

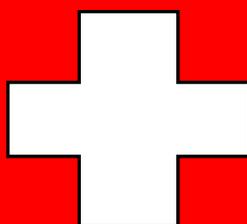
Commissione internazionale
per la protezione delle acque italo-svizzere

Lago Ceresio: indagine su DDT e sostanze pericolose

Programma quinquennale 2008 - 2012
Rapporto annuale 2012

a cura di Antonio Pessina

Bellinzona 2013



BONZA

Commissione internazionale per la
protezione delle acque italo-svizzere

Lago Ceresio:
indagine su DDT e sostanze pericolose

Programma quinquennale 2008-2012

Rapporto annuale 2012

a cura di Antonio Pessina

Bellinzona 2013

Indice

1	Introduzione	5
2	Raccolta dei sedimenti	6
3	Datazione con piombo ²¹⁰Pb	6
3.1	Misure di contenuto d'acqua, porosità e densità apparente.....	7
3.2	Profili di porosità.....	7
3.3	Misure di attività del 210Pb.....	8
3.4	Descrizione dei profili di 210Pb.....	9
3.5	Profili di attività di 210Pb vs porosità.....	10
3.6	Calcolo dei tassi di sedimentazione.....	10
4	Analisi di IPA, DDT e PCB	11
5	Analisi di metalli in traccia	16
6	Conclusioni	20
7	Riferimenti bibliografici	21

BOWMA

1 **Introduzione**

(Antonio Pessina)

Il programma quinquennale “Lago Ceresio: indagini su DDT e sostanze pericolose” consiste nel biomonitoraggio dei comparti ambientali pesci, molluschi e sedimenti lacustri.

Gli studi previsti durante il periodo 2008-2012 hanno lo scopo 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 sui livelli di contaminazione.

In questo rapporto sono illustrati i risultati raccolti durante la campagna 2012 riguardante la raccolta e l'analisi di sedimenti. I prelievi sono stati eseguiti a dicembre 2011. Le analisi sono state eseguite durante il 2012.

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 Raccolta dei sedimenti

(Mauro Veronesi, IST-SUPSI)

La campagna di raccolta di carote di sedimenti si è svolta a fine 2011. Le carote, raccolte con un carotatore per gravità, sono state sotto campionate a diverse profondità. I siti di campionamento sono i seguenti:

- Bacino Sud, carota denominata Melide, comune di Bissone, coordinate 717742 / 88885 (8,956869 / 45,9413)
- Bacino Sud, carota denominata Figino, comune di Lugano: coordinate 712848 / 90684 (8,894209 / 45,95832)

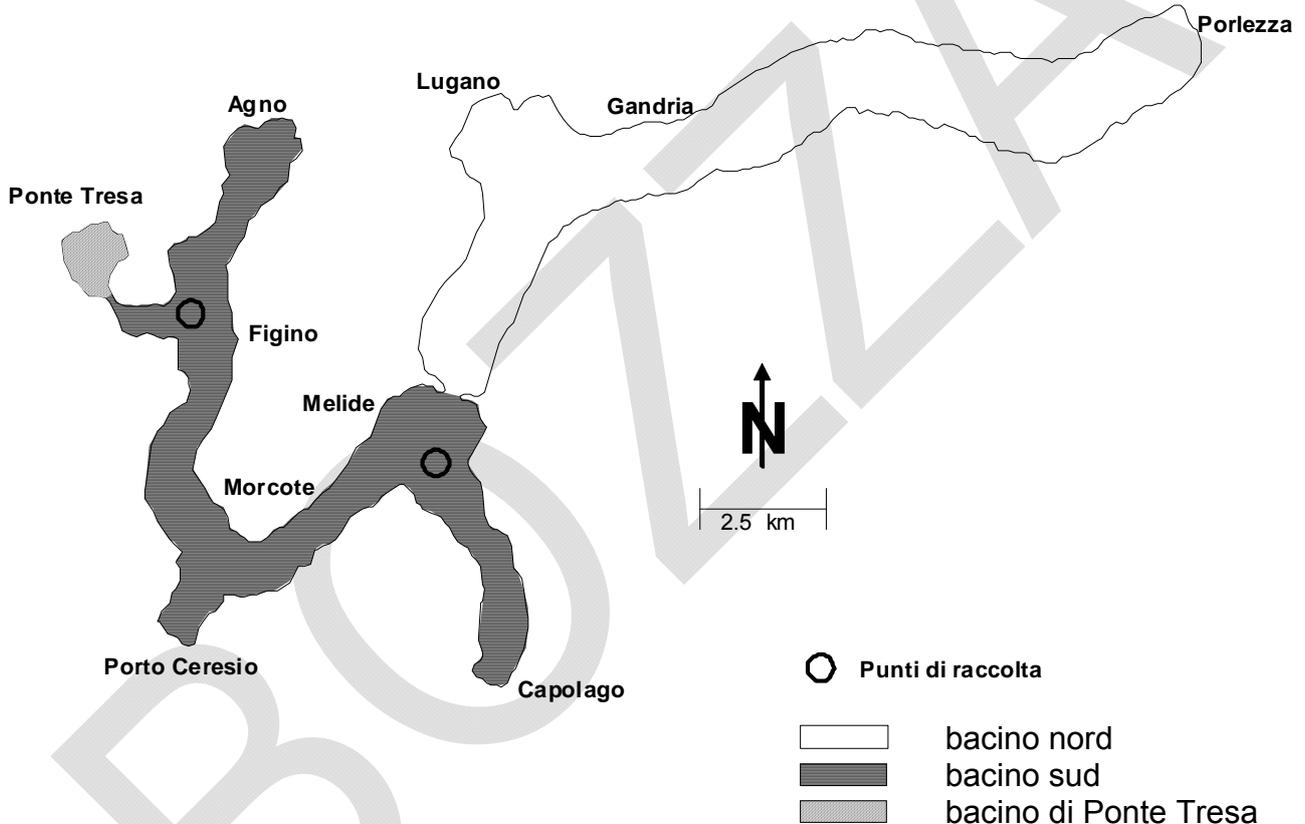


Figura 1 – Siti di prelievo di carote di sedimenti.

3 Datazione con piombo ^{210}Pb

(Leonardo Langone, CNR-ISMAR, Bologna)

Per la determinazione dei tassi di sedimentazione delle due carote di sedimento prelevate in località Melide e Figino sono state sezionate in sezioni di 1 cm fino a 24 cm di profondità, poi si è proceduto con sezioni di 2 cm di spessore fino a 52 cm di profondità. Su queste sezioni si è misurata la porosità e l'attività del ^{210}Pb .

Il ^{210}Pb è un isotopo radioattivo naturale appartenente alla serie di decadimento dell' ^{238}U . Un radioisotopo può essere generalmente utilizzato per studiare periodi pari a circa 4-5

volte il suo tempo di dimezzamento. Il ^{210}Pb ($t_{1/2} = 22,3$ anni) è stato ampiamente utilizzato negli ultimi decenni come tracciante di processi sedimentari in ambiente acquatico su una scala temporale di 100-150 anni.

La principale sorgente di ^{210}Pb per gli ambienti acquatici è costituita dall'atmosfera, dove è prodotto dal decadimento del ^{222}Rn , il quale a sua volta proviene in massima parte per emanazione dai suoli.

Ambienti lacustri e marini costieri sono influenzati da significativi apporti terrestri di ^{210}Pb . Il ^{210}Pb una volta in ambiente acquatico viene facilmente adsorbito alle particelle sedimentarie in caduta nella colonna d'acqua e si accumula sul fondo del bacino. Nel sedimento esiste anche un ^{210}Pb *supportato* (o di background) che deriva dal decadimento *in situ* del ^{226}Ra . Le attività di ^{210}Pb *totale* misurate rappresentano, quindi, la somma di una frazione *supportata* e di una frazione *in eccesso* proveniente dall'esterno, relativa a quella parte che si è attaccata alle particelle durante il ciclo descritto. Per il calcolo delle velocità di sedimentazione e dell'età dei sedimenti viene utilizzata la distribuzione del ^{210}Pb *in eccesso* in funzione della profondità nel sedimento.

In condizioni ottimali il profilo di ^{210}Pb totale ha una forma esponenziale, decrescente verso il basso e tendente ad un valore costante che rappresenta l'attività di ^{210}Pb supportato.

3.1 Misure di contenuto d'acqua, porosità e densità apparente

Nell'analisi del profilo di attività dei radionuclidi è importante considerare il problema della compattazione dei sedimenti, cioè il progressivo decremento del contenuto di acqua negli strati via via che vengono seppelliti e cresce il peso che grava su di essi. Per far sì che il profilo del radionuclide non sia influenzato da questo fenomeno occorre correggere l'asse delle profondità come se tutti gli strati avessero la medesima porosità. In questo caso, tutte le volte che si cita il dato di velocità di sedimentazione andrebbe anche riportato il valore della porosità di riferimento. Un modo alternativo è quello di usare la profondità espressa come massa cumulativa (g cm^{-2}); questa procedura è di gran lunga migliore perché è un sistema univoco e permette di calcolare un tasso di accumulo (T_a) in $\text{g cm}^{-2} \text{a}^{-1}$ che, a differenza della velocità di sedimentazione (V) in cm a^{-1} , è indipendente dal contenuto di acqua.

Per il calcolo del contenuto d'acqua, della porosità e della densità apparente (*dry bulk density*) dei sedimenti è stata utilizzata la perdita in peso ottenuta seccando il sedimento alla temperatura di 50-60°C. Questa quantità costituisce il peso dell'acqua contenuta nel sedimento e permette il calcolo della porosità secondo la formula suggerita da Berner (1971).

3.2 Profili di porosità

Sulla base della perdita in peso sono state calcolate le percentuali di contenuto d'acqua, la porosità e la densità apparente di tutte le fette delle carote scelte. I profili di porosità sono mostrati in Figura 2.

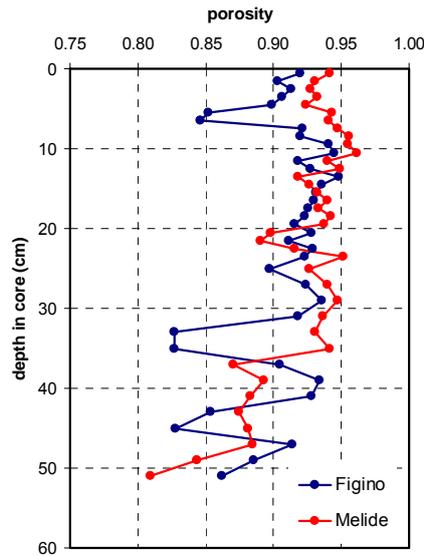


Figura 2 - Profili di porosità delle carote studiate

I valori di porosità delle due carote analizzate sono alti, tipici di sedimenti di lago (valore medio di 0,921 per Melide vs. 0,907 per Figino). Nella carota campionata in località Melide, la porosità è abbastanza costante fino a 36 cm di profondità (valore medio, 0,935) con solo lievi shift a circa 13 cm e tra 20 e 22 cm. Sotto i 36 cm la porosità si abbassa a 0,881. Un ulteriore abbassamento è registrato sotto i 48 cm fino alla base della carota (valore medio, 0,27).

Il profilo di porosità della carota prelevata in località Figino presenta diversi livelli caratterizzati da minore porosità (es., 5-7 cm, 32-36 cm, 42-46 cm). Il valore medio degli intervalli a maggiore porosità è 0,919 vs. 0,839 per quelli a minore porosità.

Il profilo teorico di porosità dovrebbe mostrare un andamento esponenziale, con valori via via minori in profondità man mano che il peso dei sedimenti sovrastanti provoca la progressiva compattazione dei sedimenti. Tuttavia variazioni di granulometria e composizione dei sedimenti possono ulteriormente influenzare il profilo di porosità.

Nessuna delle due carote studiate mostra un andamento esponenzialmente decrescente, indicando da una parte che la compattazione non è sicuramente il processo più importante nella formazione del profilo di porosità. Al contrario gli andamenti sembrano in queste carote maggiormente influenzati dalla granulometria dei sedimenti, con valori minori in corrispondenza di livelli leggermente più grossolani.

3.3 Misure di attività del ^{210}Pb

Il ^{210}Pb ($t_{1/2}=22,26$ anni) decade a ^{210}Bi e poi a ^{210}Po ($t_{1/2}=138,38$ giorni) emettendo particelle beta e radiazioni gamma a bassa energia. L'attività del ^{210}Pb può essere quindi ottenuta sia mediante misura diretta in spettrometria gamma o attraverso la misura del suo figlio, ^{210}Po in spettrometria alfa. In questo caso, la determinazione si basa sul presupposto che i due radionuclidi si trovino in equilibrio secolare e sulla caratteristica del polonio di depositarsi spontaneamente sull'argento quando si trova disciolto in soluzioni acide. Questo fa in modo che gli isotopi del polonio vengano separati selettivamente dagli altri alfa emettitori presenti in soluzione, senza effettuare procedure cromatografiche.

Le fasi del metodo utilizzato in questo esperimento fanno riferimento alla metodologia messa a punto da Frignani & Langone (1991) e Frignani et al. (1993) e possono essere così schematizzate:

- estrazione chimica dai campioni seccati del ^{210}Po con attacco acido (HNO_3 8N) a caldo (110°C), rimozione della sostanza organica con H_2O_2 30%, evaporazione fino a piccoli volumi, eliminazione dell' HNO_3 mediante aggiunte di HCl concentrato, diluizione in 60 mL di HCl 1,5 N, riduzione del Fe mediante aggiunta di acido ascorbico, deposizione spontanea del ^{210}Po su dischetti d'argento. Con l'aggiunta di uno standard interno (^{209}Po) in quantità nota si può valutare l'efficienza di estrazione e deposizione sul dischetto;
- conteggio per circa 2 giorni delle emissioni alfa tramite rilevatori a barriera superficiale al silicio. Gli errori analitici sono compresi tra 5-10%;
- calcolo dell'attività del ^{210}Po .

3.4 Descrizione dei profili di ^{210}Pb

I risultati dell'analisi del ^{210}Pb sono mostrati in Figura 3, in cui in ascissa è stata plottata l'attività del ^{210}Pb totale (Bq kg^{-1}), mentre in ordinata la profondità (cm). L'attività del ^{210}Pb è stata determinata su 16 livelli nella carota di Melide e 13 su quella campionata a Figino.

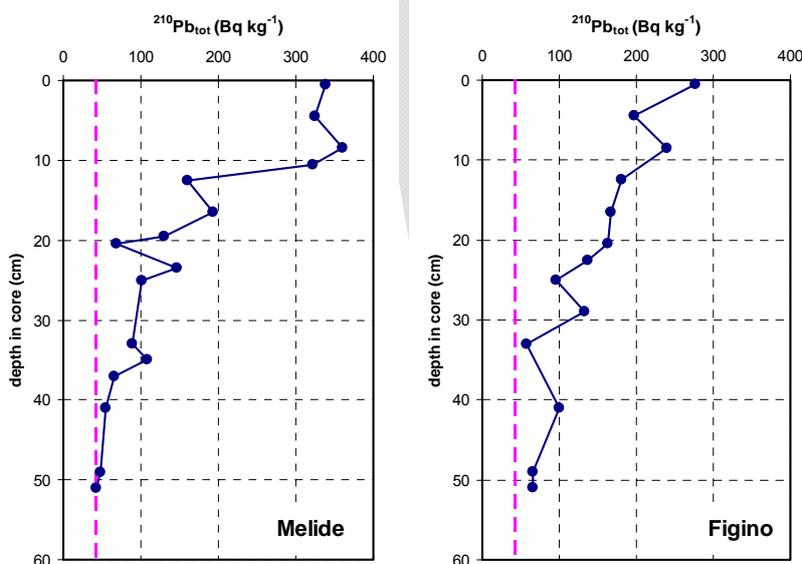


Figura 3 - Profili di ^{210}Pb totale per le due carote considerate. La linea tratteggiata rossa marca il valore di ^{210}Pb supportato scelto dal livello più profondo della carota di Melide per calcolare i valori di ^{210}Pb in eccesso

Nella carota di Melide, al di sotto di un livello di circa 10 cm, caratterizzato da valori pressoché costanti, il profilo di ^{210}Pb totale mostra un andamento decrescente con la profondità seppure con un paio di livelli caratterizzati da minimi relativi di attività a 12-13 cm e 20-21 cm. Il valore di *background* viene raggiunto ad una profondità compresa tra 42 e 48 cm.

Nella carota di Figino, l'attività superficiale di ^{210}Pb totale è leggermente inferiore rispetto alla precedente (277 vs. 338 Bq kg^{-1}). In compenso quest'area sembra non essere disturbata da fenomeni di mescolamento dei sedimenti superficiali. L'andamento è

descrescente con la profondità. Tuttavia anche in questa carota diversi livelli si discostano dall'andamento esponenziale caratterizzati da valori più bassi. In questa carota non è stato raggiunto in profondità il valore di ^{210}Pb costante. Questo avviene quando la velocità di sedimentazione è alta e/o la carota è troppo corta. In altre parole la base della carota è più giovane di 100-150 anni. Si è ovviato utilizzando il valore di ^{210}Pb supportato ricavato dalla carota di Melide considerata come valore regionale di ^{210}Pb supportato.

3.5 Profili di attività di ^{210}Pb vs porosità

In Figura 4 sono state plottate le attività di ^{210}Pb totale vs. le porosità. Si può notare come nella maggior parte dei casi i minimi relativi di ^{210}Pb siano stati misurati in corrispondenza di livelli caratterizzati anche da minimi relativi di porosità, indicando che la litologia di questi livelli differisce rispetto a quella del resto delle due carote. Il comportamento chimico del radioisotopo del Pb non differisce da quello dell'isotopo stabile che ha un'alta affinità con le frazioni più fini del sedimento sulle quali viene adsorbito. Porosità e ^{210}Pb concordemente indicano l'esistenza di livelli di sedimenti leggermente più grossolani rispetto alla granulometria media delle carote studiate. Nella carota di Melide questi livelli sono stati individuati a 13,5 cm, a 20-22 cm e a 36-38 cm di profondità. Nella carota di Figino, a 5-7 cm, a 32-36 cm e a 42-46 cm di profondità.

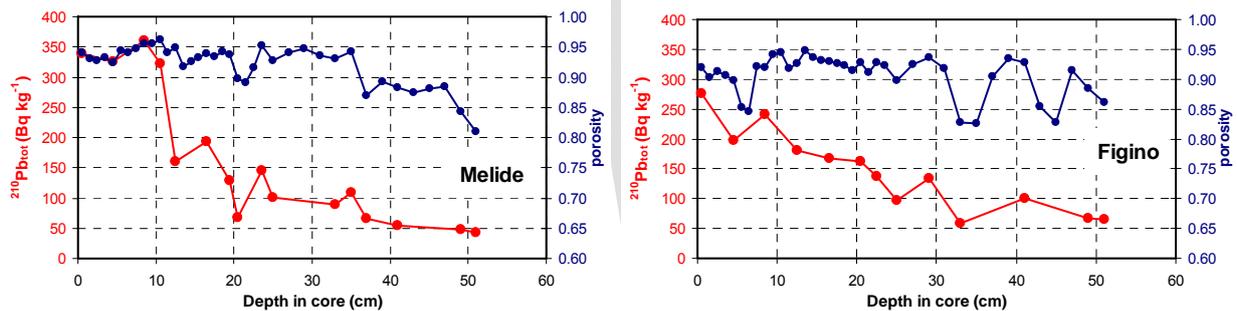


Figura 4 - Profili di ^{210}Pb totale plottati insieme a quelli della porosità

3.6 Calcolo dei tassi di sedimentazione

Il valore di $^{210}\text{Pb}_{\text{bkg}}$ è stato sottratto a tutti i valori di ^{210}Pb totale allo scopo di ottenere l'attività di ^{210}Pb in eccesso ($^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$). In Figura 5 sono mostrati i valori del logaritmo naturale plottati verso la profondità nelle carote. Per calcolare i tassi di sedimentazione è stato poi applicato il modello di Constant Flux – Constant Sedimentation al profilo del logaritmo naturale del $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$, avendo l'accortezza di scartare i valori dei livelli mescolati superficiali della carota di Melide e quelli caratterizzati da sedimenti più grossolani.

La velocità di sedimentazione media per gli ultimi 100 anni calcolata per Melide è pari a $0,336 \text{ cm y}^{-1}$, mentre per Figino è stato calcolato un valore di $0,695 \text{ cm y}^{-1}$, circa doppio rispetto alla carota precedente. Sulla base di questi valori, l'intera carota di Melide potrebbe avere un'età massima pari a 155 anni, mentre quella di Figino solamente di 75 anni.

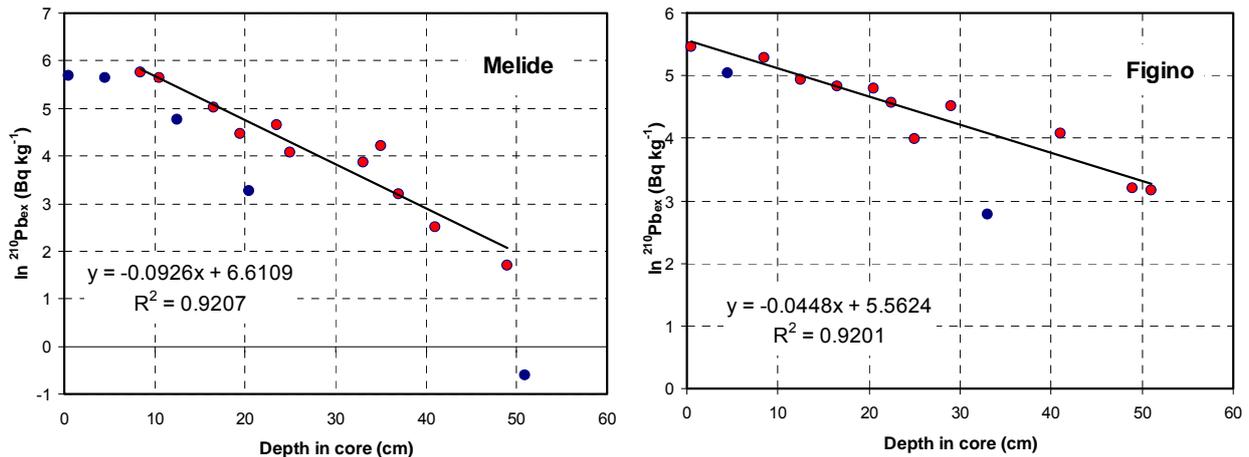


Figura 5 - Logaritmo naturale del ^{210}Pb in eccesso (y) plottato vs. la profondità nella carota (x) relativamente alle carote di Melide e Figino. Sono mostrati anche i best fitting, le relative equazioni e i valori dei coefficienti di correlazione dai quali sono stati calcolati i tassi di sedimentazione. In rosso i livelli utilizzati per il calcolo, quelli blu invece sono stati scartati perché corrispondenti ai livelli mescolati superficiali nella carota di Melide, oppure quelli caratterizzati da sedimenti più grossolani.

E' sorprendente come almeno due livelli grossolani potrebbero essere stati registrati in entrambe le carote e si riferiscono ad eventi rispettivamente avvenuti circa 40-47 e 64-65 anni fa. La carota di Melide registra un ulteriore evento databile circa 110 anni, mentre la carota di Figino, con una maggiore risoluzione, mostra un evento recente che precede di circa 9 anni la data di prelievo della carota. Si può ipotizzare che tali livelli marchino la base di eventi di piena / alluvioni, in genere caratterizzati da sedimenti più grossolani. A tale riguardo sarebbe molto interessante confrontare questi risultati con altri sugli andamenti idrologici dei tributari del lago come riscontro dell'attendibilità dei calcoli di velocità di sedimentazione ottenuti.

4 **Analisi di IPA, DDT e PCB**

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

I campioni di sedimento sono stati congelati a -20°C , scongelati, liofilizzati ed omogenizzati prima dell'estrazione. Tutti i campioni sono stati analizzati con la stessa tecnica analitica utilizzata per il Lago Maggiore (CIP AIS, 2012). I campioni liofilizzati (0,2-1 g) sono stati estratti con il sistema Soxhlet a caldo BÜCHI B-811 (Flawill, Svizzera), impiegando circa 100 mL di solvente n-esano : acetone 3:1 v/v. L'estratto è stato poi purificato con passaggio su una colonnina contenente circa 2 g di una fase composta da silice, allumina neutra e basica per la determinazione degli IPA, mentre su una colonnina impaccata con silice acida, silicato di potassio e Florisil® attivato per la determinazione di DDT e PCB. Per la determinazione analitica si è seguita per gli IPA la metodica di analisi in GC-MS con acquisizione in SIM e per PCB e DDT quella in GC-MS/MS

I composti organoclorurati analizzati sono stati: i congeneri dei PCB 18, 28, 31, 44, 52, 101, 118, 149, 138, 153, 170, 180, 194, 209 e, infine, op'-DDE, pp'-DDE, op'-DDD, pp'-DDD, op'-DDT, pp'-DDT. Gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) considerati sono stati: naftalene, 2-metilnaftalene, 1-metilnaftalene, acenaftilene, acenaftene, fluorene, fenantrene, antracene, fluorantene, pirene, benzo[a]antracene, crisene, benzo-

[b]fluorantene, benzo[k+j]fluorantene, benzo[a]pirene, perilene, indeno[1,2,3-cd]pirene, dibenzo[a,h]antracene, benzo[ghi]perilene.

La quantificazione dei composti organici è stata ottenuta mediante calibrazione con standard esterno (DDT Pesticides MIX 5 e PCB MIX 19 della Dr. Ehrenstorfer, Germania; PAH MIX 2, Sigma-Aldrich, Germania); lo strumento è stato calibrato in un intervallo compreso tra $10 \mu\text{g L}^{-1}$ e $250 \mu\text{g L}^{-1}$.

Per la validazione è stato utilizzato il seguente materiale certificato: sedimento SRM 1939a della NIST per PCB e DDT e sedimento certificato fornito dalla IAEA – International Atomic Energy Agency – Reference Material IAEA-383 “Organochlorine Compounds Petroleum Hydrocarbons and Sterols in Sediment Sample per l’analisi degli IPA.

Sul campione di sedimento liofilizzato è stata condotta la determinazione del carbonio organico, avvenuta per ossidazione del sedimento secco mediante bicromato di potassio ed acido solforico concentrato, secondo il metodo Walkley Black (Jackson, 1958).

In Tabella 1 sono riportati i risultati relativi alle tre sezioni analizzate con l’indicazione dell’età del sedimento, calcolata in base alle rate di sedimentazione stimate dal calcolo dell’attività del ^{210}Pb . Le tre sezioni considerate corrispondono quindi ad un periodo molto recente per il sedimento più superficiale (sezione 0-1 cm), mentre l’età delle altre due sezioni varia in funzione della rata di sedimentazione, così che la carota prelevata a Melide raggiunge la metà del 1800, mentre quella di Figino gli anni '30.

Il valore del contenuto di carbonio organico del sedimento varia da 5 al 9% nella sezioni più recenti, mentre per quelle più profonde si riduce verso valori simili tra le due carote e pari al 2-3%.

Per quanto concerne i valori di DDT totale rilevati (Figura 6), le concentrazioni nei sedimenti superficiali delle due stazioni considerate risultano veramente molto contenute, inferiori ad 1 ng g^{-1} p.s.; quelle nei sedimenti profondi, molto antichi, sono inferiori al limite di rilevabilità del metodo analitico utilizzato e quelle della sezione intermedia sono pari a 19 ng g^{-1} per i sedimenti degli anni'60 della stazione di Melide e a 6 ng g^{-1} per i sedimenti degli anni'80 della stazione di Figino. L’andamento osservato è in accordo con gli usi di questo insetticida cloro-organico che ha avuto il suo massimo utilizzo tra gli anni'60 e gli anni'70. Le concentrazioni osservate nel Lago di Lugano nei sedimenti più recenti sono in ogni caso inferiori di un ordine di grandezza rispetto a quelle osservate nelle stazioni meno contaminate (ad esempio stazione n. 29 a Locarno) del Lago Maggiore (CIP AIS, 2012).

L’assenza di fonti locali di contaminazione è anche confermata dalla presenza dei soli metaboliti del DDT, il p,p'-DDE e il p,p'-DDD, mentre risulta assente il composto parentale, il p,p'-DDT (Tabella 1).

Tabella 1 – Risultati (ng g⁻¹ p.s.) di DDT, PCB, IPA e % di carbonio organico nei sedimenti prelevati nel dicembre 2011 in due stazioni del Lago di Lugano.

MELIDE				FIGINO			
Sezione (cm)	0-1	15-16	50-52	Sezione (cm)	0-1	15-16	50-52
Datazione	2009-11	1963-65	1856-62	Datazione	2010-11	1988-90	1936-38
DDT (ng/g p.s.)				DDT (ng/g p.s.)			
o,p'-DDD	<0,25	0,38	<0,25	o,p'-DDD	<0,25	0,29	<0,25
p,p'-DDD	0,35	4,82	<0,25	p,p'-DDD	0,43	2,93	<0,25
o,p'-DDE	<0,25	<0,25	<0,25	o,p'-DDE	<0,25	<0,25	<0,25
p,p'-DDE	0,62	13,78	<0,25	p,p'-DDE	0,55	2,78	<0,25
o,p'-DDT	<0,25	<0,25	<0,25	o,p'-DDT	<0,25	<0,25	<0,25
p,p'-DDT	<0,25	<0,25	<0,25	p,p'-DDT	<0,25	0,37	<0,25
DDT totale	0,97	18,98	-	DDT totale	0,98	6,37	-
PCB (ng/g p.s.)				PCB (ng/g p.s.)			
PCB-18	<0,25	<0,25	<0,25	PCB-18	<0,25	<0,25	<0,25
PCB-28+31	<0,25	0,81	<0,25	PCB-28+31	<0,25	<0,25	<0,25
PCB-52	0,56	<0,25	<0,25	PCB-52	<0,25	<0,25	<0,25
PCB-44	<0,25	0,27	<0,25	PCB-44	<0,25	<0,25	<0,25
PCB-101	0,91	2,60	<0,25	PCB-101	<0,25	<0,25	<0,25
PCB-149	0,52	1,40	<0,25	PCB-149	<0,25	<0,25	<0,25
PCB-118	0,32	1,36	<0,25	PCB-118	<0,25	0,31	<0,25
PCB-153	0,84	1,90	<0,25	PCB-153	0,29	0,74	<0,25
PCB-138	0,73	1,25	<0,25	PCB-138	0,48	0,29	<0,25
PCB-180	0,53	<0,25	<0,25	PCB-180	<0,25	<0,25	<0,25
PCB-170	0,26	<0,25	<0,25	PCB-170	<0,25	<0,25	<0,25
PCB-194	<0,25	<0,25	<0,25	PCB-194	<0,25	<0,25	<0,25
PCB-209	<0,25	<0,25	<0,25	PCB-209	<0,25	<0,25	<0,25
PCB totale	4,67	9,59	-	PCB totale	0,77	1,34	-
IPA (ng/g p.s.)				IPA (ng/g p.s.)			
Naftalene	<2	10	7	Naftalene	4	5	3
2-Metilnaftalene	<2	6	4	2-Metilnaftalene	<2	5	<2
1-Metilnaftalene	<2	4	<2	1-Metilnaftalene	<2	3	<2
Acenaftilene	3	5	<2	Acenaftilene	3	<2	<2
Acenaftene	<2	3	<2	Acenaftene	<2	3	<2
Fluorene	<2	5	<2	Fluorene	<2	<2	<2
Fenantrene	25	60	20	Fenantrene	38	4	17
Antracene	6	11	<2	Antracene	7	42	3
Fluorantene	64	111	12	Fluorantene	67	7	36
Pirene	64	100	7	Pirene	63	54	29
Benzo[a]antracene	28	51	4	Benzo[a]antracene	31	50	17
Crisene	62	101	10	Crisene	66	48	34
Benzo[b]fluorantene	77	135	13	Benzo[b]fluorantene	135	60	52
Benzo[k+j]fluorantene	16	28	<5	Benzo[k+j]fluorantene	13	11	11
Benzo[a]pirene	99	170	16	Benzo[a]pirene	106	72	62
Perilene	66	93	1267	Perilene	130	91	92
Indeno[1,2,3-cd]pirene	109	171	14	Indeno[1,2,3-cd]pirene	91	55	47
Dibenzo[a,h]antracene	208	294	23	Dibenzo[a,h]antracene	194	107	83
Benzo[ghi]perilene	31	51	<5	Benzo[ghi]perilene	34	18	11
IPA totale	857	1409	1397	IPA totale	982	634	496
Carbonio organico (%)	5,13	7,24	2,81	Carbonio organico (%)	8,95	6,43	2,27

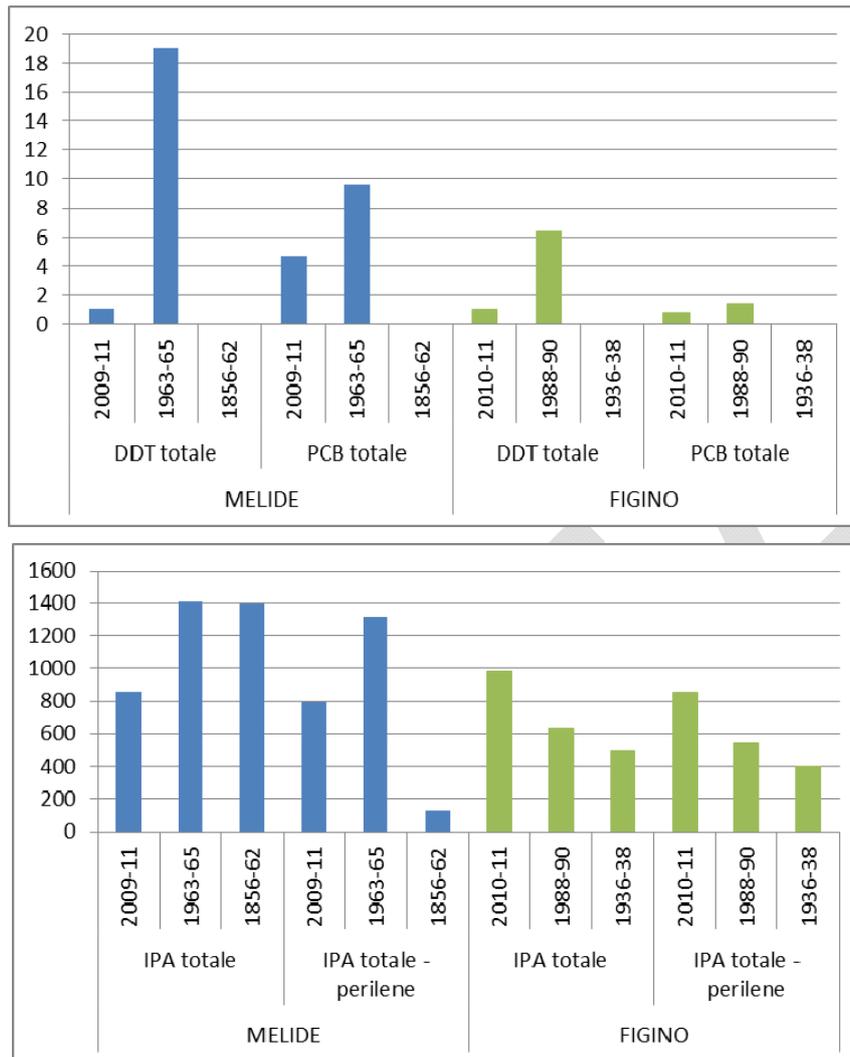


Figura 6 – Concentrazioni (ng g⁻¹ p.s.) di DDT, PCB e IPA nei sedimenti in due stazioni del Lago di Lugano

Considerando i PCB (Figura 6), l'altro gruppo di composti oggetto di analisi, l'andamento delle concentrazioni è simile a quello del DDT con i massimi osservati nella sezione intermedia delle carote. La contaminazione è maggiore nella stazione di Melide rispetto a quella di Figino, questa stazione risulta essere rappresentativa della parte più centrale del bacino del Lago di Lugano. Le concentrazioni di PCB del Lago di Lugano nei sedimenti più recenti sono simili a quelle osservate nelle stazioni meno contaminate (ad esempio stazione n. 29 e 30B) del Lago Maggiore (CIPAIS, 2012). I congeneri di PCB (Tabella 1) osservati appartengono o alla classe dei PCB più leggeri e volatili (PCB-28, 31, 44 e 101) e quindi maggiormente soggetti al trasporto atmosferico o a quella (PCB-138 e 153) dei PCB presenti in concentrazioni maggiori nelle miscele commerciali Aroclor 1254 e 1260. Risultano assenti, invece, i PCB più pesanti e a maggior grado di clorurazione. Infine, per quanto concerne gli IPA (Figura 6 e Tabella 1), le sezioni più recenti delle due carote considerate hanno un contenuto di IPA totali molto simile, pari a 850-980 ng g⁻¹ p.s.; le concentrazioni assolute più elevate sono state osservate, come per i PCB, nella sezione intermedia (corrispondente agli anni '60) della stazione di Melide. Le elevate concentrazioni di IPA totali osservate per la sezione più profonda (metà del 1800) della carota di Melide sono da attribuire alla presenza del perilene, un composto di origine

biogenica che si forma durante i processi naturali di degradazione della cellulosa vegetale (Baumard, 1988). Escludendo, quindi, il perilene (Figura 6), il cui contributo è naturale, le sezioni più antiche sono quelle che mostrano il contenuto più basso di IPA. Le concentrazioni di IPA del Lago di Lugano nei sedimenti più recenti sono simili a quelle osservate nel Lago Maggiore (CIPAIS, 2009).

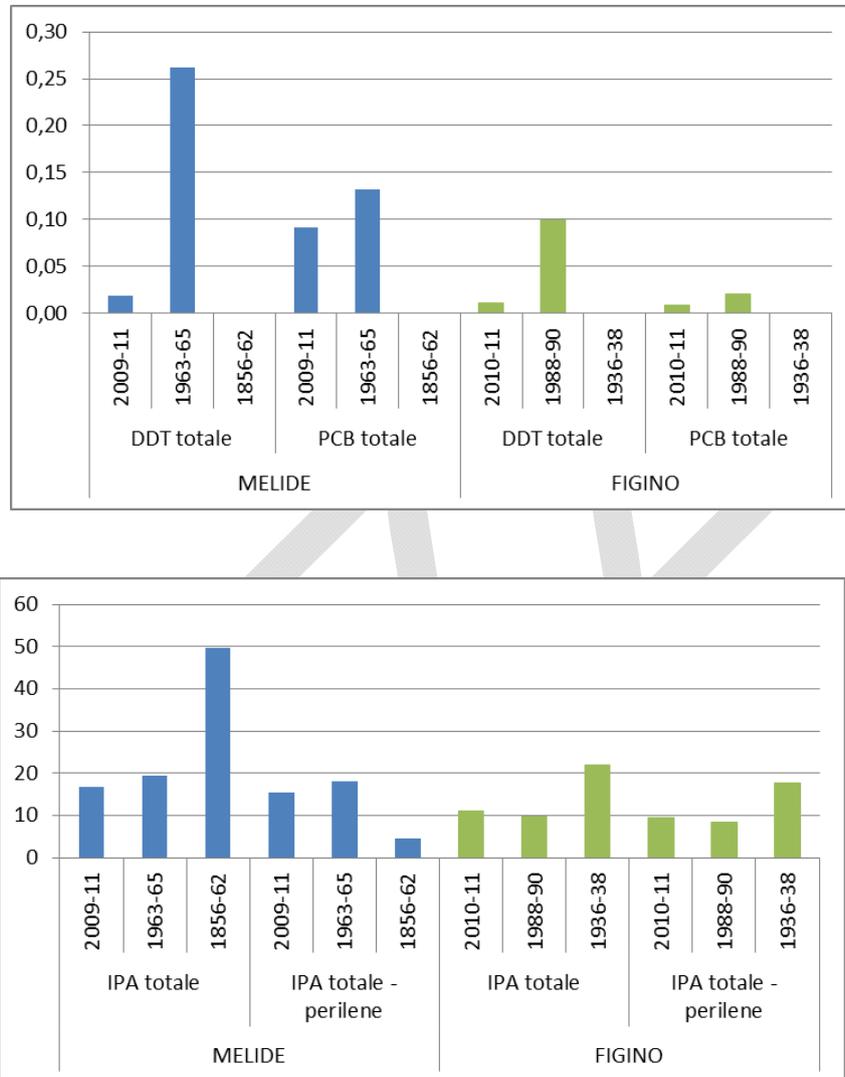


Figura 7 – Concentrazioni normalizzate sul contenuto di sostanza organica (ng/mg O.C.) di DDT, PCB e IPA nei sedimenti in due stazioni del Lago di Lugano

Trasformando le concentrazioni misurate in indici di contaminazione sulla base dell'origine degli IPA, Yunker *et al.* (2002) ha proposto alcuni indici che si basano sui rapporti di concentrazione di flurantene e pirene; benzo(a)antracene e crisene; indeno(1,2,3-c,d)pirene e benzo(ghi)perilene. Le elaborazioni condotte sulla base degli indicatori diagnostici pubblicati da Yunker *et al.* (2002) individuano nella combustione di carbone, legno ed erba, la fonte principale di contaminazione da IPA dei sedimenti del lago. Normalizzando i risultati ottenuti per DDT, PCB e IPA sulla base del contenuto di sostanza organica del sedimento, i valori (Figura 7) sono risultati in linea rispetto ai dati non normalizzati, evidenziando una buona correlazione tra il contenuto di carbonio organico e

le concentrazioni di inquinanti presenti e, quindi, l'assenza di fonti locali puntuali di contaminazione nel Lago di Lugano.

Infine, confrontando le concentrazioni osservate di DDT, PCB e IPA nei sedimenti del Lago di Lugano con gli standard di qualità dei sedimenti per gli ecosistemi d'acqua dolce e marina sviluppati da MacDonald *et al.* (2000) negli Stati Uniti, è evidente che i valori osservati sono molto lontani sia dai valori di TEC (Threshold Effect Concentration) o concentrazione al di sotto della quale non si dovrebbero avere effetti tossici che dai valori di PEC (Probabile Effect Concentration) o concentrazione al di sopra della quale è probabile avere effetti tossici. Tali valori guida per i sedimenti (SQG: Sediment Quality Guidelines) sono stati determinati, utilizzando la media geometrica di diversi SQG, precedentemente elaborati da altri autori, applicando una combinazione di approcci teorici ed empirici. Non si sospettano, quindi per i sedimenti del Lago di Lugano, probabili effetti tossici legati alla presenza di DDT, PCB e IPA per la macrofauna bentonica.

5 Analisi di metalli in traccia

(Laura Marziali, Luca Ghislanzoni, Gianni Tartari, CNR-IRSA, Brugherio)

Le determinazioni del mercurio e degli altri metalli in traccia (As, Cd, Cu, Ni, Pb) sono state effettuate sui medesimi campioni prelevati per l'analisi dei microinquinanti organici, precedentemente liofilizzati e omogeneizzati manualmente o tramite micromulino a biglie. I protocolli utilizzati sono gli stessi impiegati per l'analisi dei campioni di sedimento del Lago Maggiore nell'ambito del programma CIPAIS (CIPAIS, 2012).

In particolare, la misura del mercurio è stata eseguita utilizzando uno spettrometro ad assorbimento atomico con amalgama d'oro AMA254 (*Automated Mercury Analyzer*, FKV, Bergamo) direttamente su aliquote di campioni solidi, senza ulteriore pretrattamento. Per la verifica dell'accuratezza è stato impiegato il materiale di riferimento GBW07305 del National Standard Centre of China, ottenendo valori compresi nell'intervallo 94-96% del livello certificato (0,1 mg kg⁻¹ p.s.).

Per la determinazione di As, Cd, Cu, Ni e Pb, aliquote dei medesimi campioni sono state digerite con una miscela di 6 mL di HNO₃ concentrato ad elevata purezza + 2 mL di acqua ultrapura in crogioli di Teflon e mineralizzate in forno a microonde (Preekem EU Excel 2000). Al termine della mineralizzazione, le soluzioni sono state diluite a 50 mL con acqua ultrapura e conservate al buio a 4°C fino al momento dell'analisi. As, Cd, Cu, Ni e Pb sono stati quantificati tramite spettroscopia di assorbimento atomico con fornetto di grafite (GFAAS, Perkin Elmer, AA600). Il recupero per As, Cd, Cu, Ni e Pb è stato calcolato utilizzando i materiali di riferimento GBW07305 del National Standard Centre of China e S7 dell'European Commission Environment Institute, JRC, Ispra, ed è risultato compreso tra l'85 e il 105% per GBW07305 e tra l'85 e il 114% per l'S7 per tutti gli elementi analizzati.

Tutti i campioni sono stati analizzati in triplo, e considerati accettabili qualora il coefficiente di variazione (CV) tra le tre repliche sia risultato inferiore al 5%.

Per le carote di sedimento raccolte in località Melide e Figino sono state analizzate 3 sezioni: 0-1 cm, 15-16 cm e 50-52 cm. I risultati sono riportati in Tabella 2, con indicazione dell'età degli strati, stimata in base all'analisi dell'attività del ²¹⁰Pb.

Tabella 2 - Concentrazioni dei metalli in traccia (mg kg^{-1} p.s.) rilevate nelle sezioni di sedimento estratte da carote raccolte rispettivamente in località Melide e Figino (Lago di Lugano) nel dicembre 2011.

Carota	Melide			Figino		
	Sezione (cm)	0-1	15-16	50-52	0-1	15-16
Datazione	2009-11	1963-65	1856-62	2010-11	1988-90	1936-38
Concentrazioni (mg kg^{-1} p.s.)						
Cd	0,51	5,57	0,35	0,66	1,85	0,50
Ni	23,31	66,49	32,42	37,30	45,62	52,05
Pb	35,12	51,99	28,17	122,86	165,07	38,51
As	27,63	83,73	57,37	166,24	174,95	163,03
Cu	40,69	341,94	20,08	60,86	82,35	47,48
Hg	0,107	0,474	0,087	0,177	0,309	0,111

Nella carota di Melide emerge la presenza di valori contenuti dei metalli analizzati sia nello strato più superficiale (0-1 cm, corrispondente agli anni 2009-11) sia in quello più antico (50-52 cm, corrispondente agli anni 1856-62) (Figura 8). In particolare, quest'ultimo strato, risalendo alla metà del 1800, può essere considerato esente da impatti antropici consistenti e pertanto può fornire concentrazioni verosimilmente paragonabili ai livelli di fondo del bacino. Al contrario, lo strato intermedio (15-16 cm, corrispondente agli anni 1963-65) presenta picchi elevati di tutti gli elementi, soprattutto per quanto riguarda Cd e Cu, che presentano valori un ordine di grandezza superiori agli altri strati. Anche Ni, As, e Pb mostrano concentrazioni 2-3 volte superiori rispetto alle altre sezioni.

Lo stesso andamento si può osservare nella carota di Figino, dove il Cd presenta valori molto più elevati nello strato intermedio (15-16 cm, corrispondente agli anni 1988-90). Lo stesso vale per Cu e Pb. Tuttavia gli strati analizzati sono più recenti rispetto a quelli della carota di Melide e, in generale, i valori risultano più elevati per tutti gli elementi. In particolare, le concentrazioni di Pb e As risultano un ordine di grandezza superiori rispetto alla carota di Melide. I valori di Hg e Cd sono invece confrontabili.

In generale per entrambe le carote le concentrazioni di Hg risultano piuttosto contenute e assimilabili ai livelli di fondo del bacino, ad eccezione delle sezioni intermedie indagate, dove si assiste ad un aumento dovuto probabilmente ad un esteso uso negli anni '60-'90. I valori degli strati più recenti sono infatti paragonabili alle concentrazioni rilevate nel bacino Centro-Nord del Lago Maggiore (CIP AIS, 2012), esenti da contaminazione diretta. Va però considerato che il mercurio è soggetto anche a trasporto atmosferico. I dati di Figino, che hanno andamento simile, mostrano in superficie valori più elevati che a Melide, probabilmente per effetto di trascinamento del particolato verso l'emissario.

Per quanto riguarda il Cd, il picco degli anni '60 della carota di Melide è certamente da attribuire a cause antropiche, mentre gli altri valori restano piuttosto contenuti, paragonabili ai livelli riscontrati negli strati più recenti del Lago Maggiore lungo l'asse Nord-Sud (CIP AIS, 2007, 2009).

Tra gli altri metalli analizzati, il Cu presenta un picco molto elevato nello strato centrale della carota di Melide, dovuto probabilmente ad uso agricolo: è presente infatti in prodotti fitosanitari, fanghi di depurazione, concimi o composti (vedi informazioni riportate nel sito web <http://www4.ti.ch/dt/da/spaas/uisps/temi/protezione-del-suolo/suolo/situazione-cantonale/>). Anche la carota di Figino presenta valori superiori a quelli di fondo, ma con livelli più contenuti, paragonabili a quelli del Lago Maggiore (CIP AIS, 2007, 2009).

Anche il Pb presenta concentrazioni piuttosto elevate nella carota di Figino (strato intermedio e più recente) ed è attribuibile ad emissioni industriali e di autoveicoli.

Un altro elemento presente ad elevate concentrazioni è l'As, che nella carota di Figino raggiunge livelli doppi rispetto a quelli rilevati nel Lago Maggiore (CIP AIS, 2007, 2009). Si ritiene tuttavia che tali concentrazioni siano principalmente ascrivibili al dilavamento delle rocce del bacino, che sono particolarmente ricche di questo elemento.

Infine il Ni presenta variazioni contenute nelle carote e si attesta su valori paragonabili a quelli del Lago Maggiore, dove l'apporto è dovuto principalmente al dilavamento delle rocce del bacino (CIP AIS, 2009).

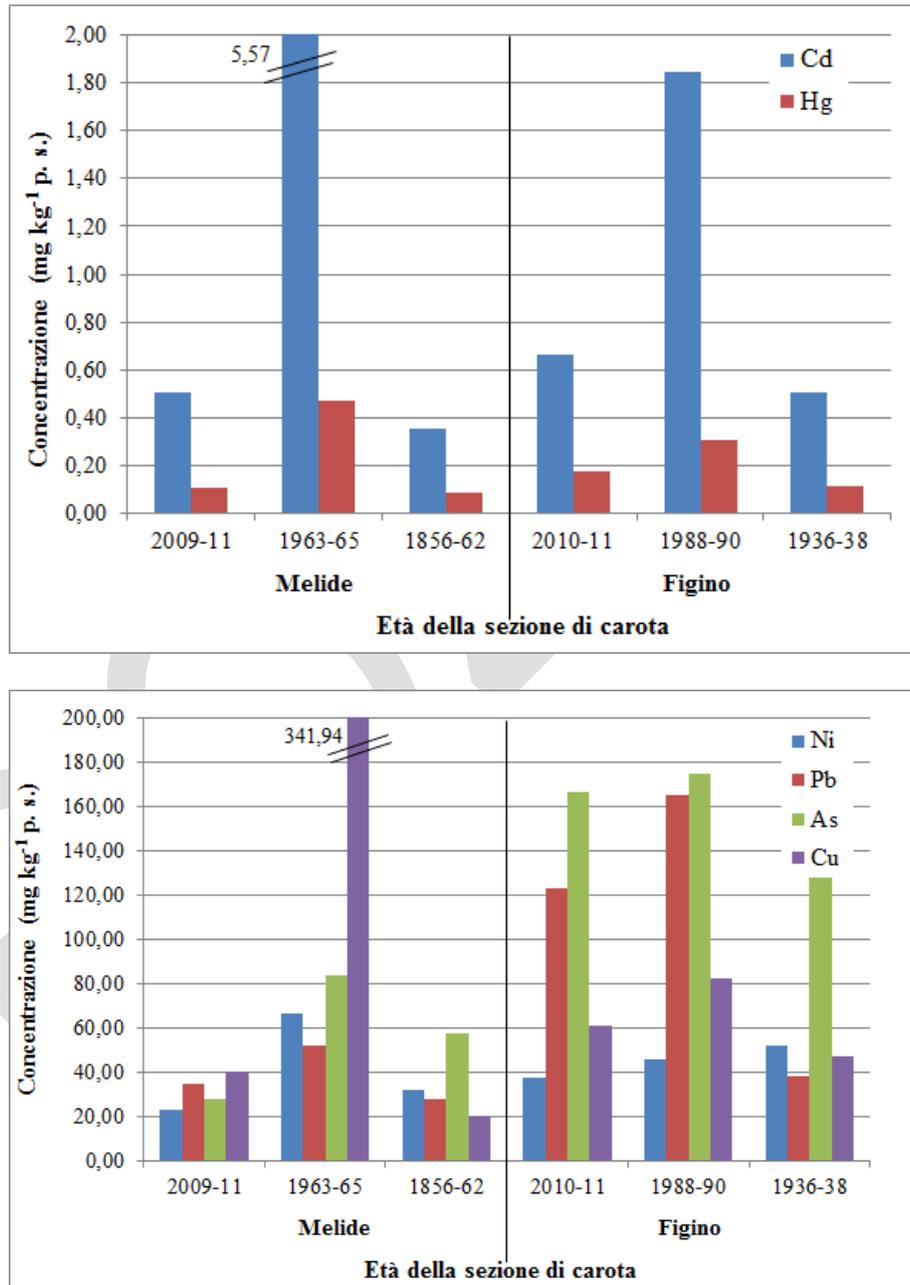


Figura 8 - Concentrazioni dei metalli in traccia (mg kg^{-1} p.s.) rilevate nelle sezioni analizzate (Lago di Lugano, carote raccolte in dicembre 2011). In alto: concentrazioni di Cd e Hg; in basso: concentrazioni di Ni, Pb, As, Cu.

Confrontando le concentrazioni degli elementi indagati con gli standard di qualità proposti da MacDonald et al. (2000) negli Stati Uniti emerge che, mentre i limiti di cb-TEC (*consensus based Treshold Effect Concentration*, ossia la concentrazione al di sotto della quale è statisticamente probabile non avere effetti tossici) risultano quasi sempre superati, quelli di cb-PEC (*consensus based Probable Effect Concentration*, ossia la concentrazione al di sopra della quale è probabile avere effetti tossici) sono superati solo per alcuni elementi e solo in alcuni strati, soprattutto quelli intermedi di entrambe le carote (Tabella 3). Hg non presenta mai valori superiori al cb-PEC, mentre Cd, Pb, Ni e Cu superano tale limite solo negli strati intermedi delle carote. I valori di As risultano invece sempre superiori al cb-PEC, ad eccezione della sezione più recente della carota di Melide, che la concentrazione è più alta del cb-TEC.

Tabella 3 – Confronto tra le concentrazioni di metalli riscontrate nelle carote di Melide e Figino (Lago di Lugano) e i limiti cb-TEC e cb-PEC proposti da McDonald et al. (2000) per i sedimenti dei corpi idrici d'acqua dolce nordamericani. Valori in arancione: concentrazioni che superano i cb-TEC; valori in rosso: concentrazioni che superano i cb-PEC.

	Concentrazioni misurate						Soglie proposte	
	Carota di Melide			Carota di Figino			cb-TEC mg kg ⁻¹ p.s.	cb-PEC mg kg ⁻¹ p.s.
Sezione (cm)	0-1	15-16	50-52	0-1	15-16	50-52		
Datazione	2009-11	1963-65	1856-62	2010-11	1988-90	1936-38		
Cd	0,51	5,57	0,35	0,66	1,85	0,50	0,99	4,98
Ni	23,31	66,49	32,42	37,30	45,62	52,05	22,7	48,6
Pb	35,12	51,99	28,17	122,86	165,07	38,51	35,8	128
As	27,63	83,73	57,37	166,24	174,95	163,03	9,79	33,0
Cu	40,69	341,94	20,08	60,86	82,35	47,48	31,6	149
Hg	0,107	0,474	0,087	0,177	0,309	0,111	0,18	1,06

Da notare che nello strato più profondo della carota di Melide, corrispondente alla metà del 1800, i valori di cb-TEC non sono superati per i metalli indagati, ad eccezione di As e Ni. In particolare, per l'arsenico è superato anche il limite di cb-PEC. Tali risultati possono pertanto essere ascrivibili al dilavamento delle rocce del bacino che, come il lago Maggiore, possono presentare alte concentrazioni di As e Ni naturali.

Per quanto riguarda gli strati più recenti delle due carote, la contaminazione riguarda Pb e Cu, senza però mai superare i valori di cb-PEC. In particolare, nella carota di Melide le concentrazioni di Ni e Cu risultano prossime a quelle di cb-TEC, mentre i valori di As si avvicinano alla soglia cb-PEC, ma risultano inferiori a quelle registrate a metà del 1800. Si può pertanto ritenere che attualmente presso Melide i metalli indagati non costituiscano di per sé un reale pericolo per le comunità naturali (MacDonald et al., 2000). Al contrario, nella carota di Figino tutti i valori dello strato più recente sono prossimi a quelli di cb-PEC (ad eccezione di Cd e Hg), con possibili effetti tossici sulle comunità, dovuti in particolar modo al Pb.

Dall'analisi effettuata emerge dunque che, dopo un periodo di sostanziale contaminazione antropica tra gli anni '60 e '90, che determinava un certo rischio per le comunità acquatiche, si è assistito ad una progressiva riduzione della pressione, fino a valori attuali

che si attestano tra i cb-TEC e i cb-PEC, con effetti tossici potenziali da verificare per i sedimenti nella zona di Figino.

Da una ricerca bibliografica riguardante i dati pregressi raccolti nel Lago di Lugano emerge una carenza di informazioni sullo stato di contaminazione da metalli dei sedimenti. Analisi limnologiche condotte nell'ambito del programma CIP AIS tra il 1972 e il 1978 (CIP AIS, 1972-1978), così come gli studi di Lazzaretti et al. (1992), Niessen et al. (1992) e Span et al. (1992), si sono infatti concentrati, tra i metalli, solo sul Fe. Gli unici dati confrontabili reperiti sono quelli di Principi et al. (1994), che hanno analizzato 18 elementi, tra cui Cd, Cu, Ni e Pb, in campioni raccolti mediante benna nei diversi sottobacini del lago nel 1973 e nel 1985. I valori massimi di Cd, Ni e Cu riscontrati nel bacino meridionale sono risultati confrontabili per le concentrazioni rilevate nella presente analisi (strato intermedio della carota di Melide, corrispondente agli anni '60). Al contrario, dall'analisi di Principe et al. (1994) il Pb nel bacino meridionale presenta valori un ordine di grandezza superiore rispetto a quelli riscontrati nella sezione intermedia di Melide. Il confronto resta in ogni caso parzialmente veritiero, in quanto i campionamenti sono stati effettuati con metodi diversi e in anni non esattamente corrispondenti.

6 Conclusioni

In conclusione, i profili di porosità e di attività del ^{210}Pb delle carote di sedimento hanno permesso di stimare la velocità di sedimentazione media negli ultimi 100 anni in $0,336 \text{ cm y}^{-1}$ per la carota di Melide, mentre per Figino è stata calcolata una velocità di sedimentazione di $0,695 \text{ cm y}^{-1}$, circa doppia rispetto all'altra carota.

L'analisi dei microinquinanti organici persistenti ha evidenziato una contaminazione trascurabile per quanto concerne DDT e PCB nei sedimenti recenti (2009-2011), mentre le concentrazioni maggiori di DDT e PCB si sono osservate nella sezione di sedimento che corrisponde nella carota di Melide agli anni 1963-65. Tali valori sono, comunque, molto lontani sia dai valori di TEC (Threshold Effect Concentration) o di PEC (Probabile Effect Concentration), standard di qualità per i sedimenti ampiamente utilizzati negli Stati Uniti. Per quanto concerne gli IPA l'andamento è simile a quello dei composti organoclorurati, ma le concentrazioni osservate sono più elevate, anche se non superano gli standard di qualità sopra menzionati per i sedimenti. L'elevata contaminazione da perilene osservata nella carota di Melide a metà del 1800 è di probabile origine biogenica, in quanto legata alla biodegradazione di materiale vegetale.

L'analisi dei metalli ha evidenziato la presenza di concentrazioni più elevate negli strati intermedi delle due carote, corrispondenti agli anni '60-'90, in cui sono ipotizzabili picchi di produzione e utilizzo dei metalli indagati. I valori più recenti, invece, sono paragonabili a quelli riscontrati nelle sezioni più antiche, meno influenzate dalle attività umane. In generale, le concentrazioni attuali di metalli nella carota di Melide risultano piuttosto contenute e assimilabili ai livelli di fondo del bacino e a quelli riscontrati nel Lago Maggiore (CIP AIS, 2007, 2009, 2012). Nella carota di Figino, invece, permane in superficie una certa contaminazione da Pb, Cu e Ni, attribuibile a sorgenti antropiche, quali scarichi industriali e di autoveicoli.

Il confronto delle concentrazioni rilevate con i limiti cb-PEC e cb-TEC di MacDonald et al. (2000) ha evidenziato che attualmente presso Melide i metalli indagati non sembrano costituire di per sé un reale pericolo per le comunità acquatiche. Al contrario, nella carota di Figino i valori nello strato più recente sono prossimi ai cb-PEC per il Pb, con possibili effetti tossici sulle comunità native, che potrebbero essere verificati con successivi studi di dettaglio.

7 Riferimenti bibliografici

- Baumard P., Budzinski H., Michon Q., Garrigues P., Burgeot T., Bellocq J., 1998. Origin and Bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from Mussel and Sediment Records. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 47: 77–90.
- Berner R.A. 1971. Principles of chemical sedimentology. McGraw-Hill. New York. 240 pp.
- CIP AIS, 1972-1978. Ricerche sull'evoluzione del Lago di Lugano. Aspetti limnologici. Rapporto sulle ricerche condotte nel corso del 1972-1978.
- CIP AIS. 2007. Monitoraggio della presenza del DDT e di altri contaminanti nell'ecosistema Lago Maggiore. Campagna 2006-2007. Rapporto finale 2001-2007. 102 pp.
- CIP AIS. 2009. Indagini su DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. Rapporto annuale 2008. 85 pp.
- CIP AIS. 2012. Indagini su DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. Rapporto annuale 2011. 107 pp.
- Frignani M., Langone L. 1991. Accumulation rates and ^{137}Cs distribution in sediments off the Po River delta and the Emilia-Romagna coast (northwestern Adriatic Sea, Italy). *Continental Shelf Research*, 11: 525-542.
- Frignani M., Langone L., Albertazzi S., Ravaioli M., 1993. Cronologia di sedimenti marini. Analisi di ^{210}Pb via ^{210}Po per spettrometria alfa. IGM-CNR Technical Report n. 28. 24 pp.
- Jackson M.L., 1958. Soil Chemical Analysis. Prentice-Hall Inc.. Englewood Cliffs. NJ.
- Lazzaretti A.M., Hanselmann K.W., 1992. The role of sediments in the Phosphorus cycle of Lake Lugano. II. Seasonal and spatial variability of microbiological processes at the water-sediment interface. *Aquatic Sciences*, 54: 285-299.
- MacDonald D., Ingersoll C.G., Berger T.A., 2000. Development and Evaluation of Consensus-Based Sediment Quality Guidelines for Freshwater Ecosystems. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 39: 20-31.
- Niessen F., Wick L., Bonani G., Chondrogianni C., Siegenthaler G., 1992. Aquatic system response to climatic and human changes: productivity, bottomwater oxygen status, and sapropel formation in Lake Lugano over the last 10 000 years. *Aquatic Sciences*, 54: 257-276.
- Principi C., Baudo R., Muntau H., 1994. Spatial and temporal heterogeneity of Lake Lugano sediment composition. *Aquatic Sciences*, 53: 243-262.
- Span D., Dominik J., Lazzaretti M.A., Vernet J.-P., 1992. The role of sediments in the Phosphorus cycle of Lake Lugano. I. Geochemical approach. *Aquatic Sciences*, 54: 277-284.
- Yunker M.B., Macdonald R.W., Vingarzan R., Mitchell R.H., Goyette D., Sylvestre S., 2002. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*, 33: 489–515.