

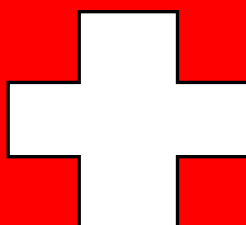
Commissione Internazionale
per la protezione delle acque italo-svizzere

Lago Ceresio: Indagine su DDT e sostanze pericolose

Programma quinquennale 2008 - 2012
Rapporto annuale 2009

a cura di Antonio Pessina

Bellinzona 2010



Commissione Internazionale per la
protezione delle acque italo-svizzere

Lago Ceresio:
Indagine su DDT e sostanze pericolose

Programma quinquennale 2008-2012

Rapporto annuale 2009

a cura di Antonio Pessina

Bellinzona 2010

Indice

1	Introduzione.....	5
2	Biomonitoraggio comparto ittico	6
2.1	Campionamento e preparazione del campione	6
2.2	Misura delle concentrazioni di inquinanti organici.....	8
2.3	Misura delle concentrazioni di mercurio totale.....	13
2.4	Conclusioni.....	15
2.5	Tabelle.....	17
3	Bibliografia.....	19

1 Introduzione

(Antonio Pessina)

Il programma quinquennale di indagini su DDT e sostanze pericolose nel Lago di Lugano prevede l'approfondimento della situazione relativa a queste sostanze in diversi comparti ambientali. In particolare sono pianificati un biomonitoraggio nei molluschi, un biomonitoraggio nel comparto ittico e delle indagini sui sedimenti lacustri.

Gli studi previsti sulle sostanze pericolose durante il periodo 2008-2012 si inseriscono nell'ottica di confermare e di ampliare le conoscenze già acquisite nell'ambito di indagini passate, che erano rivolte in modo particolare al comparto ittico. Rispetto agli studi precedenti, il programma previsto permetterà di valutare il grado di inquinamento in comparti ambientali del Ceresio mai o poco investigati in precedenza (molluschi e sedimenti) e rispettivamente di valutare, nel comparto ittico, eventuali influssi stagionali dei livelli di contaminazione per specie diverse.

Molti degli inquinanti considerati in questo studio fanno parte degli inquinanti organici persistenti o POP (Persistent Organic Pollutants). I POP sono composti organici, spesso alogenati, tossici, semi-volatili e scarsamente solubili in acqua, persistenti a lungo nell'ambiente poiché sono resistenti alla degradazione biologica, chimica o fotolitica. Queste caratteristiche fanno sì che i POP si possano rilevare anche a grandi distanze dai luoghi di emissione (contaminazione diffusa). In aggiunta, la loro origine può essere in alcuni casi ricondotta a fonti puntuali fortemente localizzate in un determinato territorio. Un esempio di tale contaminazione puntuale è dato dal grave inquinamento da DDT nel Verbano, riconducibile ad uno stabilimento industriale situato sul Torrente Marmazza a Pieve Vergonte (CIP AIS, 2007 e 2009). La diffusione dei POP a livello globale avviene attraverso l'aria, l'acqua e la catena alimentare. Negli esseri viventi si assiste a meccanismi di bioaccumulazione e biomagnificazione nel tessuto adiposo, favoriti dall'elevata solubilità nei grassi. Questi meccanismi accrescono la possibilità, a medio-lungo termine, di provocare danni alla salute dell'uomo e dell'ambiente.

Gli studi di biomonitoraggio previsti nel programma 2008-2012 della Commissione internazionale per la protezione delle acque italo-svizzere permetteranno quindi una valutazione della diffusione, dell'evoluzione nel tempo e della relativa pericolosità dei POP per l'ecosistema del Ceresio. In questo rapporto sono illustrati i risultati raccolti durante la campagna 2009 riguardante il comparto ittico. Il biomonitoraggio nei molluschi e le indagini sui sedimenti sono previsti per i prossimi anni e verranno discussi nell'ambito di rapporti successivi.

Le persone e gli enti che hanno reso possibile il presente studio sono:

- per l'Amministrazione cantonale:

Barbieri Alberto, Ufficio per la protezione e la depurazione delle acque
Crivelli Eros, Ufficio delle industrie, della sicurezza e della protezione del suolo
Solcà Nicola, Ufficio delle industrie, della sicurezza e della protezione del suolo
Pessina Antonio, Ufficio per la protezione e la depurazione delle acque
Putelli Tiziano, Ufficio della caccia e della pesca
Righetti Germano, Laboratorio SPAAS

- per l'Istituto scienze della terra, SUPSI, 6952 Canobbio

Simona Marco
Veronesi Mauro

Si ringraziano inoltre:

Laboratorio cantonale, via Mirasole 22, 6500 Bellinzona
Merlo Ezio, Consorzio pescatori con rete, 6814 Cadempino

2 **Biomonitoraggio comparto ittico**

(Nicola Solcà)

2.1 ***Campionamento e preparazione del campione***

Per la cattura dei pesci si è fatto capo a pescatori operanti sul Lago Ceresio e facenti parte del Consorzio pescatori con reti di Cadempino. Il programma prevedeva quattro diversi momenti di campionamento, in particolare nei mesi di aprile, giugno, settembre, e dicembre del 2009. Per ogni periodo di cattura erano previsti diversi esemplari di agoni, gardon, lavarelli e persici reperiti in tre zone differenti del lago e da riunire in un campione misto ("pool" di pesci) per un totale di 48 campioni. La Figura 2.1 visualizza le tre zone del Ceresio considerate: il bacino nord, il bacino sud e il bacino di Ponte Tresa.

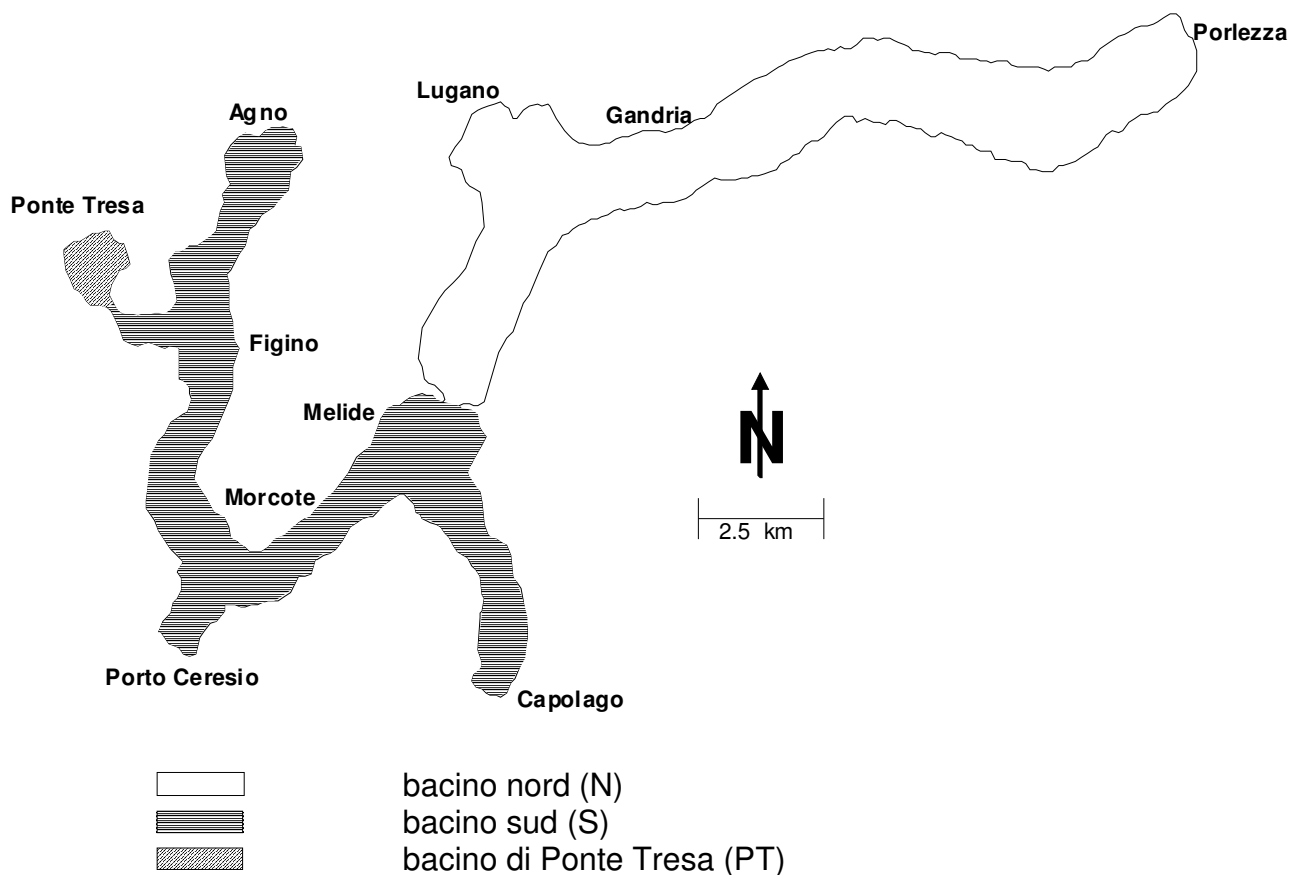


Figura 2.1: Lago Ceresio con le tre zone di cattura considerate: bacino nord (senza riempimento), bacino sud (righe orizzontali) e bacino di Ponte Tresa (righe trasversali).

I coregoni sono stati catturati con reti volanti, i persici e i gardon con reti di fondo mentre gli agoni con entrambi le reti. Sono state utilizzate delle reti a maglie variabili da 32 a 50 mm. Dopo la cattura, i pesci sono stati misurati, eviscerati, pesati e quindi congelati fino alla consegna al laboratorio. Il trasporto verso il laboratorio è avvenuto tramite frigo box. In laboratorio i campioni sono stati conservati congelati fino alla preparazione.

Nel 2009, il prodotto complessivo della pesca professionale è stato di 35.87 t a-1 con una riduzione del 23% rispetto all'anno precedente. Questo risultato si avvicina ai peggiori risultati riscontrati nel periodo di confronto. Il calo complessivo è ascrivibile principalmente al gardon e, in misura nettamente minore al pesce persico. Nella zona pelagica si sono registrate scarse catture di agoni e trote mentre le catture di coregone sono aumentate dopo il crollo degli anni 2006-2007. Nel comparto litoraneo l'andamento negativo è stato determinato principalmente dal sensibile calo delle catture di pescato di gardon (-32%) e di pesce persico (-27%). Il risultato negativo può essere in parte associato ad una diminuzione della pressione della pesca del 10% sul comparto svizzero del lago che sembrerebbe ancora più accentuata su quello italiano. Non può però essere esclusa una riduzione della disponibilità dello stock pescabile almeno per il gardon.

A seguito delle difficoltà nel catturare tutti i gli esemplari di pesci necessari secondo programma, al posto dei 48 campioni previsti ne sono stati analizzati solamente 38. Ogni campione è stato composto da un "pool" di singoli pesci (n) reperiti nella stessa zona di cattura ("bacino nord", N, "bacino sud", S, "bacino di Ponte Tresa", PT). Le caratteristiche dei 38 campioni misti considerati, per un totale di 159 pesci singoli, sono riassunte nella tabella 2.1.

Tabella 2.1: Caratteristiche dei campioni dal Ceresio nel 2009. N=Numero di campioni, n=numero di pesci singoli a formare un campione, Zona=Zona di cattura nel Ceresio con S=Sud, N=Nord, PT=Ponte Tresa, L_T=lunghezza totale campioni, P_T= peso totale campioni.

	N	n	Zona	Aprile 2009	
				L _T (cm) (media ± Dev. STD)	P _T (g) (media ± Dev. STD)
Agone	2	4, 2	S, N	36.3 ± 2.5	525.0 ± 70.7
Gardon	3	5, 5, 5	S, N, PT	26.5 ± 1.0	274.0 ± 57.0
Lavarello	2	5, 5	S, N	47.2 ± 3.1	1149.0 ± 97.0
Persico	3	5, 5, 5	S, N, PT	24.7 ± 1.9	264.8 ± 110.7
Giugno 2009					
	N	n	Zona	L _T (cm) (media ± Dev. STD)	P _T (g) (media ± Dev. STD)
Agone	2	7, 3	S, N	33.2 ± 1.6	390.7 ± 98.0
Gardon	3	5, 5, 5	S, N, PT	25.9 ± 1.1	247.3 ± 60.7
Lavarello	3	2, 1, 1	S, N, PT	49.5 ± 5.8	1210.0 ± 321.4
Persico	3	5, 5, 5	S, N, PT	22.2 ± 1.4	146.3 ± 34.5
Settembre 2009					
	N	n	Zona	L _T (cm) (media ± Dev. STD)	P _T (g) (media ± Dev. STD)
Agone	1	4	S	38.2	517.0
Gardon	3	5, 5, 5	S, N, PT	25.5 ± 0.6	247.7 ± 28.4
Lavarello	1	1	N	44.0	1100
Persico	3	5, 5, 5	S, N, PT	20.7 ± 1.1	142.3 ± 26.5

	N	n	Zona	Dicembre 2009	
				L _T (cm) (media ± Dev. STD)	P _T (g) (media ± Dev. STD)
Agone	1	2	S	36.5	493.5
Gardon	3	5, 5, 5	S, N, PT	28.3 ± 1.4	323.3 ± 58.3
Lavarello	2	2, 3	S, N	35.1 ± 0.6	411.7 ± 2.4
Persico	3	5, 2, 5	S, N, PT	25.2 ± 2.7	262.3 ± 74.1

Per tutti i campioni sono state ricercate tracce di para-diclorodifeniltricloroetano e dei suoi principali isomeri e metaboliti (pp-DDT, op-DDT, pp-DDE, op-DDE, pp-DDD, op-DDD, la cui somma viene definita come “DDT totale” o DDT_{tot}), di bifenili policlorurati indicatori (PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-138, PCB-153, PCB-180, la cui somma viene definita come “i-PCB totale” o i-PCB_{tot}), di esaclorobenzene (HCB), di esaclorocicloesano (HCH) e di mercurio (Hg). Tutti i risultati sono riferiti alla parte edibile e al peso fresco.

Per ogni pesce è stato prelevato il filetto (pelle esclusa) nella regione caudale da entrambi i lati del corpo. I filetti sono stati omogeneizzati meccanicamente con l'ausilio di un tritacarne e un'impastatrice automatica per poi essere stoccati in recipienti di vetro a -18° fino al momento previsto per l'analisi.

2.2 Misura delle concentrazioni di inquinanti organici

La determinazione analitica di composti organoclorurati nei pesci si è basata su una metodica che combina un'estrazione secondo Steinwandter (Steinwandter, 1985) e una procedura di purificazione rispettivamente quantificazione descritta dalla Deutsche Forschungsgemeinschaft (Specht *et al.* 1980; Specht *et al.* 1985; Deutsche Forschungsgemeinschaft, 1991). Questa metodica è stata impiegata anche in occasione di alcuni studi precedenti relativi a pesci del Verbano (Ceschi *et al.* 1996; Solcà *et al.* 2006).

Per la determinazione è stata considerata un'aliquota, opportunamente pesata, di 50 g di omogeneizzato. Sono stati aggiunti in sequenza 65 ml di acqua deionizzata, 200 ml di acetone, 30 g di NaCl calcinato e 150 ml di diclorometano, omogeneizzando accuratamente con l'ausilio di un apparecchio Ultra Turrax T25. Dopo centrifugazione a 1500 giri/min (centrifuga MSE GF-8), la fase organica è stata separata e seccata per 30 minuti con 30 g di solfato di sodio. L'estratto organico, arricchito con 2 ml di isoottano, è stato concentrato a circa 10 ml tramite Rotavapor (Büchi R-205). Dopo un'ulteriore aggiunta di isoottano e una nuova concentrazione dell'estratto, gli ultimi residui sono stati lasciati evaporare a temperatura ambiente con l'ausilio di una leggera corrente di azoto.

L'estratto secco è stato ridisciolti in un volume noto di cicloesano/acetato d'etile 1:1. Un'aliquota di questa soluzione è stata utilizzata per determinare il contenuto di grasso dopo evaporazione. Una seconda aliquota di 5 ml è stata purificata tramite cromatografia a permeazione di gel (GPC), utilizzando un apparecchio automatico GPC Autoprep 1000 con fase Bio-Beads. La frazione di eluizione rilevante (opportunamente testata con soluzioni di riferimento ad ogni riempimento della colonna) è stata raccolta, evaporata e ridisciolti in isoottano. Per il secondo passo di purificazione, 1 ml dell'estratto precedentemente purificato è stato trasferito in testa a una colonnina riempita di gel di silice. Le sostanze ricercate sono state eluite utilizzando esano (frazione F0) e una

miscela di esano-toluene 65:35 (frazione F1). Queste frazioni sono state trattate separatamente (evaporazione e ridiscioglimento in un volume noto di isoottano) e addizionate di una soluzione contenente un'opportuno standard interno (PCB-198).

La determinazione degli analiti organoclorurati in F0 e F1 è stata realizzata con l'ausilio di un sistema gas cromatografico Varian 3800 munito di rivelatore a cattura elettronica (ECD). La separazione dei segnali ricercati è garantita dall'utilizzo di una colonna capillare DB-5 (60 m; 0.25 mm iD; 0.25 μ) combinato all'impiego di idrogeno come gas di trasporto e impiegando dei programmi di temperatura del forno e dell'iniettore appropriati. La quantificazione è avvenuta confrontando i segnali rilevati con quelli da soluzioni standard opportune (curve di calibrazione multilivello con correzione per il segnale dello standard interno). Tra i controlli di qualità implementati ad ogni serie analitica figura la determinazione dei contaminanti contenuti in un materiale di riferimento certificato (olio di fegato di merluzzo, BCR 598). In generale, diversi dati di validazione attestano per contaminanti organoclorurati recuperi dell'ordine di 85–110% e deviazioni standard di ripetibilità e riproducibilità soddisfacenti ($s_r \sim 14\%$ e $s_R \sim 26\%$).

Confrontando i dati ottenuti per una stessa specie ittica e uno stesso periodo di cattura, è possibile valutare la presenza di eventuali differenze sistematiche nelle concentrazioni di contaminanti in funzione del luogo di cattura (Ceresio sud, Ceresio nord, Bacino di Ponte Tresa). I risultati di questa valutazione per i parametri di grasso, DDT_{tot} , $i-PCB_{tot}$ suggeriscono che, come prevedibile, la variabile del luogo di cattura non è determinante per il livello di inquinanti misurabili. Di conseguenza vengono di seguito discusse esclusivamente le medie rilevate per specie ittica e per periodo di cattura. Questi risultati sono riassunti nelle tabelle 2.3-2.6 al capitolo 2.5.

Il tenore in grasso dei pesci è un parametro importante, in quanto permette una prima valutazione relativa al rischio di accumulo di contaminanti liposolubili persistenti. Come ben noto, le specie ittiche più ricche in grasso tendono ad un accumulo maggiore di questo tipo di contaminanti (Ceschi *et al.* 1996; Schmid *et al.* 2010). I risultati relativi alle percentuali di grasso medie sono riportati nella tabella 2.2.

Tabella 2.2: Percentuale lipidica nelle differenti specie ittiche del Ceresio. Sono considerate le medie per specie ittica e per periodo di cattura.

	Aprile 2009	Giugno 2009	Settembre 2009	Dicembre 2009
Agone	10.7	6.1	10.5	13.1
Gardon	1.3	1.9	1.8	2.1
Lavarello	8.1	5.0	6.9	2.8
Persico	1.0	1.1	0.7	1.2

Analogamente a indagini precedenti su pesci del Ceresio (Ceschi *et al.* 1996; Repubblica e Cantone Ticino, 2000 e 2007) e del Verbano (Ceschi *et al.* 1996; Solcà *et al.* 2006; Repubblica e Cantone Ticino, 2007 e 2008; CIP AIS, 2007 e 2009), l'agone risulta essere il pesce più ricco di lipidi. Confrontando le medie per tutti e quattro i periodi considerati (\pm deviazione standard) l'agone presenta un tenore lipidico di $10.1 \pm 2.9\%$, seguito dal lavarello con $5.7 \pm 2.3\%$, dal gardon con $1.8 \pm 0.4\%$ e dal persico con $1.0 \pm 0.2\%$.

La figura 2.2 visualizza le concentrazioni medie di DDT_{tot} e $i-PCB_{tot}$ per le quattro specie considerate in questo studio (agone, gardon, lavarello, persico) e nei quattro diversi

periodi di cattura (aprile, giugno, settembre, dicembre). Dalla figura emergono alcuni chiari andamenti.

Come discusso sopra, in base al contenuto lipidico si potrebbe prevedere per le concentrazioni di DDTs, PCBs, HCB e HCH delle medie per specie ittica nel seguente ordine decrescente: agone > lavarello > gardon > persico. In effetti i risultati ottenuti confermano completamente questa previsione. Di conseguenza, è possibile osservare una discreta correlazione tra i contenuti lipidici e i tenori di DDT_{tot} e i-PCB_{tot} (figura 2.3).

È interessante considerare l'andamento della contaminazione da DDT_{tot} e i-PCB_{tot} durante l'arco del 2009 (figura 2.2). Per agoni, lavarelli e gardon appare chiaramente come le concentrazioni nei pesci primaverili risultino più importanti che durante il resto dell'anno. La stessa conclusione era stata tratta nel caso dei pesci del Verbano e trova una possibile spiegazione nelle dinamiche stagionali di accrescimento dei pesci con relativo influsso sul livello di contaminazione (Repubblica e Cantone Ticino, 2000 e 2007; CIP AIS, 2007 e 2009). Date le difficoltà di cattura di esemplari del tutto comparabili in diversi periodi, va comunque sottolineato che questo andamento per i pesci del Ceresio andrebbe irrobustito da ulteriori indagini.

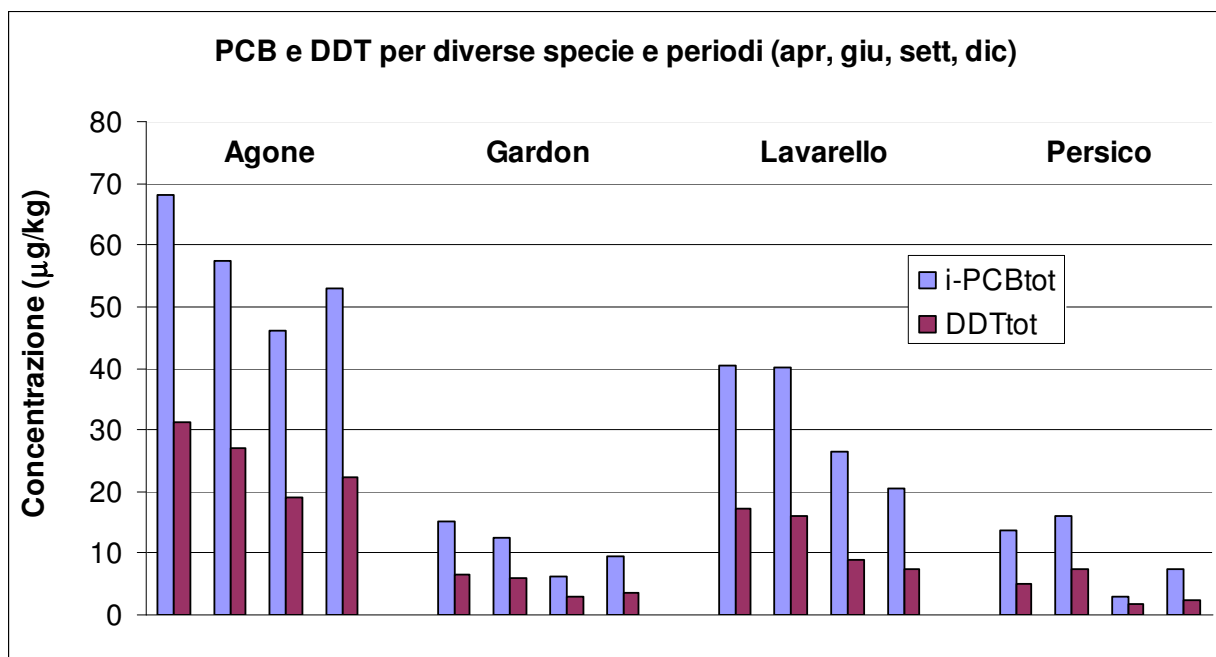


Figura 2.2: Evoluzione temporale delle concentrazioni di i-PCB_{tot} (barre azzurre) e DDT_{tot} (barre rosse) per agoni, gardon, lavarelli e persici catturati dal Ceresio nel corso del 2009. Per ogni specie ittica sono presenti 2 gruppi di 4 barre: da sinistra a destra, si riferiscono rispettivamente ai risultati medi per pesci catturati in aprile, giugno, settembre e dicembre.

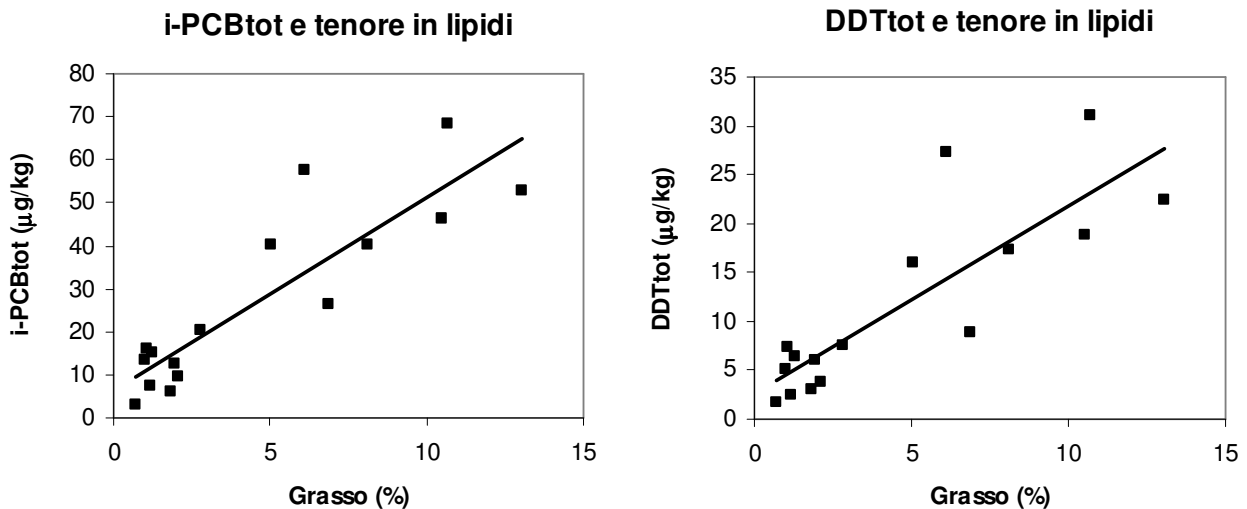


Figura 2.3: Correlazione tra le concentrazioni medie di $i\text{-PCB}_{\text{tot}}$ (grafico a sinistra) e DDT_{tot} (grafico a destra) e i relativi contenuti lipidici.

Un confronto delle concentrazioni misurate con quelle tipiche di altri laghi, unitamente ai risultati di studi precedenti, suggerisce che la contaminazione da DDTs, PCBs, HCH e HCB nei pesci del Lago Ceresio è di sottofondo (Ceschi *et al.* 1996; Schmid *et al.* 2010). Tutti i tenori rilevati sono lontani dai valori limite dell'Ordinanza sulle sostanze estranee e sui componenti (Dipartimento federale dell'interno, 2005), e in particolare quello dei DDT rispettivamente dei PCB totali (1000 µg/kg), degli HCH totali (100 µg/kg) e del HCB (100 µg/kg). Analogamente, anche i relativi valori massimi dettati dalla normativa italiana per il consumo umano sono rispettati.

È interessante valutare i tenori di $i\text{-PCB}_{\text{tot}}$ in funzione dei valori massimi relativi a diossine (della classe delle "policlorodibenzodiossine", PCDD, e dei "policlorodibenzofurani", PCDF) e bifenili policlorurati diossina-simili (dl-PCB), introdotti dal regolamento n. 1881/2006 della commissione europea (Commissione Europea 2006). Gli stessi valori massimi sono stati recepiti anche dalla Svizzera a partire dal gennaio del 2009 sotto forma di valori di tolleranza (Dipartimento federale dell'interno, 2005). Una raccolta di numerosi studi per la determinazione di diversi congeneri di PCB nei pesci svizzeri attesta l'esistenza di una buona correlazione tra le concentrazioni di $i\text{-PCB}_{\text{tot}}$ e di dl-PCB. In particolare, un tenore di 8 pg/g WHO-TEQ corrisponde approssimativamente a delle concentrazioni di 70 µg/kg $i\text{-PCB}_{\text{tot}}$ (Schmid *et al.* 2010). Mentre delle zone contaminate localmente da fonti puntiformi di PCB in Svizzera si sono rivelate problematiche per le tracce di dl-PCB nei pesci, le concentrazioni di PCDD e PCDF sono molto meno importanti.

I risultati del presente studio permettono sostanzialmente di confermare che tutti i pesci del Ceresio, con l'unica eccezione degli agoni, presentano una contaminazione di sottofondo e dell'ordine di ≤ 4 pg WHO-TEQ/g (Schmid *et al.* 2010). Gli agoni per contro, a seguito del loro tenore lipidico maggiore, sono più predisposti all'accumulo di contaminanti organici persistenti e possono presentare dei livelli di dl-PCB vicini al valore massimo di 8 pg/g WHO-TEQ. Tuttavia, i dati di questo studio sono rassicuranti anche per gli agoni. Nonostante le concentrazioni di PCB in primavera si situino, con 68 µg/kg, effettivamente molto vicini al limite di 70 µg/kg, le concentrazioni negli altri periodi di cattura sono,

mediamente, del 25% inferiori. Con una media annua totale di 56 µg/kg, il margine del 20% sul limite di 70 µg/kg è significativo.

Il contributo relativo dei metaboliti del DDT, rispettivamente dei diversi PCB indicatori, ai valori di DDT_{tot} e $i-PCB_{tot}$, può rivelarsi un utile indicatore di eventuali situazioni anomale. La figura 2.4 visualizza questi contributi graficamente per le diverse specie ittiche analizzate.

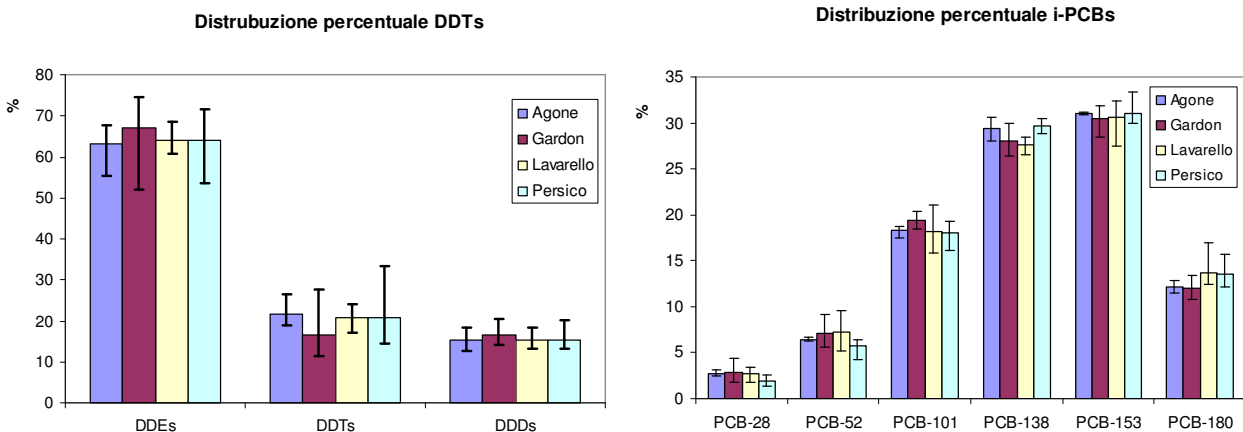


Figura 2.4: A sinistra: distribuzione percentuale del contributo dei metaboliti DDE, DDT e DDD al totale, DDT_{tot} . A destra: distribuzione percentuale del contributo di singoli congeneri a $i-PCB_{tot}$. Sono indicate le medie annue per specie ittica relative ai quattro momenti di prelievo, nonché i valori massimi e minimi riscontrati (vedi tabelle 2.3-2.6 al capitolo 2.5).

In generale, il contributo maggiore a DDT_{tot} è fornito da isomeri di DDE con, mediamente, oltre il 60% del totale. Seguono in misura molto simile, con contributi del 20% e del 15% circa sul totale, gli isomeri del DDT e del DDD. A differenza dei ritrovamenti nel Verbano, tutte le specie considerate nel presente studio mostrano una distribuzione molto simile. Inoltre, mentre nel caso dei pesci del Ceresio domina il DDE, in quelli dal Verbano le concentrazioni di questo metabolita nel 2008 sono risultate comparabili a quelle di DDD (CIP AIS, 2009), metabolita a sua volta dominante nel periodo 2000-2007 (Solcà *et al.* 2006; Repubblica e Cantone Ticino, 2007). Queste osservazioni sono in linea con gli effetti ancora ben presenti della contaminazione da DDT nel Verbano. In assenza di una contaminazione analoga nel Ceresio, i contributi relativi dei metaboliti sono in sintonia con quelli ipotizzabili a seguito della una contaminazione ambientale diffusa, per esempio quella riscontrabile nel caso di pesci provenienti da laghetti alpini ticinesi (Steingruber *et al.* 2006).

Anche per quanto riguarda la distribuzione relativa dei PCB indicatori (PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-138, PCB-153, PCB-180) sul totale ($i-PCB_{tot}$), non risultano delle differenze specifiche tra le diverse specie ittiche. La distribuzione è molto simile a quella di studi passati sui pesci catturati dal Ceresio (Ceschi *et al.* 1996; Repubblica e Cantone Ticino, 2000 e 2007) e anche a quella osservata nei numerosi approfondimenti relativi a esemplari dal Verbano (Ceschi *et al.* 1996; Repubblica e Cantone Ticino, 2007 e 2008; CIP AIS, 2007 e 2009). Distribuzioni leggermente differenti si osservano invece nel caso di pesci provenienti da fiumi e laghetti alpini ticinesi, suggerendo una certa rilevanza dell'altezza del luogo di cattura sulla distribuzione. In particolare, una maggiore altezza del

luogo di cattura sembrerebbe favorire i congeneri PCB-138, PCB-153 e PCB-180, più ricchi in cloro e meno volatili (Steingruber *et al.* 2006).

Il confronto dei risultati del presente studio con quelli di indagini passate sui pesci del Ceresio permette una valutazione dell'evoluzione della contaminazione da composti organoclorurati nel tempo. La figura 2.5 mostra le concentrazioni medie di DDT_{tot} e i-PCB_{tot} negli agoni e nei persici, includendo i dati riassunti dal Laboratorio cantonale ticinese nel 2007 (Repubblica e Cantone Ticino, 2007).

Dalla figura 2.5 appare come le contaminazioni medie da DDT_{tot} e i-PCB_{tot} registrate negli agoni del 2009 siano quelle più basse della serie. Quelle dei persici sembrerebbero invece, rispetto al 2007, in leggero aumento. Queste conclusioni vanno tuttavia relativizzate: gli studi del 2000 e del 2007 hanno, da un lato, considerato esclusivamente pesci catturati in primavera che, come visto sopra, presentano con tutta probabilità una contaminazione da composti organoclorurati mediamente maggiore. D'altra parte, gli agoni e i persici considerati in questa indagine sono chiaramente più lunghi e pesanti rispetto a quelli esaminati in occasione degli studi passati, contribuendo senza dubbio a un livello maggiore di contaminanti. Nel loro complesso le tendenze osservate consentono di affermare che, dopo una importante riduzione negli anni '90, la contaminazione da sostanze persistenti liposolubili nei pesci del Ceresio sembrerebbe continuare la sua positiva tendenza al ribasso, ma, nell'ultimo decennio, a un ritmo decisamente più lento e con possibili oscillazioni.

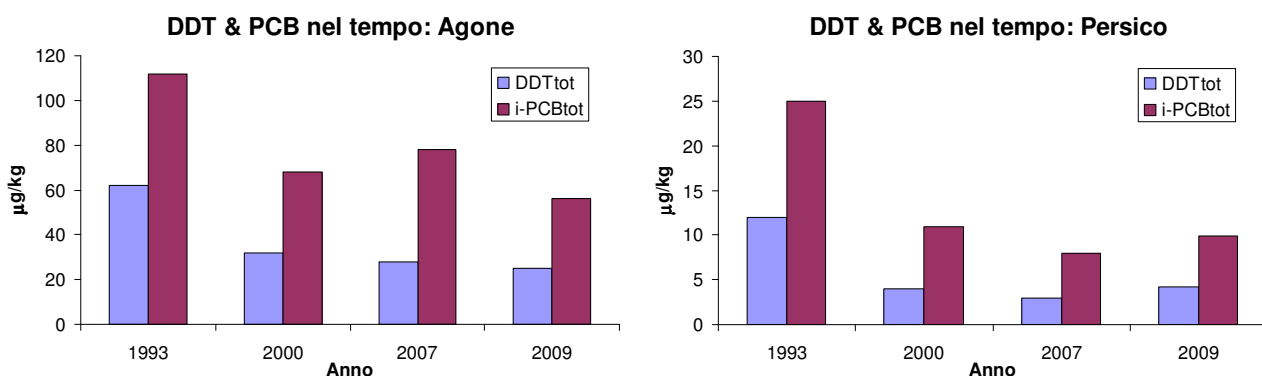


Figura 2.5: Evoluzione temporale delle concentrazioni di DDT_{tot} (azzurro) e i-PCB_{tot} (rosso) in agoni (figura a sinistra) e persici (figura a destra) del Ceresio. I dati per gli anni 1993, 2000 e 2007 sono stati ripresi dalla letteratura (Repubblica e Cantone Ticino, 2007).

2.3 Misura delle concentrazioni di mercurio totale

Le concentrazioni di mercurio sono state determinate, dopo opportuna mineralizzazione dell'omogeneizzato, per assorbimento atomico accoppiando questa tecnica a una atomizzazione per vapori freddi (CVAAS). L'atomizzazione, realizzata dopo la riduzione del mercurio (a Hg⁰) con una soluzione al 25% di cloruro stannoso acidificato, è stata garantita in continuo da un apposito generatore di vapori (VGA-77).

Un'aliquota di circa 1.5 grammi di omogeneizzato è stata sottoposta a una procedura standard di digestione acida sotto pressione utilizzando un mineralizzatore a microonde MLS-ETHOS plus (MLS GmbH Mikrowellen Laborsysteme). All'interno di appositi inserti in quarzo (QS-50) sono stati aggiunti 5 ml di una soluzione di HNO₃ al 65% (soluzione interna), mentre 5 ml di acqua deionizzata combinata con 2 ml di H₂O₂ al 30% sono stati impiegati come soluzione esterna (all'esterno degli inserti). Le condizioni di digestione sono state programmate in maniera da raggiungere 220 °C (temperatura massima) durante 20 min di riscaldamento graduale.

Le soluzioni mineralizzate e opportunamente diluite sono state analizzate per CVAAS con uno strumento Varian AA 240Z. I vapori di mercurio, generati in continuo dall'apposito VGA-77 dopo la riduzione del metallo, sono stati estratti dalla matrice (soluzione mineralizzata acida) e trasportati tramite una corrente d'azoto a un'apposita cella d'assorbimento in quarzo. I vapori di mercurio sono stati irradiati utilizzando una luce monocromatica prodotta da una lampada a catodo cavo specifica ($\lambda=253.7$ nm). La quantificazione delle concentrazioni è stata possibile confrontando l'assorbanza dei campioni rispetto a quella misurabile nel caso di opportune soluzioni standard. Ad ogni serie di misurazione sono stati implementati diversi campioni per il controllo della qualità analitica (campioni rinforzati, materiali di riferimento a tenore certificato di Hg).

Confrontando i dati ottenuti per una stessa specie ittica e uno stesso periodo di cattura, è possibile valutare la presenza di eventuali differenze sistematiche nelle concentrazioni di contaminanti in funzione del luogo di cattura (Ceresio sud, Ceresio nord, Bacino di Ponte Tresa). Anche per le concentrazioni di mercurio e analogamente a quanto discusso sopra per i composti organoclorurati, i risultati di questa valutazione indicano che la variabile del luogo di cattura non è determinante per i risultati finali. Di conseguenza vengono di seguito discusse esclusivamente le medie rilevate per ogni specie ittica e per un determinato periodo di cattura.

La figura 2.6 visualizza le concentrazioni medie di mercurio, Hg, per le quattro specie considerate e nei quattro diversi periodi di cattura. Da un lato, le concentrazioni di Hg sono sistematicamente maggiori negli agoni rispetto a quelli di gardon e lavarelli, analogamente a quanto osservato per le stesse specie catturate dal Verbano (CIP AIS, 2009). D'altra parte, le differenze stagionali sono molto marcate per i persici, che denotano con 132 µg/kg le concentrazioni più alte nel periodo primaverile e con 50 µg/kg le concentrazioni più contenute in autunno. Visto che i meccanismi di bioaccumulo del mercurio da parte della fauna ittica possono essere molteplici, è difficile interpretare questi risultati in maniera definitiva. In generale, va sottolineato che tutti le concentrazioni di Hg sono abbondantemente inferiori al valore limite dell'Ordinanza sulle sostanze estranee e sui componenti di 500 µg/kg (Dipartimento federale dell'interno, 2005).

Un confronto con le concentrazioni di Hg rilevate in agoni, gardon e lavarelli del Verbano mostra come, mediamente, i pesci del Ceresio presentino tenori inferiori (CIP AIS, 2009). Questa osservazione è in linea con i risultati di indagini precedenti e suggerisce un influsso da attività industriali (presenti o passate) allacciate al bacino italiano del Lago Maggiore (Repubblica e Cantone Ticino, 2007). A differenza delle concentrazioni di DDT e PCB discussi sopra, le concentrazioni di Hg nei pesci del Ceresio appaiono piuttosto costanti nel tempo. Infatti, i risultati della presente indagine sono in linea con quelli discussi nell'ambito di studi precedenti (Repubblica e Cantone Ticino, 2007).

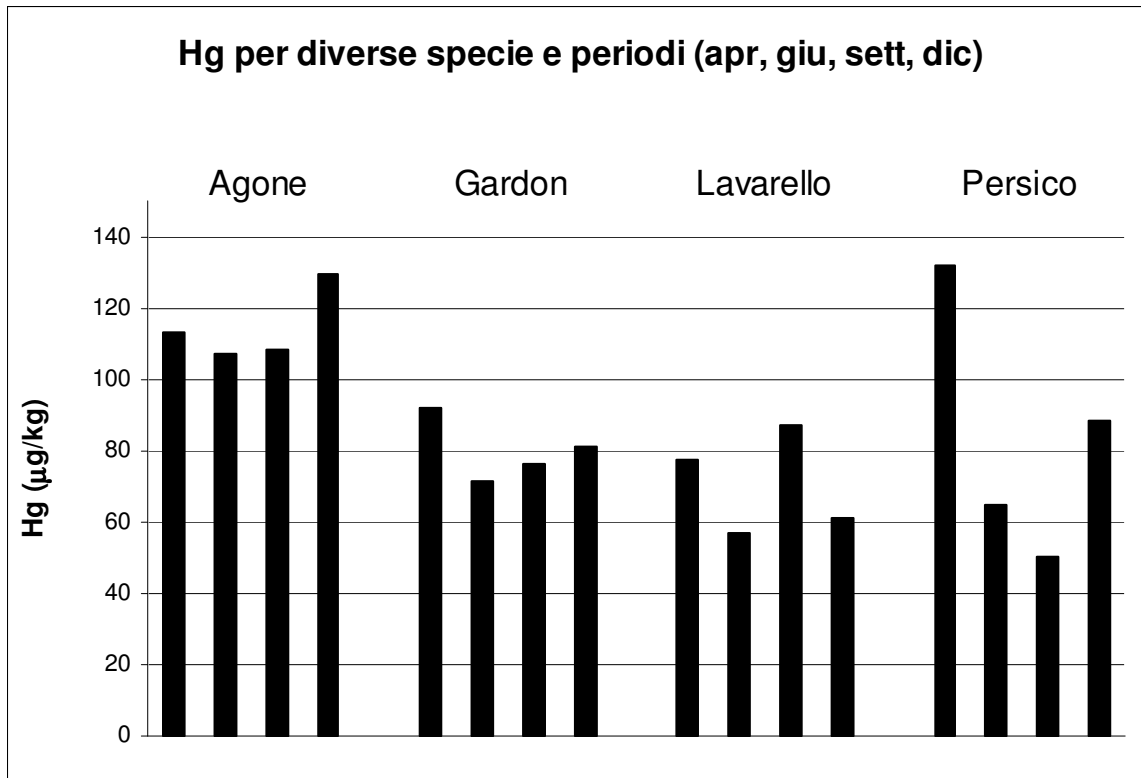


Figura 2.6: Evoluzione temporale delle concentrazioni di mercurio per agoni, gardon, lavarelli e persici dal Ceresio. Per ogni specie ittica sono presenti 4 barre: da sinistra a destra, si riferiscono rispettivamente ai risultati medi per pesci catturati in aprile, giugno, settembre e dicembre.

2.4 Conclusioni

Gli agenti inquinanti organici persistenti o POP (*Persistent Organic Pollutants*) rappresentano, per la loro resistenza alla degradazione e di conseguenza per la loro lunga permanenza nell'ambiente, un pericolo per la salute di diversi organismi a tutti i livelli della catena alimentare (processi di bioaccumulazione e biomagnificazione).

Questo studio discute i risultati delle indagini su 38 campioni di pesci catturati dal Lago Ceresio in quattro diversi periodi del 2009 e in tre diverse zone di cattura. In totale sono stati pescati 159 pesci singoli delle specie degli agoni, dei gardon, dei lavarelli, e dei persici. In tutti i campioni sono state ricercate tracce di DDT e dei suoi principali isomeri e metaboliti, di i-PCB, di HCB, di HCH e di Hg.

Le concentrazioni di contaminanti rilevate in funzione del luogo di cattura suggeriscono che quest'ultimo non è determinante per il livello di inquinanti. In generale, la contaminazione da composti organoclorurati nelle diverse specie ittiche diminuisce nell'ordine agone > lavarello > gardon > persico, riflettendo i tenori lipidici medi. Inoltre, è possibile osservare una discreta correlazione tra i contenuti lipidici e i tenori di DDT_{tot} e i-PCB_{tot}. Queste tracce negli agoni, nei lavarelli e nei gardon primaverili risultano più importanti che durante il resto dell'anno, in linea con le dinamiche stagionali di

accrescimento dei pesci con relativo influsso sul livello di contaminazione da sostanze estranee liposolubili persistenti.

Un confronto delle concentrazioni misurate con quelle tipiche di altri laghi, unitamente ai risultati di studi precedenti, suggerisce che la contaminazione da DDT, PCB, HCH, HCB nei pesci del Lago Ceresio è di sottofondo. Nonostante non siano disponibili misurazioni dirette di dl-PCB (bifenili policlorurati diossina-simili), i risultati del presente studio permettono sostanzialmente di confermare che tutti i pesci del Ceresio, con l'unica eccezione degli agoni, presentano una contaminazione dell'ordine di ≤ 4 pg WHO-TEQ/g. Gli agoni primaverili presentano dei livelli di dl-PCB vicini al valore massimo di 8 pg/g WHO-TEQ ma, considerando la media annua, è stato riscontrato un margine rassicurante dell'ordine del 20% sul valore massimo.

Nel loro complesso le tendenze osservate consentono di affermare che, dopo una importante riduzione negli anni '90, la contaminazione da sostanze estranee organoclorurate nei pesci del Ceresio sembrerebbe continuare la sua positiva tendenza al ribasso, ma a un ritmo decisamente più lento nell'ultimo decennio.

Anche per i tenori di mercurio sono evidenti delle differenze tra le diverse specie ittiche. Per esempio, con 115 $\mu\text{g}/\text{kg}$, le concentrazioni negli agoni sono mediamente e sistematicamente più alti rispetto a quelli dei gardon (80 $\mu\text{g}/\text{kg}$) e dei lavarelli (71 $\mu\text{g}/\text{kg}$). D'altra parte, nonostante una media in linea con quella di gardon e lavarelli, le differenze stagionali del tenore di mercurio nei persici appaiono molto marcate (media: 84 $\mu\text{g}/\text{kg}$, minimo: 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$, massimo: 132 $\mu\text{g}/\text{kg}$).

Da un punto di vista sanitario, e in particolare per quanto riguarda l'idoneità al consumo umano dei pesci analizzati, è possibile affermare che le tracce delle sostanze estranee considerate nella presente indagine sono molto rassicuranti. Infatti non si registra nessun superamento dei valori massimi imposti dalla legge (svizzera, italiana e comunitaria). Mentre questo studio si è concentrato sulla presenza in tracce di DDT, i-PCB, HCB, HCH e Hg, indagini precedenti hanno incluso anche la quantificazione di diversi composti organici (nitro aromatici, Clordano, Eptacloro, Aldrin, Dieldrin e Endrin) e inorganici (i metalli e metalloidi arsenico, cadmio, cromo, piombo, rame e zinco, gli isotopi radioattivi del cesio) (Ceschi *et al.* 1996; Repubblica e Cantone Ticino, 2000 e 2007), che permettono di irrobustire e ampliare le stesse conclusioni rassicuranti.

2.5 Tabelle

Tabella 2.3: Risultati relativi ad agoni catturati dal Ceresio in diversi periodi del 2009. Sono riportati i dati medi riferiti all'analisi di N campioni per un totale di n pesci singoli.

Periodo cattura		Aprile	Giugno	Settembre	Dicembre
No. campioni N		2	2	1	1
No. pesci totale n		6	10	6	2
Peso lordo media	g	525.0	390.7	517.0	493.5
Lunghezza media	cm	36.3	33.2	38.2	36.5
Grasso	%	10.7	6.1	10.5	13.1
o,p'-DDE	µg/kg	2.1	2.1	1.2	0.8
p,p'-DDE	µg/kg	17.7	12.9	11.5	13.9
o,p'-DDT	µg/kg	1.8	1.9	1.1	1.1
p,p'-DDT	µg/kg	4.1	5.3	2.7	3.6
o,p'-DDD	µg/kg	2.6	1.3	0.8	0.9
p,p'-DDD	µg/kg	2.8	3.6	1.6	2.0
DDT_{tot}	µg/kg	31.1	27.2	18.9	22.3
HCB	µg/kg	0.4	0.7	0.6	0.6
Gamma-HCH	µg/kg	0.4	0.2	0.2	0.3
Beta-HCH	µg/kg	0.6	0.4	0.2	0.3
PCB-28	µg/kg	1.7	1.5	1.5	1.4
PCB-52	µg/kg	4.6	3.8	2.9	3.3
PCB-101	µg/kg	11.9	10.8	8.6	9.8
PCB-138	µg/kg	20.9	16.1	13.3	15.9
PCB-153	µg/kg	21.3	17.9	14.3	16.3
PCB-180	µg/kg	7.9	7.4	5.8	6.1
i-PCB_{tot}	µg/kg	68.2	57.5	46.2	52.8
Hg	µg/kg	113	107	108	130

Tabella 2.4: Risultati relativi a gardon catturati dal Ceresio in diversi periodi del 2009. Sono riportati i dati medi riferiti all'analisi di N campioni per un totale di n pesci singoli.

Periodo cattura		Aprile	Giugno	Settembre	Dicembre
No. campioni N		3	3	3	3
No. pesci totale n		15	15	15	15
Peso lordo media	g	274.0	247.3	247.7	323.3
Lunghezza media	cm	26.5	25.9	25.5	28.3
Grasso	%	1.3	1.9	1.8	2.1
o,p'-DDE	µg/kg	0.1	0.2	0.4	0.1
p,p'-DDE	µg/kg	4.5	2.9	1.6	2.7
o,p'-DDT	µg/kg	0.4	0.3	0.3	0.2
p,p'-DDT	µg/kg	0.4	1.3	0.2	0.2
o,p'-DDD	µg/kg	0.4	0.3	0.2	0.2
p,p'-DDD	µg/kg	0.6	0.9	0.3	0.3
DDT_{tot}	µg/kg	6.4	6.0	3.0	3.7
HCB	µg/kg	0.1	0.2	0.1	0.2
Gamma-HCH	µg/kg	<0.1	0.1	<0.1	0.1
Beta-HCH	µg/kg	<0.1	0.1	0.1	<0.1
PCB-28	µg/kg	0.3	0.3	0.3	0.3
PCB-52	µg/kg	0.8	0.8	0.6	0.7
PCB-101	µg/kg	2.8	2.3	1.2	2.0
PCB-138	µg/kg	4.5	3.5	1.6	2.8
PCB-153	µg/kg	4.8	4.0	1.7	2.9
PCB-180	µg/kg	1.9	1.7	0.7	1.0
i-PCB_{tot}	µg/kg	15.1	12.6	6.1	9.6
Hg	µg/kg	92	71	76	81

Tabella 2.5: Risultati relativi a lavarelli catturati dal Ceresio in diversi periodi del 2009. Sono riportati i dati medi riferiti all'analisi di N campioni per un totale di n pesci singoli.

Periodo cattura		Aprile	Giugno	Settembre	Dicembre
No. campioni N		2	3	1	2
No. pesci totale n		10	4	1	5
Peso lordo media	g	1149.0	1210.0	1100.0	411.7
Lunghezza media	cm	47.2	49.5	44.0	35.1
Grasso	%	8.1	5.0	6.9	2.8
o,p'-DDE	µg/kg	0.3	0.2	1.1	0.1
p,p'-DDE	µg/kg	10.2	10.5	4.2	4.7
o,p'-DDT	µg/kg	0.7	0.6	0.6	0.3
p,p'-DDT	µg/kg	2.5	2.0	1.5	1.3
o,p'-DDD	µg/kg	0.8	0.2	0.3	0.2
p,p'-DDD	µg/kg	2.8	2.4	1.3	1.0
DDT_{tot}	µg/kg	17.3	15.9	8.9	7.6
HCB	µg/kg	0.5	0.5	0.3	0.3
Gamma-HCH	µg/kg	0.2	0.1	0.1	0.1
Beta-HCH	µg/kg	0.3	0.2	0.2	0.1
PCB-28	µg/kg	1.0	0.7	0.8	0.7
PCB-52	µg/kg	2.8	2.1	2.5	1.5
PCB-101	µg/kg	6.9	6.3	5.6	3.8
PCB-138	µg/kg	11.5	11.1	7.0	5.7
PCB-153	µg/kg	12.8	13.0	7.3	6.3
PCB-180	µg/kg	5.3	6.8	3.3	2.5
i-PCB_{tot}	µg/kg	40.3	40.0	26.5	20.5
Hg	µg/kg	78	57	87	61

Tabella 2.6: Risultati relativi a persici catturati dal Ceresio in diversi periodi del 2009. Sono riportati i dati medi riferiti all'analisi di N campioni per un totale di n pesci singoli.

Periodo cattura		Aprile	Giugno	Settembre	Dicembre
No. campioni N		3	3	3	3
No. pesci totale n		15	15	15	12
Peso lordo media	g	264.8	146.3	142.3	262.3
Lunghezza media	cm	24.7	22.2	20.7	25.2
Grasso	%	1.0	1.1	0.7	1.2
o,p'-DDE	µg/kg	0.3	0.6	0.6	0.1
p,p'-DDE	µg/kg	3.1	3.4	0.6	1.5
o,p'-DDT	µg/kg	0.2	0.3	0.1	0.1
p,p'-DDT	µg/kg	0.6	2.2	0.1	0.4
o,p'-DDD	µg/kg	0.4	0.3	0.1	0.1
p,p'-DDD	µg/kg	0.6	0.7	0.1	0.2
DDT_{tot}	µg/kg	5.1	7.4	1.7	2.5
HCB	µg/kg	<0.1	0.2	<0.1	0.1
Gamma-HCH	µg/kg	<0.1	0.1	<0.1	0.1
Beta-HCH	µg/kg	0.1	0.1	<0.1	<0.1
PCB-28	µg/kg	0.2	0.2	0.1	0.1
PCB-52	µg/kg	0.9	0.7	0.2	0.5
PCB-101	µg/kg	2.5	2.6	0.6	1.4
PCB-138	µg/kg	4.2	4.7	0.9	2.2
PCB-153	µg/kg	4.2	5.3	0.9	2.2
PCB-180	µg/kg	1.7	2.5	0.4	0.9
i-PCB_{tot}	µg/kg	13.6	15.9	3.0	7.3
Hg	µg/kg	132	65	50	88

3 Bibliografia

Ceschi M., De Rossa M. e Jäggli M. 1996. Contaminanti organici, inorganici e radionuclidi nell'ittofauna dei laghi Ceresio e Verbano (bacini svizzeri). *Trav. chim. aliment. hyg.* 87: 189–211.

CIP AIS. 2007. Monitoraggio della presenza del DDT e di altri contaminanti nell'ecosistema Lago Maggiore. Rapporto annuale aprile 2006 – marzo 2007 e Rapporto Finale 2001–2007. Ed. Commissione Internazionale per la protezione delle acque italo-svizzere: 102.

CIP AIS. 2009. Indagini su DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema Lago Maggiore. Rapporto annuale 2008. Ed. Commissione Internazionale per la protezione delle acque italo-svizzere: 85.

CISPP 2009. Rapporto informativo sulla pesca nel Lago di Lugano. Sottocommissione Tecnica della Commissione Italo-Svizzera per la pesca.

Commissione Europea. 2006. Regolamento (CE) n. 1881/2006 della Commissione del 19 dicembre 2006. *Gazzetta ufficiale dell'Unione Europea* L 364/5-24.

Deutsche Forschungsgemeinschaft. 1991. Methodensammlung zur Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln, Methode S19 (9. Lieferung). Verlag Chemie GmbH, Weinheim.

Dipartimento federale dell'interno (DFI). 2005. Ordinanza del DFI sulle sostanze estranee e sui componenti presenti negli alimenti del 26 giugno 1995. RS 817.021.23. Berna.

Repubblica e Cantone Ticino. 2000. Rapporto d'esercizio del Laboratorio cantonale 2000.

Repubblica e Cantone Ticino. 2002. Rapporto d'esercizio del Laboratorio cantonale 2002.

Repubblica e Cantone Ticino. 2007. Rapporto d'esercizio del Laboratorio cantonale 2007.

Repubblica e Cantone Ticino. 2008. Rapporto d'esercizio del Laboratorio cantonale 2008.

Schmid P., Holm P., Brüscheiler B., Kuchen A., Staub E. e Tremp J. 2010. Polychlorierte Biphenyle (PCB) in Gewässer der Schweiz. Daten zur Belastung von Fischen und Gewässern mit PCB und Dioxinen, Situationsbeurteilung. *Umwelt-Wissen* Nr. 1002. Bundesamt für Umwelt, Bern.

Solcà N., De Rossa M. e Jermini M. 2006. Monitoring of DDTs in fishes of the lake Maggiore. *Mitt. Lebensm. Hyg.*, 97: 348–357.

Specht W. e Tillkes M. 1980. Gas-chromatographische Bestimmung von Rückständen an Pflanzenbehandlungsmitteln nach Clean-up über Gel Chromatographie und Mini-Kieselgel-Säulen-Chromatographie. 3 Mitteilung. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 301: 300–307.

Specht W. e Tillkes M. 1985. Gas-chromatographische Bestimmung von Rückständen an Pflanzenbehandlungsmitteln nach Clean-up über Gel Chromatographie und Mini-Kieselgel-Säulen-Chromatographie. 5 Mitteilung. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 322: 443–455.

Steingruber S. e Colombo L. 2006. Impacts of Air Pollution on Alpine Lakes and Rivers. Chemistry and biology in Alpine lakes and rivers in Southern Switzerland related to acidification from long-range transboundary air pollution: Monitoring results from 1980–2004. Environmental studies no. UW–0619. Federal Office for the Environment, Bern: 74 p.

Steinwandter H. 1985. Universal 5 min on-line method for extracting and isolating pesticide residues and industrial chemicals. Fresenius Z. Anal. Chem., 322: 752–754.