fornito dal National Institute of Standards and Technology (NIST, USA). I composti indagati sono stati: 4,4'-DDE e 4,4'-DDD. I valori ottenuti rientrano in concentrazioni pari a $\pm 30\%$ rispetto ai valori certificati.

Bibliografia

- Magnusson B., Näykki T., Hovind H., Krysell M., Sahlin E., 2017. Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories (NT TR 537 – Edition 4). Report #: NT TR 537, November 2017.
- Marziali L., Guzzella L., Salerno F., Marchetto A., Valsecchi V., Tasselli S., Roscioli C., Schiavon A., 2021. Twenty-year sediment contamination trends in some tributaries of Lake Maggiore (Northern Italy): relation with anthropogenic factors. *Environmental Science and Pollution Research*, 28:38193–38208. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13388-6>
- Poma G., Roscioli C., Guzzella L., 2014. PBDE, HBCD, and novel brominated flame retardant contamination in sediments from Lake Maggiore (Northern Italy). *Environmental Monitoring and Assessment* 186:7683–7692. <https://doi.org/10.1007/s10661-014-3959-3>

A2.3. Analisi di Fragranze sintetiche nei sedimenti

Stefano Tasselli, Licia Guzzella, CNR-IRSA, Brugherio (MB)

Per l'analisi delle fragranze tutti i campioni sono stati liofilizzati a basse temperature e vuoto spinto (-45 °C, 0,2 mBar) per almeno 48 ore mediante liofilizzatore Telstar LyoQuest (Telstar, Élancour, Francia). I campioni di sedimento sono stati setacciati mediante vibrosetaccio Fritsch (Fritsch GmbH, Idar-Oberstein, Germania) e la frazione passante al vaglio dei 63 µm è stata conservata per l'analisi. I sedimenti sono stati omogeneizzati utilizzando un vibromulino a sfere Retsch MM2000 (Retsch Technology GmbH, Haan, Germania). L'estrazione delle fragranze è stata eseguita mediante l'estrattore automatico Soxhlet BÜCHI E-800 (Flawill, Svizzera). Sono stati pesati 0,4 g di campione estratti a caldo utilizzando come solvente di estrazione *n*-esano:acetone (3:1 v/v). Prima di ogni estrazione è stato effettuato un lavaggio con solvente dello strumento e dei ditali di estrazione per eliminare eventuali contaminazioni. Il programma di estrazione prevede la ripetizione del ciclo di estrazione per 30 volte; al termine della fase estrattiva segue una fase di lavaggio di 15 minuti con lo stesso solvente e una prima fase di concentrazione del campione. Prima dell'estrazione sono state aggiunte ai campioni delle soluzioni di composti marcati a concentrazioni note delle sostanze di interesse, utilizzati come standard interni per la successiva fase di quantificazione. Le soluzioni di standard interni sono state: 25 ng di Tonalide-D3 e 25 ng di Galaxolidone-D6. L'estratto è stato poi concentrato a 250 µL sotto flusso di N₂ alla temperatura controllata di 30°C tramite Multivap-10 (LabTech, Italia). L'estratto è stato poi scambiato in acetone e ridotto nuovamente ad un volume finale di 1 mL. L'estratto è stato poi risospeso in 200 mL di acqua deionizzata e il campione è stato poi purificato, mediante estrazione su fase inversa, attraverso SPE-manuale utilizzando cartucce adsorbenti C₁₈ (J.T.Baker® BAKERBOND®, Avantor, Center Valley, PA, USA) preventivamente condizionate con 15 mL di metanolo e 15 mL di acqua deionizzata. A seguito del passaggio del campione, le cartucce sono state asciugate per 30 minuti a temperatura ambiente e sono state poi eluite con 5 mL di *n*-esano:diclorometano 1:3 v/v e 5 mL di *n*-esano:diclorometano 1:1 v/v. L'estratto è stato addizionato con 1 mL di toluene ed è stato infine concentrato a 500 µL sotto flusso di N₂ alla temperatura controllata di 30°C tramite Multivap-10. I campioni sono stati trasferiti in vials da autocampionatore e conservati a -32°C fino al momento dell'analisi gascromatografica.

Per l'analisi delle fragranze è stato utilizzato il gascromatografo Trace 1310 (ThermoFisher Scientific, USA) con una colonna capillare Supelco SLB-5ms (60m × 0,25 mm × 0,25 µm Sigma-Aldrich, USA) accoppiato ad uno spettrometro di massa a triplo quadrupolo TSQ 8000 EVO (ThermoFisher Scientific, USA). Le condizioni cromatografiche dettagliate sono riportate in Tasselli & Guzzella (2020).

Il limite di rilevabilità strumentale (LOD), calcolato assumendo come limite un rapporto segnale:rumore di 3:1 è 0,25 ng assoluti per ADBI e AHDI, 2,5 ng assoluti per AHTN e 1,25 ng assoluti per HHCB e HHCB-L. Considerando una quantità di campione pari a 0,4 g il limite di rilevabilità delle fragranze è 0,625 ng g⁻¹ per ADBI e AHDI, 6,25 ng g⁻¹ per AHTN e 3,125 ng g⁻¹ per HHCB e HHCB-L. Per quanto riguarda il limite di quantificazione (LOQ), anch'esso è stato calcolato sulla base del rapporto segnale:rumore assumendo come limite un rapporto 10:1. Esso è risultato essere pari a 0,83 ng assoluti per ADBI e AHDI, 8,33 ng assoluti per AHTN e 4,16 ng assoluti per HHCB e HHCB-L. Considerando sempre una quantità di campione di 0,4g il limite di quantificazione delle fragranze risulta essere 2,08 ng g⁻¹ per ADBI e AHDI, 20,83 ng g⁻¹ per AHTN e 10,41 ng g⁻¹ per HHCB e HHCB-L. La linearità strumentale è stata testata iniettando sei standard a concentrazioni progressive dei composti di interesse, coprendo un range compreso tra 0,625 ng g⁻¹ e 500 ng g⁻¹ per ADBI, AHDI e AHTN e tra 3,125 ng g⁻¹ e 2500 ng g⁻¹ per HHCB e HHCB-L ottenendo valori di R² >0,99. Data la non disponibilità di materiali certificati, precisione (intra-day e inter-day) e accuratezza sono state calcolate fortificando in triplicato aliquote di sedimento a differenti livelli di concentrazione in modo da coprire l'intero

range di concentrazione dei campioni analizzati. Si riportano i dati di validazione in Tabella A2.3.1. A causa dell'uso estensivo delle fragranze sintetiche, specifiche precauzioni sono state adottate per limitare la contaminazione del laboratorio. Il personale del laboratorio ha evitato di utilizzare prodotti contenenti profumazioni sintetiche durante le analisi e tutta la vetreria utilizzata è stata preventivamente lavata con acetone tecnico. Bianchi procedurali sono stati analizzati in ogni batch di estrazione e a tutti i campioni sono stati sottratti i rispettivi valori di concentrazione misurati nei campioni di bianco.

Tabella A2.3.1. Principali parametri di validazione per l'analisi delle fragranze nei campioni di sedimento.

Composto	Precisione intra-day (%RSD ^a) <i>n</i> =3			Precisione inter-day (%RSD) <i>n</i> =3	Accuratezza ^f (%Prove di recupero) <i>n</i> =3		
	[C ₁] ^b	[C ₂] ^c	[C ₃] ^d	[C ₄] ^e	[C ₁] ^b	[C ₂] ^c	[C ₃] ^d
ADBI	14	10	7	4	95	98	80
AHDI	9	5	9	3	82	90	86
AHTN	19	6	7	5	86	91	90
HHCb	39	3	8	4	86	91	95
HHCb-L	23	12	7	3	82	120	97

^a RSD – Deviazione standard relativa calcolata su analisi di tre repliche di un campione di sedimento fortificato;

^b [C₁] – livello di concentrazione basso: aggiunta di 50 ng g⁻¹ di HHCb e HHCb-L e 10 ng g⁻¹ di ADBI, AHDI e AHTN;

^c [C₂] – livello di concentrazione medio: aggiunta di 500 ng g⁻¹ di HHCb e HHCb-L e 100 ng g⁻¹ di ADBI, AHDI e AHTN;

^d [C₃] – livello di concentrazione alto: aggiunta di 5000 ng g⁻¹ di HHCb e HHCb-L e 1000 ng g⁻¹ di ADBI, AHDI e AHTN;

^e [C₄] – livello di concentrazione utilizzato per la valutazione della precisione inter-day: aggiunta di 250 ng g⁻¹ di HHCb e HHCb-L e 50 ng g⁻¹ di ADBI, AHDI e AHTN;

^f Accuratezza – percentuale media di recupero, analisi in triplicate di un campione di sedimento fortificato.

Bibliografia

Tasselli S., Guzzella L., 2020. Polycyclic musk fragrances (PMFs) in wastewater and activated sludge: analytical protocol and application to a real case study. *Environmental Science and Pollution Research*, 27:30977-30986. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06767-7>

A2.4. Analisi di composti perfluoroalchilici nei sedimenti

Licia Guzzella, Stefano Tasselli, *CNR-IRSA, Brugherio (MB)*

Laboratorio Eurolab SRL, San Giuseppe di Cassola, (VI)

Circa 1 g di sedimento liofilizzato è stato estratto con metanolo. L'estrazione è avvenuta con un breve step di ultrasuoni seguito da un più lungo step di vortex. Il campione successivamente è stato blandamente centrifugato per permettere di far precipitare la matrice sospesa. Infine, il campione è stato diluito in acqua per la lettura in strumentale. Lo strumento utilizzato per l'analisi è un UPLC Ultimate 3000 (Thermo Fisher) accoppiato con uno spettrometro di massa ad alta risoluzione Orbitrap Focus Exactive (Thermo Fisher). L'analisi è stata eseguita in Full Scan con data dependent acquisition (DDA mode). La parte cromatografica prevede l'uso di una colonna UPLC Raptor C18 50mm x 1.8µm x 2.1µm (Restek), con fase mobile A): H₂O 10mM ammonio formiato con 0.1% HCOOH e B): Metanolo 0.1% HCOOH. La fase di iniezione del campione è H₂O/MeOH 80:20 (v/v). Si utilizza una colonna di delay posta tra le fasi mobili e la valvola di iniezione per ritardare la fuoriuscita dei contaminanti

presenti nelle fasi mobili e linee strumentali: questa colonna è una C18 da 30 mm e con porosità di 5µm (Restek).

Il software per l'elaborazione dati utilizzato è il TraceFinder 3.1 EFS (Thermo Fisher). I limiti di quantificazione sono pari a 1 µg kg⁻¹ per PFOS, PFOA, PFBA e PFBS e a 10 µg kg⁻¹ per gli altri composti a catena breve.

A2.5. Determinazione della concentrazione lipidica

Licia Guzzella, Claudio Roscioli, Stefano Tasselli, CNR-IRSA, Brughiero (MB)

La frazione lipidica presente nei tessuti di macrobenthos e pesci analizzati, necessaria per la normalizzazione dei valori di contaminazione, è stata calcolata mediante determinazione gravimetrica. Sono stati estratti, con lo stesso metodo descritto nel paragrafo A2.2, circa 0,5 g di campione per ogni taxon di macrobenthos (pool annuale) e circa 1 g di campione per i pool di fauna ittica separati in stagioni. Gli estratti sono stati portati a secco direttamente nei bicchieri di raccolta del Soxhlet e sono stati portati a peso costante in stufa ad una temperatura di circa 70°C, rilevando il peso lordo ad intervalli costanti di 1 ora. Precedentemente era stato rilevato il peso dei bicchieri vuoti utilizzati, posti in stufa sempre a circa 70°C per eliminare completamente la componente acquosa e misurati ad intervalli di circa 30 min fino ad ottenere un peso costante, usato come tara.

La percentuale lipidica è stata ottenuta attraverso la formula:

$$\% \text{ lipidica (p.s.)} = 100 \times \frac{[Lordo - Tra]}{P}$$

dove:

% lipidica (p.s.) = Lipidi del campione considerato espressi in %;

Lordo = Peso in g del bicchiere contenente l'estratto essiccato;

Tara = Peso in g del bicchiere vuoto;

P = Peso in g del campione utilizzato per l'estrazione.

Nel caso di campioni di fauna ittica, la percentuale ottenuta è stata convertita in peso fresco moltiplicando il risultato ottenuto per la rispettiva frazione di secco.

I valori ricavati dalla determinazione della percentuale lipidica sono stati utilizzati per normalizzare, rispetto alla stessa, i dati ottenuti dalle analisi GC/MS dei contaminanti considerati nei rispettivi campioni di macrobenthos e pesci mediante la seguente formula:

$$C.c. = \frac{C}{\% \text{ lipidica} \times 0,01}$$

dove:

C.c. = Concentrazione di contaminante nel campione considerato normalizzata sulla percentuale lipidica (ng g⁻¹);

C = Concentrazione di contaminante nel campione considerato (ng g⁻¹ p.s. per il macrobenthos, ng g⁻¹ p.f. per i pesci);

% lipidica = Percentuale lipidica del campione biologico considerato.

A2.6. Analisi del mercurio totale

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

Per l'analisi del mercurio totale, tutti i campioni sono stati liofilizzati mediante liofilizzatore Telstar LyoQuest (Telstar, Élançour, Francia). I campioni di sedimento sono stati setacciati mediante vibrosetaccio Fritsch (Fritsch GmbH, Idar-Oberstein, Germania) e la frazione passante al vaglio dei 63 µm è stata conservata per l'analisi. Sedimenti e organismi sono stati omogeneizzati utilizzando un vibromulino a sfere Retsch MM2000 (Retsch Technology GmbH,

Haan, Germania). L'analisi è stata condotta utilizzando un analizzatore diretto DMA-80 (Direct Mercury Analyzer, FKV srl, Bergamo) secondo il protocollo US-EPA n. 7473 (US-EPA, 1998), basato sulla decomposizione termica a 750 °C, la formazione di amalgama e la lettura in spettrometria di assorbimento atomico.

I tempi degli step di essiccamento, decomposizione termica e attesa sono impostati, a seconda del tipo di matrice da analizzare, come riportato in Tabella A2.6.1.

Tab. A2.6.1. Durata (secondi) dei vari step analitici e del peso di campione utilizzato per l'analisi del mercurio totale per i differenti tipi di matrice. "Clean" indica l'analisi della navicella portacampioni vuota e viene considerato come un bianco.

Tipo di campione	Durata dello step analitico (s)			Peso (g)
	Essiccamento	Decomposizione termica	Attesa	
Clean	60	120	60	-
Sedimento	60	240	60	0,1 -0,15
Campioni biologici	60	240	60	0,03-0,05

Il limite di rilevabilità dello strumento (IDL) è pari a 0,001 ng assoluti di mercurio e il range di lavoro è compreso tra 0,001 e 1500 ng Hg, suddiviso su tre range distinti. Il limite di rilevabilità del metodo (LOD), calcolato secondo la definizione IUPAC come tre volte la deviazione standard del bianco e considerando una massa campione (sedimento o campioni biologici) di 25 mg, è di 0,001 mg kg⁻¹. Il limite di quantificazione (LOQ), calcolato come dieci volte la deviazione standard del bianco ("clean", Tab. A2.6.1) e considerando un campione di 25 mg, è pari a 0,009 mg kg⁻¹.

Considerando le analisi ripetute di dodici materiali certificati di sedimenti e matrici biologiche con valori certificati compresi tra 0,1 e 8,62 mg kg⁻¹, derivanti da carte di controllo comprendenti dati dal 2020 ad oggi, la concentrazione corrispondente ad un coefficiente di variazione del 33%, calcolata secondo l'approccio indicato in ISO/TS 13530:2009 (ISO, 2009), è 0,001 mg kg⁻¹, mentre quella corrispondente ad un coefficiente di variazione pari al 10% è 0,015 mg kg⁻¹.

L'incertezza estesa di misura, calcolata con un livello di confidenza del 95% in base all'analisi di quattro materiali certificati e considerando un fattore di copertura $k = 2$, è del 13% (Magnusson et al., 2017).

Le analisi dei campioni vengono condotte in triplo e sono considerate accettabili se il coefficiente di variazione, calcolato come il rapporto fra deviazione standard e media *100, è inferiore al 5%.

La precisione delle analisi viene valutata mediante analisi di materiali certificati. In particolare:

- per i sedimenti: l'analisi del materiale certificato materiale BCR-320R *Channel Sediment* dell'*Institute for Reference Materials and Measurements* (IRMM, Joint Research Center, European Commission) ha dato un recupero medio del 94% (n=5);

- per gli invertebrati (molluschi, zooplancton e macrobenthos): il materiale certificato BCR-CRM278R *Mussel tissue* dell'*Institute for Reference Materials and Measurements* (Joint Research Center, European Commission) ha dato un recupero medio del 98% (n=4);

- per i pesci: il materiale certificato DORM-4 *Fish protein* del *National Research Council of Canada* (Ottawa, Ontario, Canada) ha dato un recupero medio del 98% (n= 3).

Bibliografia

- International Organization for Standardization (ISO), 2009. ISO/TS 13530:2009. Water quality - Guidance on analytical quality control for chemical and physicochemical water analysis. ISO/TC 147/SC 2 Physical, chemical and biochemical methods.
- Magnusson B., Näykki T., Hovind H., Krysell M., Sahlin E., 2017. Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories (NT TR 537 – Edition 4). Report #: NT TR 537, November 2017.
- U.S. Environmental Protection Agency (US-EPA), 1998. Method 7473 - Mercury in solids and solutions by thermal decomposition, amalgamation, and atomic absorption spectrophotometry. Revision 0. US Environmental Protection Agency, Washington, DC.

A2.7. Determinazione quali-quantitativa dei composti organici di sintesi nei tessuti dei bivalvi e pesci prelevati nei tributari

Dopo aver scongelato sia gli esemplari di bivalvi, prelevati nel lago, che i filetti delle due specie ittiche campionate nei 4 tributari, si è proceduto al prelievo dei tessuti molli, mediante eliminazione della conchiglia, per i primi, mentre per le due specie ittiche abbiamo porzionato i filetti per ottenere un'aliquota di circa 5 g per ogni individuo, per un peso totale di circa 30 g per ogni sito di campionamento. I campioni sono stati raggruppati in pool in base alla specie e al sito di campionamento e posti all'interno di vaschette di alluminio, precedentemente tarate, che sono stati successivamente sottoposti al processo di liofilizzazione per 48 ore, utilizzando un liofilizzatore EDWARD Pirani 1001.

I campioni, dopo la liofilizzazione, sono stati immediatamente pesati per ottenere il peso secco, e polverizzati mediante l'uso di un omogeneizzatore di tessuti. Le polveri ottenute sono state poste in contenitori di vetro ambrati, precedentemente lavati con acetone e *n*-esano. I contenitori sono stati conservati all'interno di essiccatori contenenti gel di silice, per evitare la reidratazione dei campioni fino allo svolgimento del successivo processo di estrazione lipidica, che è stato svolto mediante l'utilizzo di un estrattore Soxhlet. Per ogni campione sono stati pesati circa 1,5 g di liofilizzato in ditali di cellulosa 10 x 25 mm precedentemente lavati con acetone, asciugati in stufa e siglati a matita.

A ogni ditale è stato aggiunto uno standard interno a concentrazione nota (10 µl di p,p'-DDE-D8 a concentrazione 500 µg/L) per la valutazione dell'efficienza di estrazione. Per ogni batteria di estrazione di tre campioni è stato effettuato un "bianco" di controllo, cui è stato aggiunto lo standard interno, nella stessa quantità degli altri campioni. Per ogni estrazione (12 h) è stato usato come solvente una soluzione costituita da 50 mL di acetone e 50 mL di *n*-esano.

L'estratto lipidico ottenuto è stato successivamente portato a un volume di 2-3 mL tramite un evaporatore rotante (Rotavapor) IKA-LABORTECHNIK, e successivamente è stato trasferito in un vial di vetro, precedentemente pesato, effettuando lavaggi successivi del pallone con *n*-esano. A questo punto si è proceduto alla determinazione della frazione lipidica mediante un metodo gravimetrico, utilizzando un sistema di evaporazione a flusso di azoto per circa 90 minuti a campione. I vials sono stati successivamente pesati e sottoposti nuovamente al flusso di azoto per altri 15-20 minuti. Successivamente il campione è stato pesato nuovamente, per verificare che il processo di evaporazione fosse effettivamente terminato. Il procedimento è continuato fino al raggiungimento di un peso costante, che è stato sottratto alla tara del vial.

La componente lipidica è stata, quindi, solubilizzata in *n*-esano all'interno dei vial e trasferita in un pallone di vetro. Questo processo è stato svolto in 6 passaggi con 0,5 mL di *n*-esano per volta (per un totale di 3 mL). Successivamente, sono stati aggiunti 6 mL di acido solforico al 95-97%, mantenendo i palloni a riposo per 16 h, in modo da permettere la completa carbonificazione della componente organica. Si è proceduto, quindi, al prelievo del surnatante tramite pipetta Pasteur trasferendolo in un pallone di vetro pulito. A questo punto, tramite

Rotavapor, si è ridotto l'eccesso di *n*-esano nel campione, che successivamente è stato portato a 1 mL con flusso di azoto in un vial tarato.

La fase successiva è stata la purificazione del campione, realizzata tramite cromatografia su colonna solido/liquido. Per la fase stazionaria sono stati utilizzati Florisil (silicio biossido e magnesio monossido con rapporto di circa 85:15) e gel di silice, preventivamente attivati in muffola a 650 °C *overnight* e successivamente lasciati a 100 °C la notte prima di ogni preparazione della colonna cromatografica. Per la cromatografia su colonna sono stati pesati in contenitori distinti 10 g sia di Florisil che di silice disattivata attraverso l'aggiunta di 0,5 mL di acqua distillata. In ogni colonna sono stati inseriti prima i 10 g di gel di silice e successivamente i 10 g di Florisil, creando così la fase stazionaria solida. La fase mobile liquida è, invece, costituita da tre soluzioni diverse, lasciate fluire in successione lungo la colonna. La prima soluzione è la soluzione di lavaggio della colonna, composta da 40 mL di *n*-esano, 5 mL di acetone e 5 mL di diclorometano. Questa soluzione è stata lasciata scorrere, eliminandola poi in uscita dalla colonna. Successivamente è stato aggiunto in testa alla colonna il campione presente nel vial, effettuando un lavaggio con poche gocce di *n*-esano per recuperare il materiale adesivo alle pareti. A questo punto, è stata aggiunta la seconda fase mobile, composta da 50 mL di *n*-esano. I primi 20 mL in uscita di questa soluzione sono stati scartati, in quanto residuo della soluzione di lavaggio. Dopo aver arrestato il flusso, la restante soluzione è stata raccolta in un pallone di vetro ambrato con un flusso pari a una goccia ogni tre secondi. Infine, è stata aggiunta l'ultima fase mobile, composta da 25 mL di *n*-esano e 25 mL di diclorometano e l'intero eluato è stato raccolto nello stesso pallone ambrato con la stessa velocità di flusso. A questo punto la colonna è stata fatta proseguire fino ad arrivare a secco. Infine, è stata usata una pro-pipetta per creare un flusso d'aria all'interno della colonna, che ha facilitato la fuoriuscita degli ultimi residui di solvente.

Al campione ottenuto è stato aggiunto 1 mL di isottano ed è stato portato a volume (2-3 mL) con Rotavapor. Successivamente, tramite flusso d'azoto, il campione è stato portato a 1 mL all'interno di un vial tarato, effettuando lavaggi successivi del pallone con *n*-esano. Ogni campione è stato, infine, trasferito in un vial da autocampionatore, siglato e sigillato, mantenuto in congelatore a -20 °C fino al momento delle analisi gascromatografiche.

Lo strumento utilizzato per la nostra analisi è stato il gas-cromatografo TRACE GC ULTRA della Thermo Fisher Scientific dotato di autocampionatore AS 2000. È stato utilizzato elio come gas di trasporto e un sistema d'iniezione split/splitless. I campioni sono stati analizzati mediante lo spettrometro ION-TRAP POLARIS-Q (Thermo Fisher Scientific), accoppiato al software XCALIBUR 1.3 (Thermo Fisher Scientific). Le condizioni complessive in cui sono state svolti i processi di gas-cromatografia e spettrometria di massa sono presentate in Tabella A2.7.1.

Tabella A2.7.1. Condizioni operative mantenute per i processi di gas-cromatografia e spettrometria di massa

Colonna capillare	RTX-5MS (Restek Corporation) 30 M, 0,25 mm Id, 0,25 mm df
Gas di trasporto	He, 1,2 mL/min a flusso costante, 143 KPa a 70 °C
Tipo di iniettore	PTV (Programmable Temperature Vaporized)
Modalità di iniezione	PTV Splitless, 230 KPa Tin 70 °C, 10 °C/min fino a 250 °C
Tecnica di analisi	EI MS/MS, SIM (IPA)
Temp. Transfer line	280 °C PBDE e IPA, 270 °C DDX e PCB
Energia degli ioni	70 eV
Moltiplicatore	1675 V
Agc target	50
Temp. Sorgente	260 °C PBDE e IPA, 250 °C DDX e PCB
Damping gas	He, 1 mL/min

Per quantificare le concentrazioni degli analiti presenti all'interno dei campioni, sono state create delle rette di taratura tramite l'iniezione di standard dei diversi composti a concentrazioni note di 10 µg L⁻¹, 25 µg L⁻¹, 50 µg L⁻¹ e 100 µg L⁻¹. L'analisi è stata eseguita in doppio per ogni campione in modo da confermare la riproducibilità dei risultati.

Il limite di rilevabilità del metodo (LOD) è stato calcolato secondo la definizione IUPAC come tre volte la deviazione standard del bianco, mentre il limite di quantificazione (LOQ) è stato calcolato come dieci volte la deviazione standard del bianco:

- 0,05 ng g⁻¹ p.s. (LOD) e 0,35 ng g⁻¹ p.s (LOQ) per il p,p'-DDT e relativi composti omologhi;

- 0,15 ng g⁻¹ p.s. (LOD) e 0,35 ng g⁻¹ p.s. (LOQ) per i congeneri di PCB e i PBDE;

- 0,1 ng g⁻¹ p.s. (LOD) e 0,25 ng g⁻¹ p.s. (LOQ) per gli IPA.

L'incertezza estesa di misura, calcolata con un livello di confidenza del 95% in base all'analisi di 5 repliche del materiale certificato NIST e considerando un fattore di copertura k=2 (Magnusson et al., 2017), è del 31% per il p,p'-DDE, del 21% per il p,p'-DDD e del 49% per il p,p'-DDT.

Per le analisi dei molluschi riportate nel presente rapporto, al fine di valutare l'accuratezza del metodo analitico, è stato utilizzato lo Standard Reference Material 1947 (Lake Michigan Fish Tissue) del *National Institute of Standards & Technology (NIST)*. A tal proposito, sono stati paragonati i livelli analitici ottenuti con quelli forniti dal produttore, ottenendo una differenza inferiore a ± 30% per tutti gli analiti rispetto ai valori certificati.

Per le analisi dei pesci, l'accuratezza del metodo analitico è stata verificata utilizzando lo Standard Reference Material 1947 (Lake Michigan Fish Tissue) del *National Institute of Standards & Technology (NIST)*, per il quale si sono ottenute differenze inferiori a ± 30% per tutti gli analiti, rispetto ai valori certificati.

L'analisi dei campioni è stata intervallata dall'analisi di campioni di bianco (uno ogni quattro campioni). Sia nei campioni sia nei bianchi è stato iniettato, prima dell'estrazione lipidica, uno standard interno deuterato a concentrazione nota, il DDE D8 (p,p'-DDE D8); tutti i campioni hanno mostrato un recupero superiore all'80%.

Bibliografia

Magnusson B., Näykki T., Hovind H., Krysell M., Sahlin E., 2017. Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories (NT TR 537 – Edition 4). Report #: NT TR 537, November 2017.

A2.8. Analisi DDT e PCB nello zooplancton

Roberta Bettinetti, Carlo Dossi, Ginevra Boldrocchi, Rossella Perna, Benedetta Villa, *Università dell'Insubria (CO-VA)*

Ad ogni campionamento una parte del campione è stata filtrata su filtri in microfibra di vetro con pori di 1,2 µm (GF/C, diametro 4,7 cm), congelata a -20 °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). 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, con adeguata retta di calibrazione.

I PCB bifenilici policlorurati e i metaboliti del DDT sono stati analizzati in due laboratori di ricerca dell'Università dell'Insubria di Como e di Varese. Le analisi sia dei PCB che dei DDT sono state effettuate in un'unica cromatografia mediante gascromatografia ad alta risoluzione (CE Instrument GC8000 e Fisons HRGC Mega2 Series) dotata di due rivelatori a cattura elettronica (ECD), utilizzando una colonna capillare ad alta risoluzione a film sottile (WCOT CP-Sil 8 CB Chrompack 50m x 0.23mm). L'introduzione del campione è stata eseguita attraverso un iniettore freddo su colonna mantenuto a temperatura ambiente, al fine di evitare qualsiasi possibile degradazione termica degli analiti. L'elio viene utilizzato come gas di trasporto a 1 ml/min. Il programma termico del forno è il seguente: iniziare a 60°C, 20°C/min rampa a 190, 1,5°C/min rampa a 250°C e una rampa finale 3°C/min a 270°C per 10 min. La temperatura del rivelatore è di 330 °C e il flusso di reintegro dell'azoto viene regolato a 25 ml/min. I parametri cromatografici sono stati scelti e ottimizzati in modo da avere una buona risoluzione di tutti gli analiti. Le concentrazioni sono calcolate dalle aree di picco mediante regressione di calibrazione multilivello esterna nell'intervallo lineare della risposta del rivelatore. Gli standard aggiunti prima dell'estrazione sono usati come surrogati di recupero, ma le concentrazioni non vengono corrette per il recupero.

Le procedure generali interne QA/QC includono campi grezzi di routine e spazi vuoti giornalieri di laboratorio per garantire la pulizia di tutte le procedure analitiche. Le concentrazioni di congeneri e metaboliti del DDT analizzati nei campioni bianchi erano inferiori al limite di rilevabilità ($LOD = 3 * sd$ di bianco) e quindi i risultati non sono stati corretti per alcun valore bianco. In realtà, i valori di LOD sono estremamente bassi, come risultato dell'utilizzo di aree integrate per minimizzare il rumore nell'analisi cromatografica; pertanto, un valore ragionevole per i limiti di quantificazione (LOQ), che è spesso calcolato come $3,3 * LOD$, è stato stimato dallo standard più basso come $0,1 \text{ ng g}^{-1}$ peso secco.

Le calibrazioni vengono eseguite di routine all'inizio e alla fine di ogni lotto di campioni (tipicamente 4-10 campioni) per controllare la sensibilità del metodo (come pendenza della curva di calibrazione) e la risoluzione cromatografica dei picchi.

È stata effettuata la replicazione dei campioni per una determinazione di precisione. Si riscontra una precisione a lungo termine e una riproducibilità entro il 10%.

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

L'accuratezza delle analisi riportate nel presente rapporto è stata verificata mediante materiale certificato SRM 2977 NIST – *Mussels tissue, organic contaminants and trace elements*); dal momento che non esiste un materiale certificato per lo zooplancton è stato utilizzato quello per i molluschi (Tiano et al., 2014) e il recupero ottenuto è del 90% (sd 115%).

Bibliografia

Tiano M., Tronczynski J., Harmelin V. M., Tixier C., Carlotti F., 2014. PCB concentrations in plankton size classes, a temporal study in Marseille Bay, Western Mediterranean Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 89:331-339. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.09.040>

A2.9. Determinazione della densità di popolazione e della biomassa dello zooplancton e analisi degli isotopi stabili (SIA) di carbonio e azoto (^{13}C e ^{15}N)

Roberta Piscia, Monica Beltrami, Marina Manca, CNR-IRSA, Verbania (VB)

Ad ogni campionamento, un terzo circa del volume totale del campione raccolto è stato fissato in alcool per la classificazione tassonomica e la determinazione della biomassa. I conteggi sono stati effettuati con un microscopio Zeiss a 63X ingrandimenti, contando almeno il 10% del campione totale in modo da avere un errore associato alla stima della densità di popolazione inferiore al 20%. L'identificazione morfologica dei taxa è stata effettuata secondo le indicazioni riportate in opportune chiavi dicotomiche (Kiefer, 1968; Kiefer, 1978; Einsle, 1993, per i copepodi adulti e Margaritora, 1983, per i cladoceri). La determinazione della biomassa è stata effettuata applicando equazioni di regressione lineare lunghezza/peso (Downing e Rigler, 1984)

L'analisi degli isotopi stabili (SIA, Stable Isotope Analysis) è stata eseguita in doppio sui pool delle due frazioni dimensionali ($\geq 450 \mu\text{m}$ e $\geq 850 \mu\text{m}$; circa 1 mg di peso secco). I campioni sono stati sigillati in capsule di stagno $5 \times 9 \text{ mm}$ e inviati al laboratorio Ján Veizer Stable Isotope Laboratory presso l'Università di Ottawa per l'analisi. I campioni e gli standard sono stati analizzati con un analizzatore elementare interfacciato con uno spettrometro di massa a rapporto isotopico (IRMS), come di seguito descritto. Il campione/standard viene combusto a circa $1800 \text{ }^\circ\text{C}$ (combustione Dumas) e i prodotti gassosi risultanti sono trasportati dal gas *carrier* (elio) attraverso colonne ossidanti/riducenti ottimizzate per l'anidride carbonica (CO_2) e l'azoto gassoso (N_2). I gas vengono poi separati con una colonna di adsorbimento "*purge and trap*" e inviati all'IRMS. Gli standard interni del laboratorio utilizzati sono ($\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{13}\text{C}$ in ‰): C-51 Nicotinamide (0,07–22,95), C-52 miscela di solfato di ammonio + saccarosio (16,58, –11,94), C-54 caffeina (–16,61, –34,46), standard cieco C-55: acido glutammico (–3,98–28,53). I dati sono riportati nella notazione Delta (δ), le unità sono per mille (‰) e definite come $\delta_x = ((R_x - R_{\text{std}})/R_{\text{std}}) \times 1000$, dove R è il rapporto tra l'abbondanza dell'isotopo pesante e quello leggero, x è il campione e std è lo standard. Tutti i valori di $\delta^{15}\text{N}$ sono riportati come ‰ vs l'Aria, normalizzati rispetto agli standard interni e calibrati secondo gli standard internazionali IAEA-N1 (+0,4‰), IAEA-N2 (+20,3‰), USGS-40 (–4,52‰) e USGS-41 (47,57‰). Tutti i $\delta^{13}\text{C}$ sono riportati come ‰ vs V-PDB, normalizzati rispetto agli standard interni e calibrati secondo gli standard internazionali IAEA-CH-6 (–10,4 ‰), NBS-22 (–29,91 ‰), USGS-40 (–26,24 ‰) e USGS -41 (37,76‰). Le scale PDB e V-PDB sono identiche e intercambiabili. La precisione analitica si basa su uno standard interno (C-55) che non viene utilizzato per la calibrazione ed è generalmente migliore di 0,2‰ (per maggiori informazioni consultare il sito Web Ján Veizer Stable Isotope Laboratory, www2.uottawa.ca/researchinnovation/isotope).

Bibliografia

- Downing A., Rigler F.H. (Eds.), 1984. A manual on methods for the assessment of secondary productivity in fresh waters. IBP Handbook Number 17. Blackwell, Oxford, England, 551pp.
- Einsle U., 1993. Crustacea: Copepoda: Calanoida und Cyclopoida. In: Schwoerbel J., Zwick J., Zwick P. (Eds), Süßwasserfauna von Mitteleuropa. Vol. 8/4- 1, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, Jena, New York: 209 pp.
- Kiefer F., 1968. Versuch einer Revision der Gattung Eudiaptomus Kiefer (Copepoda Calanoida). Memorie dell'Istituto Italiano di Idrobiologia, 24:9-160.
- Kiefer F., 1978. Das Zooplankton der Binnengewässer. Freilebende Copepoda. Die Binnengewässer 26:1-343.
- Margaritora F., 1983. Guide per il riconoscimento delle specie animali delle acque interne italiane. Cladoceri (Crustacea: Cladocera). Consiglio Nazionale Delle Ricerche (CNR), Roma, 168 pp.

A2.10. Analisi dei parametri biometrici dei pesci e preparativa

Stefano Brignone, Mattia Iaia, Vanessa De Santis, Pietro Volta, CNR-IRSA, Verbania (VB)

Di ogni pesce catturato è stata misurata la lunghezza totale (dal vertice del muso al vertice dei lobi riuniti della pinna caudale) e il peso totale. Il sesso è stato determinato mediante eviscerazione. Inoltre, sono state prelevate almeno 5 scaglie per la determinazione dell'età; le scaglie sono state posizionate tra due vetrini portaoggetto e successivamente analizzate utilizzando un visore a basso ingrandimento (Fig. A2.10.1a). 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 (Fig. A2.10.1.b), unico carattere meristico che permette, unito ai dati di accrescimento ed età, di discriminare, le due forme. A parità di età, il coregone lavarello ha infatti una lunghezza significativamente maggiore rispetto alla bondella e un numero medio di branchiospine minore.

Ad ogni esemplare è stato prelevato il filetto (pelle esclusa) nella regione caudale (tra la pinna anale e la pinna caudale) da entrambi i lati del corpo. I filetti sono stati omogeneizzati (Ultra-Turrax, Janke & Kunkel, Germania) e l'omogeneizzato è stato posto in recipienti di vetro e sottoposto a liofilizzazione. Prima delle successive analisi chimiche, i diversi filetti sono stati uniti in pool rappresentativi di una specie e di una specifica classe di taglia.



Fig. A2.10.1. Scaglia (a) e primo arco branchiale (b) di coregone lavarello. I numeri sulla scaglia evidenziano il numero di stagioni di accrescimento. Sull'arco branchiale sono ben visibile le branchiospine.

A2.11. Determinazione tassonomica dei macroinvertebrati bentonici

Laura Marziali, CNR-IRSA, Brugherio (MB)

Per il campionamento dei macroinvertebrati bentonici del Toce è stato impiegato un metodo di tipo qualitativo finalizzato ad ottenere biomassa sufficiente per l'analisi del bioaccumulo. I prelievi sono stati effettuati mediante retini immanicati. Gli organismi sono stati smistati nei principali taxa direttamente in campo e lasciati spurgare per 6 ore in acqua di fiume, prima del congelamento a -20°C in freezer da campo. I pool di organismi, liofilizzati ed omogeneizzati, sono stati sottoposti ad analisi chimica.

Alcuni esemplari di ogni taxon sono stati conservati in alcool 70% e utilizzati per una identificazione tassonomica più precisa allo stereomicroscopio utilizzando chiavi dicotomiche (Belfiore, 1983; Rivosecchi, 1984; Campaioli, 1994, 1999). Il numero di individui raccolti per taxon varia da un minimo di 5 per i Ditteri fino a oltre 200 individui per gli Efemerotteri *Baetis*, a seconda dalla dimensione e dall'abbondanza degli organismi. Generalmente, il campione totale per ogni taxon consta di una biomassa di almeno 0,3 g p.s..

Vengono riportate la determinazione tassonomica di dettaglio e alcune caratteristiche ecologiche dei quattro taxa analizzati (Tab. A2.11.1).

Tab. A2.11.1. Taxa di macroinvertebrati del Toce analizzati per il bioaccumulo: identificazione tassonomica, abitudini trofiche principali e, tra paternesi, secondarie e tipo di contatto con il sedimento secondo il database freshwaterecology.info (Schmidt-Kloiber e Hering, 2015). Le abitudini trofiche dei Ditteri sono state derivate da Rivosecchi (1984).

Ordine	Famiglia	Genere/specie	Abitudini trofiche	Contatto con il sedimento
Ephemeroptera	Baetidae	<i>Baetis rhodani</i> + <i>Baetis alpinus/lutheri</i> gr.	raschiatori/collettori	natanti sul substrato
Ephemeroptera	Heptageniidae	<i>Ecdyonurus venosus</i>	raschiatori/collettori/onnivori ^a	adesi al substrato
	Limoniidae	<i>Hexatoma</i> sp.	predatori (triturator)	
Diptera	Tipulidae	<i>Tipula lateralis</i>	collettori (triturator)	endobentonici
	Tabanidae	<i>Chrysops</i> sp. + <i>Haematopota</i> sp.	predatori (collettori)	
Amphipoda	Gammaridae	<i>Echinogammarus</i> sp.	triturator	natanti sul substrato
Trichoptera	Rhyacophilidae	<i>Rhyacophila</i> sp.	predatori	strisciano e nuotano sul substrato

^a secondo Riva-Murray et al. (2011), gli Heptageniidae mostrano una tendenza verso una dieta onnivora

Bibliografia

- Belfiore C., 1983. Efemerotteri (Ephemeroptera). Guide per il riconoscimento delle specie animali delle acque interne italiane, volume 24, Consiglio Nazionale Delle Ricerche (CNR), Roma.
- Campaioli S., Ghetti P.F., Minelli A., Ruffo S., 1994. Manuale per il riconoscimento dei macroinvertebrati delle acque dolci italiane, volume 1, Provincia Autonoma di Trento, Trento.
- Campaioli S., Ghetti P.F., Minelli A., Ruffo S., 1999. Manuale per il riconoscimento dei macroinvertebrati delle acque dolci italiane, volume 2, Provincia Autonoma di Trento, Trento.
- Rivosecchi L., 1984. Ditteri (Diptera). Guide per il riconoscimento delle specie animali delle acque interne italiane, volume 28, Consiglio Nazionale Delle Ricerche (CNR), Roma.
- 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. <https://doi.org/10.1007/s10646-011-0719-9>
- Schmidt-Kloiber A., Hering D., 2015. www.freshwaterecology.info—an online tool that unifies standardises and codifies more than 20000 European freshwater organisms and their ecological preferences. *Ecological Indicators*, 53:271-282. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2015.02.007>
- Disponibile online: <https://www.freshwaterecology.info/>

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 e il mercurio) si accumulano all'interno di un organismo in concentrazioni superiori rispetto a quelle presenti nell'ambiente circostante.
- Biomagnificazione:** processo attraverso cui sostanze tossiche (per esempio il DDT e il mercurio) 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. Presente con gli isomeri 4,4'-DDD (equivalente a p,p'-DDD), oppure 2,4'-DDD (equivalente a o,p'-DDD).
- DDE (diclorodifenildicloroetilene):** della famiglia degli organoclorurati. Prodotto di degradazione del DDT con proprietà chimico-fisiche simili. Presente con gli isomeri 4,4'-DDE (equivalente a p,p'-DDE), oppure 2,4'-DDE (equivalente a o,p'-DDE).
- DDT (diclorodifeniltricloroetano):** della famiglia degli organoclorurati. E' una sostanza incolore altamente idrofobica usata come potente antiparassitario. Presente con gli isomeri 4,4'-DDT (equivalente a p,p'-DDT), oppure 2,4'-DDT (equivalente a o,p'-DDT).
- 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 corpi idrici italiani con caratteristiche adatte alla sua sopravvivenza.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Metilmercurio (MeHg^+): è l'abbreviazione con la quale si indica il catione monometilmercurio (CH_3Hg^+). Il metilmercurio si forma a partire dal mercurio inorganico per azione di organismi anaerobici che vivono in ecosistemi acquatici. Il MeHg^+ mostra grande affinità

per la proteina cisteina, motivo per cui ha la capacità di bioaccumulare e biomagnificare nelle catene trofiche. Ad ogni passaggio di livello della catena alimentare, la concentrazione del metilmercurio negli organismi cresce, e la sua concentrazione nei predatori in cima alla catena alimentare può essere di svariati ordini di grandezza maggiore rispetto a quella nell'acqua, determinando effetti tossici chiamati di avvelenamento secondario.

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

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

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

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

PCB (policlorobifenili): della famiglia degli organoclorurati. Classe di composti organici (= congeneri) considerati inquinanti e persistenti dalla tossicità paragonabile a quella della diossina. I PCB venivano utilizzati in passato nella sintesi di antiparassitari, erbicidi, preservanti del legno, vernici, solventi, disinfettanti, come plastificanti nella produzione di adesivi e come fluidi dielettrici nei condensatori e nei trasformatori elettrici, ed ancora oggi utilizzati per alcuni processi industriali. I policlorodifenili costituiscono una famiglia di 209 congeneri diversi che possono essere suddivisi in due gruppi in base alle loro proprietà tossicologiche. Un gruppo, composto da 12 congeneri, possiede proprietà tossicologiche analoghe alle diossine e viene pertanto denominato gruppo di "PCB diossino-simili" (PCB-dl); si tratta di sostanze che sono state incluse nella "Valutazione del rischio di diossine e PCB 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 o Q-PEC: *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).

PFAS (composti perfluoroalchilici): composti usati a partire dagli anni '50 per rendere idrorepellenti e antimacchia tessuti, carta e recipienti per la cucina, e come componenti di vernici, adesivi, detersivi, prodotti per stampanti, pellicole fotografiche, schiume antincendio e in materiali per microelettronica. Tutti contengono legami carbonio-fluoro, che sono tra i legami chimici più forti nella chimica organica. Resistono alla degradazione e sono facilmente trasportabili nell'ambiente, coprendo lunghe distanze dalla fonte del rilascio. Ad oggi sono considerati contaminanti emergenti, caratterizzati da elevata persistenza in ambiente, capaci di accumulare negli organismi e di causare effetti tossici.

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

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

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

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

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

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

Unio elongatulus: specie autoctona di mollusco bivalve d'acqua dolce.

ELENCO DEGLI AUTORI E COLLABORATORI

Il gruppo di lavoro è stato coordinato da:

Laura Marziali

Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto di Ricerca Sulle Acque (CNR-IRSA), sede di Brugherio, Via del Mulino 19, 20861 Brugherio (MB). E-mail: laura.marziali@irsa.cnr.it

Elenco degli autori (in ordine alfabetico):

Monica Betrami

Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto di Ricerca Sulle Acque (CNR-IRSA), sede di Verbania, Largo Tonolli 50, 28922, Verbania Pallanza (VB). E-mail: monica.beltrami@irsa.cnr.it

Andrea Binelli

Università degli Studi di Milano, Dipartimento di Bioscienze, Via Celoria 26, 20133 Milano. E-mail: andrea.binelli@unimi.it

Roberta Bettinetti

Università dell'Insubria, Dipartimento di Scienze Umane e dell'Innovazione per il Territorio, Via Valleggio 11, 22100 Como. E-mail: roberta.bettinetti@uninsubria.it

Ginevra Boldrocchi

Università dell'Insubria, Dipartimento di Scienze Umane e dell'innovazione per il Territorio, Via Valleggio 11, 22100 Como. E-mail: ginevra.boldrocchi@uninsubria.it

Stefano Brignone

Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto di Ricerca Sulle Acque (CNR-IRSA), sede di Verbania, Largo Tonolli 50, 28922, Verbania Pallanza (VB). E-mail: stefano.brignone@irsa.cnr.it

Michele Cappetta

Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto di Ricerca Sulle Acque (CNR-IRSA), sede di Brugherio, Via del Mulino 19, 20861 Brugherio (MB). E-mail: michele23297@gmail.com

Vanessa De Santis

Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto di Ricerca Sulle Acque (CNR-IRSA), sede di Verbania, Largo Tonolli 50, 28922, Verbania Pallanza (VB). E-mail: vanessa.desantis@irsa.cnr.it

Camilla Della Torre

Università degli Studi di Milano, Dipartimento di Bioscienze, Via Celoria 26, 20133 Milano. E-mail: camilla.dellatorre@unimi.it

Carlo Dossi

Università dell'Insubria, Dipartimento di Scienze Teoriche e Applicate, Via Dunant 3, 21100, Varese. E-mail: carlo.dossi@uninsubria.it

Licia Guzzella

Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto di Ricerca Sulle Acque (CNR-IRSA), sede di Brugherio, Via del Mulino 19, 20861 Brugherio (MB). E-mail: licia.guzzella@irsa.cnr.it

Mattia Iaia

Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto di Ricerca Sulle Acque (CNR-IRSA), sede di Verbania, Largo Tonolli 50, 28922, Verbania Pallanza (VB). E-mail: mattia.iaia@irsa.cnr.it

Aldo Marchetto

Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto di Ricerca Sulle Acque (CNR-IRSA), sede di Verbania, Largo Tonolli 50, 28922, Verbania Pallanza (VB). E-mail: aldo.marchetto@irsa.cnr.it

Laura Marziali

Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto di Ricerca Sulle Acque (CNR-IRSA), sede di Brugherio, Via del Mulino 19, 20861 Brugherio (MB). E-mail: laura.marziali@irsa.cnr.it

Marina Manca

Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto di Ricerca Sulle Acque (CNR-IRSA), sede di Verbania, Largo Tonolli 50, 28922, Verbania Pallanza (VB). E-mail: marina.manca@irsa.cnr.it

Maurizio Odicino

Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto di Ricerca Sulle Acque (CNR-IRSA), sede di Verbania, Largo Tonolli 50, 28922, Verbania Pallanza (VB). E-mail: maurizio.odicino@irsa.cnr.it

Rossella Perna

Università dell'Insubria, Dipartimento di Scienze ed Alta Tecnologia, Via Valleggio 11, 22100, Como. E-mail: rossella.perna@uninsubria.it

Roberta Piscia

Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto di Ricerca Sulle Acque (CNR-IRSA), sede di Verbania, Largo Tonolli 50, 28922, Verbania Pallanza (VB). E-mail: roberta.piscia@irsa.cnr.it

Claudio Roscioli

Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto di Ricerca Sulle Acque (CNR-IRSA), sede di Brugherio, Via del Mulino 19, 20861 Brugherio (MB). E-mail: claudio.roscioli@irsa.cnr.it

Laura Saccardi

Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto di Ricerca Sulle Acque (CNR-IRSA), sede di Verbania, Largo Tonolli 50, 28922, Verbania Pallanza (VB). E-mail: laura.saccardi@irsa.cnr.it

Alfredo Schiavon

Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto di Ricerca Sulle Acque (CNR-IRSA), sede di Brugherio, Via del Mulino 19, 20861 Brugherio (MB). Indirizzo attuale: IGB Leibniz-Institute of Freshwater Ecology and Inland Fisheries, Department of Ecohydrology, Müggelseedamm 310, 12587 Berlino, Germania. E-mail: alfredo.schiavon@igb-berlin.de

Stefano Tasselli

Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto di Ricerca Sulle Acque (CNR-IRSA), sede di Brugherio, Via del Mulino 19, 20861 Brugherio (MB). E-mail: stefano.tasselli@irsa.cnr.it

Lucia Valsecchi

Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto di Ricerca Sulle Acque (CNR-IRSA), sede di Brugherio, Via del Mulino 19, 20861 Brugherio (MB). E-mail: lucia.valsecchi@irsa.cnr.it

Benedetta Villa

Università dell'Insubria, Dipartimento di Scienze Umane e dell'Innovazione per il Territorio, Via Valleggio 11, 22100 Como. E-mail: benedetta.villa@uninsubria.it

Pietro Volta

Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto di Ricerca Sulle Acque (CNR-IRSA), sede di Verbania, Largo Tonolli 50, 28922, Verbania Pallanza (VB). E-mail: pietro.volta@irsa.cnr.it