

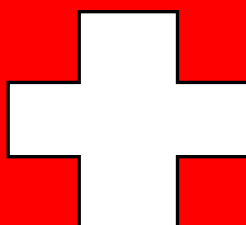
Commissione Internazionale  
per la protezione delle acque italo-svizzere

## **Lago Ceresio: Indagine su DDT e sostanze pericolose**

Programma quinquennale 2008 - 2012  
**Rapporto annuale 2010**

*a cura di Antonio Pessina*

Bellinzona 2011





Commissione Internazionale per la  
protezione delle acque italo-svizzere

**Lago Ceresio:**  
**Indagine su DDT e sostanze pericolose**

Programma quinquennale 2008-2012

**Rapporto annuale 2010**

*a cura di Antonio Pessina*

Bellinzona 2011

## **Indice**

1	Introduzione.....	5
2	Biomonitoraggio molluschi.....	6
2.1	Campionamento.....	6
2.2	Analisi di DDT e PCB.....	7
2.3	Analisi di mercurio.....	10
2.4	Conclusioni.....	10
3	Bibliografia.....	11

## 1 Introduzione

(Antonio Pessina)

Il programma quinquennale di indagini su DDT e sostanze pericolose nel Lago di Lugano prevede il biomonitoraggio di diversi comparti ambientali quali il comparto ittico e i molluschi ed un'indagine sui sedimenti lacustri.

Gli studi previsti durante il periodo 2008-2012 si inseriscono nell'ottica di confermare e di ampliare le conoscenze sulle sostanze pericolose, già acquisite nell'ambito di indagini passate rivolte in modo particolare al comparto ittico. Rispetto agli studi precedenti, il programma 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 e nei molluschi, 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 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 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.

Il mercurio è un elemento tossico, di origine naturale, presente in alcuni minerali (per esempio nel cinabro). Esso può essere disperso nell'ambiente da processi naturali quali le eruzioni vulcaniche o l'erosione delle rocce. La sua diffusione antropica è legata alla mobilitazione di impurezze durante la combustione di combustibili fossili, in particolare del carbone, durante processi industriali o durante lo smaltimento di prodotti contenenti mercurio oppure rimobilitazione da siti contaminati. Per le sue caratteristiche fisiche, il mercurio è stato usato in strumenti di controllo, in dispositivi elettrici ed elettronici, nella produzione di cloro e plastiche, nelle amalgame dentarie. I composti del mercurio sono stati impiegati in prodotti fitosanitari, in vernici antivegetative oppure come medicinali o disinfettanti. L'utilizzo del mercurio e dei suoi composti è largamente proibito ed è permesso soltanto in pochi settori specifici. Il metilmercurio, che si può formare in un contesto acquoso a partire dal mercurio elementare, è tossico e può essere assunto dall'uomo tramite l'alimentazione. Come per POP si assiste ad un fenomeno di bioaccumulazione e di biomagnificazione nel tessuto adiposo con rischi per la salute e l'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 e del mercurio per l'ecosistema del Ceresio.

In questo rapporto sono illustrati i risultati raccolti durante la campagna 2010 riguardante il biomonitoraggio dei molluschi. Le indagini sui sedimenti sono previste negli anni 2011-2012 e verranno discusse nell'ambito di successivi rapporti.

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  
Pessina Antonio, Ufficio per la protezione e la depurazione delle acque  
Putelli Tiziano, Ufficio della caccia e della pesca  
Righetti Germano, Laboratorio SPAAS  
Solcà Nicola, Ufficio delle industrie, della sicurezza e della protezione del suolo
  
- per l'Istituto scienze della terra, SUPSI, 6952 Canobbio:  
Simona Marco  
Veronesi Mauro
  
- per l'Istituto di Ricerche sulle Acque (CNR-IRSA), Brugherio (MB)  
Guzzella Licia

## **2 Biomonitoraggio molluschi**

### **2.1 *Campionamento***

*(Mauro Veronesi, IST-SUPSI)*

I molluschi sono stati raccolti a luglio e a settembre 2010 nelle seguenti tre stazioni del Lago di Lugano:

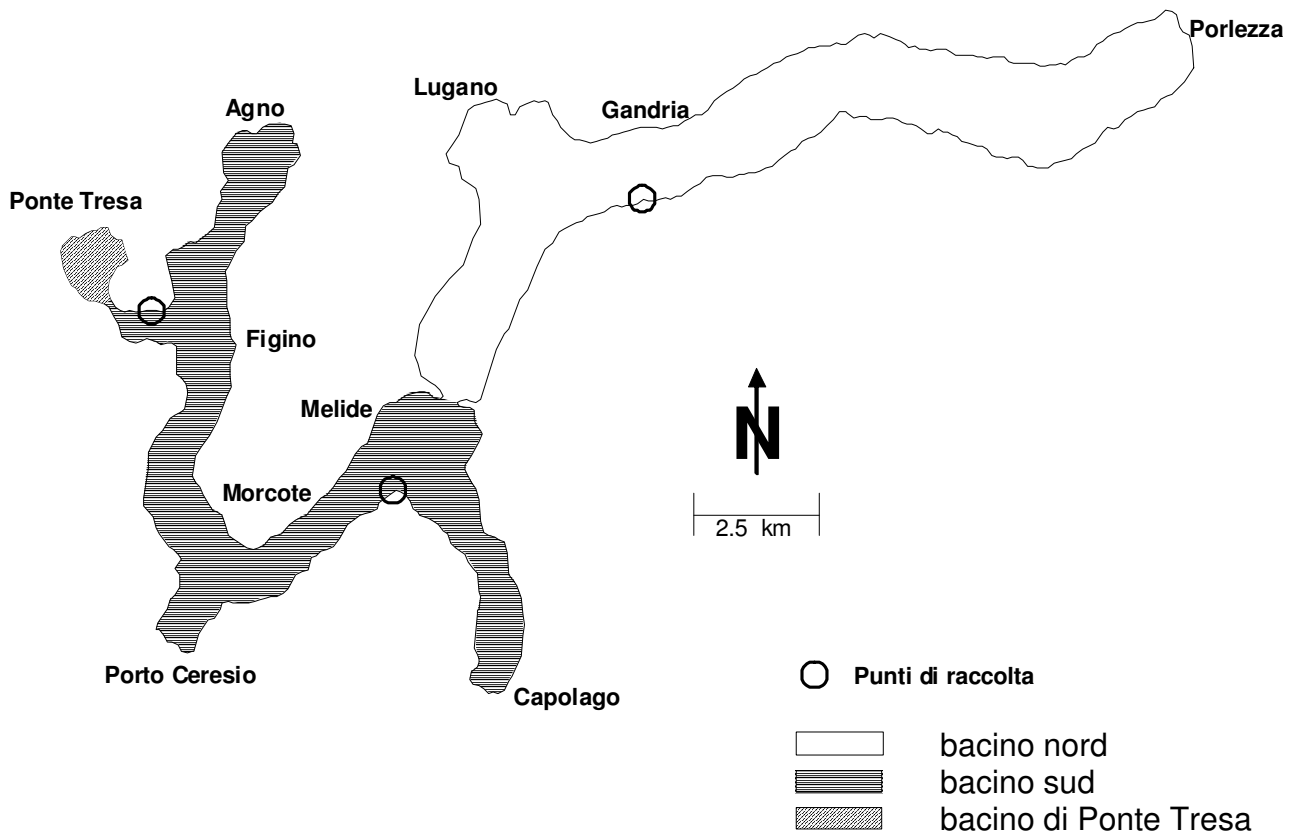
- Bacino Nord, Comune di Lugano, zona Landessa, Cantine di Gandria: coordinate 721095 / 94675
- Bacino Sud, Comune di Brusino, punta Pojana: coordinate 717056 / 88301
- Bacino Sud, Comune di Caslano, monte Caslano: coordinate 712008 / 90843

rappresentate nella figura1.

I punti sono stati scelti in ragione del loro limitato impatto antropico locale.

Per la raccolta della *Dreissena polymorpha* due sub hanno prelevato da ogni sito una ventina di sassi da cui, con una spatola, sono stati delicatamente rimossi i molluschi.

I molluschi (ca. 200 esemplari per stazione) sono stati selezionati per integrità e dimensione (>1 cm), puliti, sciacquati singolarmente e conservati in acqua di lago fino al termine della campagna di raccolta. Una volta sbarcati, i molluschi sono stati tolti dall'acqua, scolati, avvolti in carta d'alluminio e trasferiti in sacchetti di plastica etichettati. Il trasporto è avvenuto in un frigo box con elementi refrigeranti ed infine i campioni sono stati congelati in attesa dell'invio al laboratorio analitico.



**Figura 1** – Stazioni di raccolta di *Dreissena polymorpha* nel Lago di Lugano

## 2.2 Analisi di DDT e PCB

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

I campioni di molluschi, conservati a  $-20^{\circ}\text{C}$ , sono stati scongelati, sgusciati, liofilizzati ed omogenizzati prima dell'estrazione. L'estrazione dei PCB e DDT è stata eseguita mediante l'estrattore Soxhlet automatizzato. L'estratto concentrato è stato purificato tramite passaggio su colonnina contenente silice acida, silicato di potassio, Fluorisil attivato. Il campione è stato poi eluito e concentrato fino a piccolo volume. L'analisi dei composti organici è stata condotta in GC-MS/MS, utilizzando per la quantificazione una retta esterna di calibrazione e uno standard di siringa per verificare la bontà dell'iniezione. La validazione del metodo è stata effettuata, analizzando il materiale certificato fornito dal NIST (National Institute of Standard and Technology) SRM 1947 Lake Michigan Fish Tissue. La precisione del metodo di analisi adottato è pari a circa il 20%. I limiti di rilevabilità per le misure di DDT e PCB in ng/g p.s. sono pari a 0.05 ng/g p.s. per ogni composto analizzato, mentre per le misure in ng/g lip. p.s. variano da 1.6 a 3 ng/g lip. p.s. a seconda della quantità estratta e del tipo di campione.

La misura della percentuale di grassi è stata effettuata mediante determinazione gravimetrica su un'aliquota estratta con la stessa procedura, ma separatamente. L'estratto è stato in questo caso essiccato sotto flusso di azoto e portato a peso costante a  $105^{\circ}\text{C}$ . I risultati relativi alle analisi di DDT, PCB e alle percentuali di grasso sono riportati in Tabella 1 espresse in ng/g su peso secco (p.s.).

**Tabella 1** – Risultati (ng/g p.s.) di DDT e PCB e % di lipidi negli individui di *Dreissena polymorpha* prelevati nel luglio e ottobre 2010 nelle tre stazioni del Lago di Lugano

luglio 2010				ottobre 2010			
DDT	Caslano	Brusino	Gandria	DDT	Caslano	Brusino	Gandria
<b>ng/g p.s.</b>				<b>ng/g p.s.</b>			
o,p'-DDD	1.10	1.33	1.45	o,p'-DDD	1.15	2.28	1.49
p,p'-DDD	2.20	5.03	5.27	p,p'-DDD	3.91	6.53	4.93
o,p'-DDE	1.20	0.92	1.45	o,p'-DDE	1.26	1.58	1.04
p,p'-DDE	5.50	2.15	3.27	p,p'-DDE	4.06	4.90	2.84
o,p'-DDT	0.75	1.44	0.80	o,p'-DDT	0.79	2.46	0.90
p,p'-DDT	1.13	1.79	1.67	p,p'-DDT	1.26	3.88	2.24
<b>DDT totale</b>	<b>11.88</b>	<b>12.67</b>	<b>13.92</b>	<b>DDT totale</b>	<b>12.42</b>	<b>21.62</b>	<b>13.44</b>
PCB	Caslano	Brusino	Gandria	PCB	Caslano	Brusino	Gandria
<b>ng/g p.s.</b>				<b>ng/g p.s.</b>			
PCB 18	0.13	0.13	0.15	PCB 18	0.16	0.20	0.15
PCB 28+31	0.13	0.13	0.15	PCB 28+31	0.16	0.20	0.15
PCB 52	0.13	0.13	0.15	PCB 52	0.16	0.20	0.15
PCB 44	0.13	0.13	0.15	PCB 44	0.16	0.20	0.15
PCB 101	0.75	0.77	0.09	PCB 101	0.78	0.51	0.90
PCB 149	0.75	0.38	0.06	PCB 149	0.36	0.49	0.90
PCB 118	0.75	0.38	0.06	PCB 118	0.39	0.51	0.60
PCB 153	1.50	0.77	0.09	PCB 153	0.78	0.53	1.49
PCB 138	1.88	0.77	0.12	PCB 138	0.78	0.41	1.94
PCB 180	0.38	0.38	0.06	PCB 180	0.78	0.29	0.90
PCB 170	0.13	0.13	0.15	PCB 170	0.39	0.20	0.60
PCB 194	0.13	0.13	0.15	PCB 194	0.16	0.20	0.15
PCB 209	0.13	0.13	0.15	PCB 209	0.16	0.20	0.15
<b>PCB totale</b>	<b>6.88</b>	<b>4.36</b>	<b>1.54</b>	<b>PCB totale</b>	<b>5.20</b>	<b>4.16</b>	<b>8.21</b>
<b>% secco</b>	<b>8.0</b>	<b>7.8</b>	<b>6.6</b>	<b>% secco</b>	<b>6.4</b>	<b>4.9</b>	<b>6.7</b>

Le concentrazioni osservate di DDT sono perfettamente simili ed omogenee nei due campionamenti eseguiti con la sola eccezione del DDT nel campionamento di Brusino dell'ottobre 2010, la cui concentrazione risulta circa doppia rispetto a quella misurata nel luglio 2010.

La presenza dei metaboliti, p,p'-DDD e p,p'-DDE, anziché del composto parentale p,p'-DDT, evidenzia una contaminazione non dovuta a fonti locali di contaminazione da questo insetticida nel territorio, a differenza da quanto si osserva per il Lago Maggiore.

Le concentrazioni di DDT sono, comunque, circa doppie rispetto a quelle della somma dei PCB, evidenziando che esiste una pressione dovuta a questa fonte di contaminazione, anche se non diretta nel bacino. Infatti, rispetto ai livelli misurati nel Lago Maggiore, le concentrazioni di DDT rilevate nel Lago di Lugano normalizzate su base lipidica



(Tabella 2) risultano almeno dimezzate, se le confrontiamo con le stazioni meno contaminate (es. Brissago, Luino, Brebbia) del lago Maggiore.

Per i PCB la contaminazione è minore e varia da 1 a 8 ng/g p.s. a seconda delle stazioni e del campionamento e anche in questo caso le concentrazioni del Lago di Lugano sono inferiori a quelle del Lago Maggiore e pari ad un quarto, se confrontate con quelle meno contaminate del Lago Maggiore (es. Brissago, Luino).

**Tabella 2** – Risultati (ng/g lip. p.s.) di DDT e PCB in individui di *Dreissena polymorpha* prelevati nel luglio e ottobre 2010 in tre stazioni del Lago di Lugano

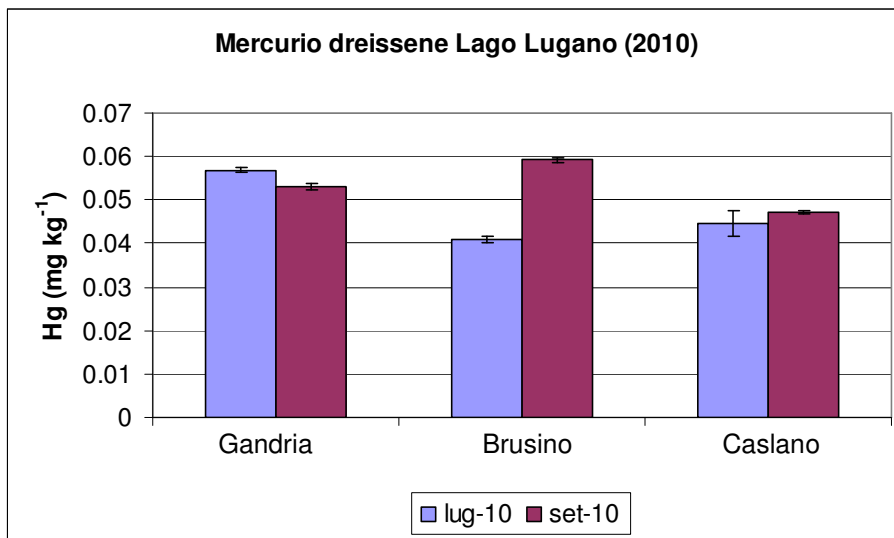
luglio 2010				ottobre 2010			
DDT	Caslano	Brusino	Gandria	DDT	Caslano	Brusino	Gandria
ng/g peso secco base lipidica				ng/g peso secco base lipidica			
o,p'-DDD	20.75	16.46	26.94	o,p'-DDD	21.73	40.03	26.18
p,p'-DDD	41.51	62.04	97.64	p,p'-DDD	73.70	114.57	86.41
o,p'-DDE	22.64	11.40	26.94	o,p'-DDE	23.70	27.71	18.33
p,p'-DDE	103.77	26.59	60.61	p,p'-DDE	76.65	85.93	49.75
o,p'-DDT	14.15	17.73	14.81	o,p'-DDT	14.81	43.11	15.73
p,p'-DDT	21.23	22.16	30.86	p,p'-DDT	23.70	68.03	39.32
<b>DDT totale</b>	<b>224.06</b>	<b>156.38</b>	<b>257.80</b>	<b>DDT totale</b>	<b>234.30</b>	<b>379.38</b>	<b>235.72</b>
PCB	Caslano	Brusino	Gandria	PCB	Caslano	Brusino	Gandria
ng/g peso secco base lipidica				ng/g peso secco base lipidica			
PCB 18	<2.45	<1.60	<2.77	PCB 18	<3.02	<3.51	<2.63
PCB 28+31	<2.45	<1.60	<2.77	PCB 28+31	<3.02	<3.51	<2.63
PCB 52	<2.45	<1.60	<2.77	PCB 52	<3.02	<3.51	<2.63
PCB 44	<2.45	<1.60	<2.77	PCB 44	<3.02	<3.51	<2.63
PCB 101	14.15	9.50	13.70	PCB 101	14.74	9.12	15.71
PCB 149	14.15	4.75	10.74	PCB 149	6.78	8.59	16.14
PCB 118	14.34	4.57	6.30	PCB 118	7.37	8.95	10.47
PCB 153	28.30	9.50	11.30	PCB 153	14.74	9.31	26.18
PCB 138	35.38	9.75	3.52	PCB 138	13.77	7.16	34.04
PCB 180	7.08	4.75	5.00	PCB 180	12.83	5.01	15.71
PCB 170	<2.45	<1.60	<2.77	PCB 170	7.37	3.58	10.47
PCB 194	<2.45	<1.60	<2.77	PCB 194	<3.02	<3.51	<2.63
PCB 209	<2.45	<1.60	<2.77	PCB 209	<3.02	<3.51	<2.63
<b>PCB totale</b>	<b>113.40</b>	<b>42.81</b>	<b>50.56</b>	<b>PCB totale</b>	<b>77.61</b>	<b>51.73</b>	<b>128.74</b>
<b>% lipidi sul peso secco</b>	<b>5.3</b>	<b>8.1</b>	<b>5.4</b>	<b>% lipidi sul peso secco</b>	<b>5.3</b>	<b>5.7</b>	<b>5.7</b>

### 2.3 Analisi di mercurio

(Davide A.L. Vignati, Alessandra Pola, CNR-IRSA, Brugherio-MB)

La quantificazione delle concentrazioni di Hg (figura 1) è stata effettuata tramite lo strumento AMA254, analizzatore solido-liquido dedicato all'analisi del mercurio. La precisione delle misure sui singoli campioni è stata del 10 % (o inferiore) in tutti i casi e l'accuratezza delle misure (valutata con l'utilizzo del materiale T13, Mussel tissue) del 105%.

I livelli di mercurio misurati nelle singole stazioni non mostrano differenze di rilievo ad eccezione, come già verificato per il DDT, della stazione di Brusino, dove le concentrazioni misurate in ottobre sono 1.5 volte superiori rispetto a quelle di luglio. Le differenze tra i siti, sebbene possano ritenersi significative dal punto di vista analitico, grazie all'elevata precisione delle misure, non sono sistematiche nei due periodi e necessitano di un approfondimento.



**Figura 2** - Concentrazioni di Hg totale (mg/kg p.s.) in individui di *Dreissena polymorpha* prelevati nel luglio e ottobre 2010 in tre stazioni del Lago di Lugano

Rispetto al bacino del Lago Maggiore (per il quale è nota una contaminazione storica da Hg), i tenori di mercurio misurati nel Ceresio sono paragonabili a quelli degli esemplari raccolti nelle stazioni lungo l'asse nord-sud del Verbano negli anni dal 2008 al 2010. La concentrazione media per le tre stazioni (Gandria, Brusino e Lugano) e sui due periodi è di  $0.050 \pm 0.007$  mg/kg p.s. ed è perfettamente paragonabile a quella di  $0.049 \pm 0.002$  mg/kg p.s. relativa sempre al Lago di Lugano e riportata in Camusso et al. (2001) per le stazioni di Porlezza, Poiana e Brusimpiano relative a prelievi effettuati nel giugno 1996.

### 2.4 Conclusioni

Il mercurio e gli 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).

Le concentrazioni di DDT, di PCB e dei loro metaboliti, osservate nei campionamenti di *Dreissena polymorpha* del 2010 escludono fonti attive locali nel bacino imbrifero del Lago Ceresio. Infatti tra le varie forme di DDT, i metaboliti p,p'-DDD e p,p'-DDE sono i composti prevalenti. Nel lago Ceresio, i campioni raccolti nelle tre stazioni studiate presentano livelli di DDT e PCB inferiori rispetto ai livelli misurati in campioni raccolti nelle stazioni meno contaminate del Lago Maggiore. Le concentrazioni rilevate nel Lago di Lugano normalizzate su base lipidica risultano per il DDT almeno dimezzate (es. Brissago, Luino, Brebbia) e per i PCB pari a un quarto (es. Brissago, Luino).

I tenori di mercurio osservati nei campioni di *Dreissena polymorpha* durante questo studio, confermano i tenori descritti da Camusso et al. (2001) relativi ad una campagna analitica di giugno 1996 e sono comparabili con quelli raccolti lungo l'asse nord-sud del Verbano negli anni 2008-2010.

Tutti i valori di DDT e mercurio riscontrati nei campioni di *Dreissena polymorpha* sono inferiori ai "valori limite" fissati dall'Ordinanza federale sulle sostanze estranee e sui componenti del 26 giugno 1995 (Stato 1° giugno 2011). Per i molluschi i valori limite sono rispettivamente 4 mg/kg (peso fresco) per il DDT e 0.5 mg/kg (peso fresco) per il mercurio.

Siccome l'accumulo di contaminanti è dipendente dal ciclo riproduttivo di *Dreissena polymorpha* (con picchi massimi in fase pre-riproduttiva) verrà effettuata una campagna di prelievo anche a maggio 2011, in modo da poter procedere all'analisi di individui in fase pre-riproduttiva e confermare i risultati della raccolta 2010.

### **3 Bibliografia**

Camusso M., Balestrini R., and Binelli A. (2001). Use of zebra mussel (*Dreissena polymorpha*) to assess trace metal contamination in the largest Italian subalpine lakes. *Chemosphere*, 44: 263-270.

Riva, C., Binelli, A., & Provini, A. (2008). Evaluation of several priority pollutants in zebra mussels (*Dreissena polymorpha*) in the largest Italian subalpine lakes. *Environmental Pollution*, 151(3), 652-662.