

Commissione internazionale
per la protezione delle acque italo-svizzere



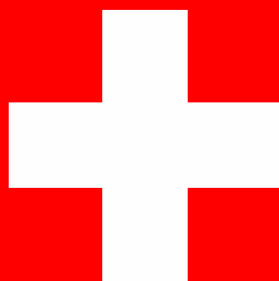
PROGRAMMA 2019-2021

RAPPORTO ANNUALE 2020

**INDAGINE CON CAMPIONATORI PASSIVI SUI FIUMI
IMMISSARI DEL CERESIO PER VERIFICARE EVENTUALI
FONTI PUNTUALI DI PBDE e PCB**

a cura di
Nicola Solcà

Bellinzona, 2021



Commissione internazionale per la
protezione delle acque italo-svizzere

Lago di Lugano:

**Indagine con campionatori passivi sui fiumi
immissari del Ceresio per verificare eventuali
fonti puntuali di PBDE e PCB**

Programma 2019-2021

Rapporto annuale 2020

a cura di Nicola Solcà

Bellinzona 2021

I dati riportati nel presente volume possono essere utilizzati purché se ne citi la fonte includendo le seguenti informazioni:

Tibio Sagl e Sezione per la protezione dell'aria, dell'acqua e del suolo. Bellinzona. 2021. Indagine con campionatori passivi sui fiumi immissari del Ceresio per verificare eventuali fonti puntuali di PBDE e PCB. Programma triennale 2019-2021. Campagna 2020. Commissione Internazionale per la protezione delle acque italo-svizzere (Ed.): 36 pp.

Indice

1 Riassunto e conclusion – Executive summary

2. Introduzione

3. Materiali e metodi

3.1. Punti di campionamento

3.2. Preparazione dei campionatori passivi – campionatori SSP

3.3. Predisposizione e allestimento dei punti di campionamento

3.4. Analisi

3.5. Calcolo delle concentrazioni

4. Risultati

4.1 Quantificazione dei PCB: confronto internazionale

4.2 Quantificazione dei PCB: confronto a monte e alla foce

4.3 Quantificazione dei PBDE: confronto internazionale

4.4 Quantificazione dei PBDE: confronto a monte e alla foce

5. Conclusioni

5.1 Considerazioni analitiche

5.2 Confronto internazionale

5.3 Confronto a monte e alla foce

6. Bibliografia

7. Allegati

1a. Riassunto

Nicola Solcà

Sezione per la protezione dell'aria, dell'acqua e del suolo – UGRAS, Bellinzona

Questo rapporto riassume le attività del secondo anno del triennio di indagini 2019-2021 sulle sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Ceresio.

L'obiettivo principale del 2020 era lo svolgimento di una prima indagine volta ad identificare fonti puntuali di contaminazione da sostanze liposolubili nei principali immissari del Ceresio. Lo studio è stato pianificato in particolare alla luce dei risultati della campagna CIP AIS 2015, che dopo le indagini sulla fauna ittica aveva portato ad ipotizzare la presenza di fonti puntuali di contaminazione da ritardanti di fiamma polibromurati (PBDE) nel bacino imbrifero del lago Ceresio. Questo nonostante fortunatamente la successiva campagna del 2018 aveva mostrato una riduzione della contaminazione. In questo studio, la ricerca di PBDE nelle acque di nove immissari del lago è stata estesa anche ai bifenili policlorurati (PCB), sostanze presenti nell'ecosistema del Ceresio a livelli di sottofondo ma sempre di stretta attualità, vista la loro rilevanza ecotossicologica.

Nella ricerca CIP AIS 2020, sono stati impiegati per la prima volta sul Ceresio dei campionatori passivi in polidimetilsilossano. Questi dispositivi permettono di raccogliere per lunghi periodi (anche 30 giorni) diverse sostanze idrofobe come PCB e PBDE. Tra i vantaggi del campionamento passivo figura la possibilità di misurare concentrazioni mediate di un determinato inquinante anche molto basse e altrimenti difficili da osservare.

A livello generale, i risultati di questo studio hanno mostrato delle concentrazioni di PBDE e PCB superiori nei corsi d'acqua maggiormente sottoposti a pressione antropica. Le differenze relative appaiono maggiori per i PBDE rispetto ai PCB. A livello assoluto, anche se per un confronto robusto sarebbe necessario considerare tutti i possibili congeneri, le concentrazioni di PCB appaiono 3-4 volte superiori rispetto a quelle dei PBDE. Le concentrazioni maggiori di PCB sono state riscontrate nel fiume Laveggio, seguito dal Cuccio e appaiono mediamente analoghe o superiori a quelle riscontrate dalla CIPEL sul Lemano. I fiumi con residui più marcati di PBDE sono risultati essere Laveggio, Cassarate, Scairolo e Bolletta. Per questi contaminanti, i residui negli affluenti del Ceresio appaiono mediamente analoghi a quelli riscontrati nel Lemano.

Questa indagine fornisce una prima serie di risultati sulle concentrazioni di PCB e PBDE negli affluenti principali del lago Ceresio, elaborando i profili di presenza di questi inquinanti per ciascun fiume e quantificando la variazione stagionale delle concentrazioni. Benché non siano state rilevate differenze molto appariscenti tra i diversi corsi d'acqua, i risultati possono essere utilizzati per pianificare ulteriori approfondimenti. In questo contesto, l'approccio con campionatori passivi si dimostra promettente.

1b. Summary

Nicola Solcà

Sezione per la protezione dell'aria, dell'acqua e del suolo – UGRAS, Bellinzona

This report summarizes the activities of the second year of the three-year 2019-2021 investigation of hazardous substances in Lake Ceresio.

The main objective for 2020 was to conduct a first survey to identify point sources of fat-soluble substance contamination in the main tributaries of Lake Ceresio. The study was planned based on

the results of the 2015 CIP AIS campaign, which after fish analysis had led to hypothesize the presence of point source contamination by polybrominated flame retardants (PBDEs) in the catchment area of Lake Ceresio. This was despite the fact that, fortunately, the successive campaign 2018 had shown a reduction in contamination. In this study, the search of PBDEs in the waters of nine tributaries of the lake was also extended to polychlorinated biphenyls (PCBs), substances present in the Ceresio ecosystem at background levels but still of close relevance, given their ecotoxicological importance.

In the CIP AIS 2020 research, passive polydimethylsiloxane samplers were used for the first time on lake Ceresio. These devices allow collecting over long periods (as little as 30 days) of various hydrophobic substances such as PCBs and PBDEs. Among the advantages of passive sampling is the ability to measure average concentrations of a given pollutant, even at very low concentration and otherwise difficult to detect. Overall, the results showed higher concentrations of PBDEs and PCBs in streams subjected to higher anthropogenic pressure. Relative differences appear greater for PBDEs than for PCBs. At the absolute level, although all possible congeners would need to be considered for a robust comparison, PCB concentrations appear 3-4 times higher than those for PBDEs. The highest concentration of PCBs were found in the Laveggio river, followed by the Cuccio. On average, the PCB concentrations appear similar or greater than those measured by the CIPEL on lake Lemman. The rivers with the most pronounced residues of PBDEs were found Laveggio, Cassarate, Scaiolo, Bolletta. For these contaminants, residues in the tributaries of lake Ceresio appear on average similar to those detected in lake Lemman.

This study provides a first set of results on the concentrations of PCBs and PBDEs in the main tributaries of Lake Ceresio. Although no conspicuous differences were found between the different streams, the results can be used to plan further in-depth investigations. In this context, the use of passive samplers represents a promising approach.

Indagine con campionatori passivi sui fiumi immissari del Ceresio per verificare eventuali fonti puntuali di PBDE e PCB

*Marco Torriani, Davide Staedler e Fiorella Lucarini
TIBIO Sagl – Comano*

2. Introduzione

Lo studio si focalizza su due classi di composti conosciuti per i loro effetti tossici per l'uomo e l'ambiente: i policlorobifenili (PCB) e gli eteri bifenili polibromurati (PBDE). Entrambe queste classi di composti sono caratterizzate da un'importante fenomeno di bio-accumulo, associato a una marcata eco-tossicità (Rahman, Langford et al. 2001, Booij, Zegers et al. 2002). Il bio-accumulo rappresenta in seguito una minaccia anche per la salute umana, essendo questi composti molto persistenti e accumulabili nella catena alimentare, che termina spesso con l'Umano (Ni, Ding et al. 2012). Nell'uomo queste sostanze hanno principalmente un effetto neurotossico, reprotossico e genotossico (McDonald 2002, Viberg, Fredriksson et al. 2003, He, He et al. 2008).

In questa indagine, le concentrazioni di PCB e PBDE nelle acque degli affluenti del Ceresio sono state quantificate tramite campionatori passivi, metodo valutato come idoneo dall'Ufficio Federale dell'Ambiente per la ricerca di fonti puntuali inquinanti organici liposolubili (Zennegg, Vermeirssen et al. 2016). Nella sua concezione iniziale lo studio prevedeva la raccolta dei dati sull'arco di un anno, tramite 4 campagne stagionali di campionamento passivo nei 9 affluenti principali svizzeri e italiani del Ceresio: Bolletta, Cassarate, Cuccio, Laveggio, Magliasina, Mara, Scairolo, Telo e Vedeggio. A causa della crisi sanitaria provocata dalla pandemia di COVID-19 e il conseguente regime di lockdown duro, i tre campionatori previsti in Italia per le prime due campagne di campionamento (marzo-aprile 2020 e giugno-luglio 2020) sono stati riallocati.

Il confronto internazionale dei 9 affluenti principali si basa dunque sui dati delle ultime due campagne (agosto-settembre 2020 e dicembre 2020 – gennaio 2021). Per consolidare tale confronto, i dati raccolti alla foce dei 6 fiumi svizzeri campionati durante tutti e 4 i periodi dell'anno vengono visualizzati separatamente. Questo permette di verificare la coerenza dei risultati, controllando gli effetti stagionali come le variazioni di portata, che si assume abbiano una tendenza piuttosto omogenea nonostante le differenti geomorfologie fluviali.

Durante le prime 2 campagne sono stati allestiti i 3 punti di campionamento aggiuntivi a monte dei principali impianti di depurazione delle acque sul Laveggio, sullo Scairolo e sul Vedeggio. È stato così possibile verificare eventuali fonti di inquinamento già presenti nei punti a monte del depuratore, così come l'effetto che lo scarico degli impianti potrebbe avere sulla concentrazione di PCB e PBDE nel ricettore naturale.

3. Materiali e metodi

3.1. Punti di campionamento

Di regola i campionatori sono stati predisposti alla foce dei fiumi, in prossimità dei punti MOCA, in cui i collaboratori della SPAAS raccolgono mensilmente dati trasversali. Per questioni di accessibilità al canale, il campionario sul Cassarate è stato spostato leggermente a valle dalla stazione di misurazione di Pregassona. Anche il punto sul Laveggio in località Segoma – Riva San Vitale è stato spostato più a valle dopo la prima campagna di campionamento, per evitare eventuali interferenze con la stazione di misurazione automatica SUPSI.

I punti di campionamento, con le coordinate geografiche e i dati di corrente sono elencati nella tabella 1. L'ubicazione dei punti di campionamento è indicata nella figura 1. Le fotografie con l'ubicazione del campionatore nel punto di campionamento sono fornite in appendice (allegato 1).

Pt.	Fiume	Località	Coordinate		Corrente in m/s il giorno di inizio campionamento			
			X	Y	10.03.20	26.06.20	22.09.20	17.12.20
1	Cassarate	Viganello	46.01130	8.960100	0.2	0.1	0.3	0.2
2	Laveggio	Tana, Rancate	45.86428	8.971445	0.2	0.3		
3	Laveggio	Segoma, Riva S. Vitale	45.90190	8.975402	0.2	0.4	0.3	0.3
4	Magliasina	Magliaso	45.98154	8.879245	0.3	0.2	0.1	0.2
5	Mara	Maroggia	45.93362	8.969062	0.2	0.2	0.2	0.2
6	Scairolo	Furnas, Pambio-Noranco	45.98328	8.928898	0.1	0.1		
7	Scairolo	Casoro, Figino	45.95140	8.906401	0.2	0.2	0.3	0.2
8	Veduggio	Manno	46.02664	8.922989	0.2	0.2		
9	Veduggio	Agno	45.99734	8.908836	0.3	0.1	0.3	0.2
10	Bolletta	Porto Ceresio	45.90540	8.894496			0.2	0.1
11	Cuccio	Porlezza	46.03084	9.130647			0.2	0.2
12	Telo	Osteno	46.00668	9.085352			0.1	0.2
					Data del ritiro delle membrane dai campionatori			
					16.04.20	30.07.20	29.10.20	22.01.21
					Durata delle campagne di campionamento			
					37 giorni	34 giorni	37 giorni	36 giorni

Tabella 1: elenco e dettagli relativi ai punti di campionamento.

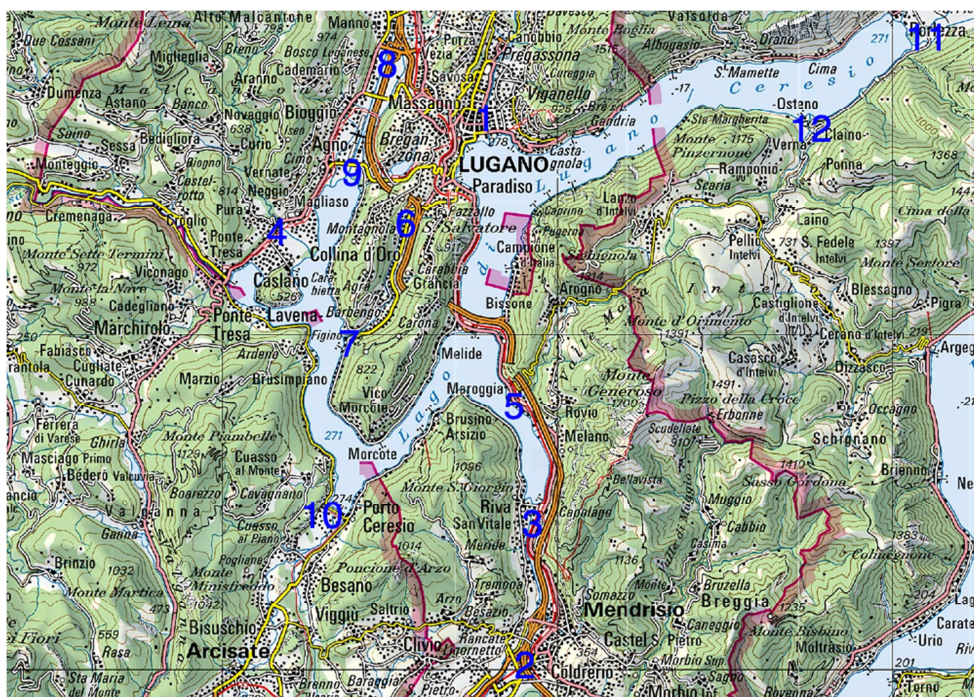


Figura 1: Posizione geografica dei punti di campionamento (vedi anche tab. 1). 1 Cassarate; 2 Laveggio Tana; 3 Laveggio Segoma; 4 Magliasina; 5 Mara; 6 Scairolo Furnas; 7 Scairolo Casoro; 8 Veduggio Manno; 9 Veduggio Agno; 10 Bolletta; 11 Cuccio; 12 Telo.

3.2. Preparazione dei campionatori passivi – campionatori SSP

La procedura di preparazione dei campionatori passivi si basa sui lavori precedenti (Estoppey, Omlin et al. 2015, Estoppey, Schopfer et al. 2016). I fogli di silicone tipo SSP in polidimetilsilossano (SSP-M823, spessore 0.25 mm, Shielding-Solutions) sono forniti con una dimensione di 90 x 200 mm e 4 fori di diametro 4 mm a ogni estremità. I campionatori SSP sono stati lavati mediante bagni con acetato di etile (5x 24h a 200 rpm) seguiti da bagni in metanolo (2x 24h a 200 rpm). I campionatori SSP sono stati caricati con il CDR seguente (concentrazioni finali tra parentesi): fenantrene-d10 (1 ppm), bifenile-d10 (50 ppb), PCB 40 (50 ppb), PCB 136 (50 ppb). A questo scopo, i campionatori sono stati immersi in una soluzione di metanolo (1 L) contenente i CDR. Dell'acqua nanopura è stata aggiunta gradualmente su una durata di 10 giorni, fino a ottenere un rapporto metanolo: acqua di 50:50 (volume finale di 2 L). I campionatori così condizionati sono stati poi conservati a 4°C e dispiegati sul terreno nel giro di 3 giorni. Un bianco di terreno (campionatore aperto a ogni punto ma mai messo in contatto con l'acqua) è stato impiegato per escludere eventuali interferenze e artefatti.

3.3. Predisposizione e allestimento dei punti di campionamento

I punti di campionamento sono stati predisposti con una serie di sopralluoghi preparativi. L'ancoraggio del cestino contenente le membrane di campionamento è stato ricavato bucando l'argine o una roccia presente in loco e inserendovi un golfaro a pressione (figura 2A). I punti di campionamento sono stati muniti di placchette incise al laser (figura 2B) con il logo del Canton Ticino (9 punti predisposti in svizzera) o della CIP AIS (3 punti in Italia) e un numero di contatto. Le membrane di campionamento sono state fissate all'interno dei cestini (figura 2C) mediante un filo di ferro (tipo di membrana 1 nella prima campagna) oppure tirate nell'apposito vassoio (tipo di membrana 2 nella prima campagna).



2A



2B



2C

Figura 2: Elementi tecnici dell'installazione dei campionatori. 2A: ancoraggio del cestino, 2B: placchette incise per l'identificazione dei campionatori, 2C: membrana di campionamento installata all'interno del campionatore.

Durante il periodo di campionamento i cestini con le membrane erano fissati mediante un cavo d'acciaio al golfaro sull'argine e restavano completamente immersi nell'acqua sia in regime di secca che di piena (figura 3A). Una volta allestito il punto di campionamento, è stata rilevata la corrente alla profondità del cestino mediante un flussometro Global Water Flow Probe FP211 (figura 3B, dati corrente in tabella 1). Durante l'intero studio non è stato perso alcun campionatore, è stato quindi possibile analizzare tutte le membrane posizionate.



3A



3B

Figura 3: Installazione dei campionatori nei corsi d'acqua. 3A: campione immerso in acqua. Il campionatore è piazzato in modo da restare immerso anche in caso di siccità, 3B: misura della corrente con un flussometro.

3.4. Analisi

I campionatori recuperati sono puliti dai depositi superficiali (fango, resti vegetali,...) mediante lavaggi con acqua nanopura, quindi estratti in esano : acetone 1:1 (1 volta) e successivamente con esano (2 volte). L'estratto ottenuto è evaporato a 1 mL, quindi purificato su colonna in silice, recuperato, evaporato a secco e ripreso con 1 mL di esano. L'esano è il solvente impiegato per l'iniezione.

Le analisi sono svolte mediante gas cromatografia spettrometria di massa in tandem (GC-MSMS, Agilent 7890B) alle condizioni indicate nella Tabella 2.

Parametro	Valore
Colonna	Agilent 19091S-433UI HP-5ms Ultra inert
Volume di iniezione	2 µL
Temperature di iniezione	320°C
Rampa di temperatura	1 min 100°C 15°C / min fino a 250°C per 1 min 10°C / min fino a 320°C per 6 min

Tabella 2: condizioni GCMSMS

I risultati sono dapprima estrapolati in ng per campionatore (ng/unità), quindi convertiti in concentrazioni in picogrammi (pg/L) (vedere capitolo seguente).

Le transizioni (frammenti m/z) e i tempi di reazioni impiegati per l'identificazione dei composti sono elencanti nella Tabella 3.

	Transizioni (m/z)	Rt (min)
PCB 136	359.8 > 289.9	11.35
PCB 028	255.9 > 186.1	9.31
PCB 052	291.8 > 220.0	9.76
PCB 101	325.8 > 256.0	10.9
PCB 138	359.8 > 290.0	12.58
PCB 153	359.8 > 290.0	12.11
PCB 180	393.7 > 324.0	13.7
BDE 47	485.7 > 326.0	13.77
BDE 49	485.7 > 325.7	13.88
BDE 99	405.9 > 245.9	15.72
BDE 100	563.6 > 403.7	15.32
BDE 101	563.6 > 403.7	15.42
BDE 116	563.6 > 403.7	15.70
BDE 119	563.6 > 403.7	16.05
BDE 138	563.6 > 403.7	16.51
BDE 139	563.6 > 403.7	16.88
BDE 153	643.6 > 483.7	17.47

Tabella 3: Transizioni (frammenti di massa m/z) e tempo di ritenzione (Rt in min) impiegati per l'identificazione dei composti.

I limiti di quantificazione (LOQ) sono determinati sperimentalmente (Zorn, Gibbons et al. 1999). La determinazione è svolta per campagna (tabella 4), avendo notato degli effetti matrice diversi da campagna a campagna. Le variazioni di LOQ sono comunque minime.

Parametro	LOQ Campagna 1 pg/L	LOQ Campagna 2 pg/L	LOQ Campagna 3 pg/L	LOQ Campagna 4 pg/L
PBDE				
BDE 100	2.0	2.0	2.0	2.0
BDE 101	2.0	2.0	2.0	2.0
BDE 116	2.0	2.0	2.0	2.0
BDE 119	2.0	2.0	2.0	2.0
BDE 138	2.0	2.0	2.0	2.0
BDE 139	2.0	2.0	2.0	2.0
BDE 153	2.0	2.0	1.0	1.0
BDE 47	2.0	0.5	2.0	2.0
BDE 49	2.0	1.0	2.0	2.0
BDE 99	2.0	1.5	1.5	1.5
PCB				
PCB 28	1.5	1.5	1.5	1.5
PCB 52	1.5	1.5	1.5	1.5
PCB 101	1.5	1.5	1.5	1.5
PCB 138	1.5	1.5	1.5	1.5
PCB 153	1.5	1.5	1.5	1.5
PCB 180	1.5	1.5	1.5	1.5

Tabella 4: tabella degli LOQ per campagna.

3.5. Calcolo delle concentrazioni

I calcoli delle concentrazioni sono stati svolti secondo quanto pubblicato in precedenza (Smedes, Geertsma et al. 2009, Smedes 2019). I valori Kpw per i composti sono stati ricavati direttamente o estrapolati da Smedes (Smedes 2019). Il calcolo prende in conto il contenuto di ogni composto nel campione esposto in confronto al bianco, la massa del campionatore, i giorni di esposizione, il valore Kpw, la massa molare del composto. Il rateo di campionamento è stato quindi calcolato per ogni composto basandosi sulla frazione trattenuta del PCB 136, ed è impiegato per il calcolo della concentrazione media in acqua C_w sempre secondo Smedes (Smedes 2019). Per le somme di composti, è considerato il valore Kpw del composto con la massa più bassa. In allegato sono presentate le tabelle con i dati originali per ogni campagna e punto di prelievo (allegato 2).

In laboratorio, l'incertezza nelle misure di concentrazione di PCB si aggira tra il 15 e il 20% del valore, mentre l'incertezza nelle misure di concentrazione di PBDE raggiunge il 30%. Questa incertezza si aggiunge alla variabilità ambientale locale (corrente, granulometria dei detriti fluviali, crescita di microorganismi,...) che può influenzare l'assorbimento di questi composti organici liposolubili sui campionatori. Per i 6 affluenti ubicati in Svizzera è stato possibile calcolare la media annuale sulla base di 4 campagne di campionamento, mentre per i fiumi italiani i dati raccolti si

limitano alle 2 campagne autunnale e invernale. Nell'interpretazione dei risultati visualizzati tramite media e deviazione standard bisogna quindi tener conto del limitato numero di replicati.

4. Risultati

4.1. Quantificazione dei PCB: confronto internazionale

La concentrazione dei PCB è espressa per composto nella figura 4 per i 9 affluenti principali del Ceresio: 6 fiumi in territorio Svizzero e 3 fiumi in territorio Italiano. Il risultato è espresso come media \pm deviazione standard, calcolate utilizzando i dati della terza e della quarta campagna di campionamento (N=2).

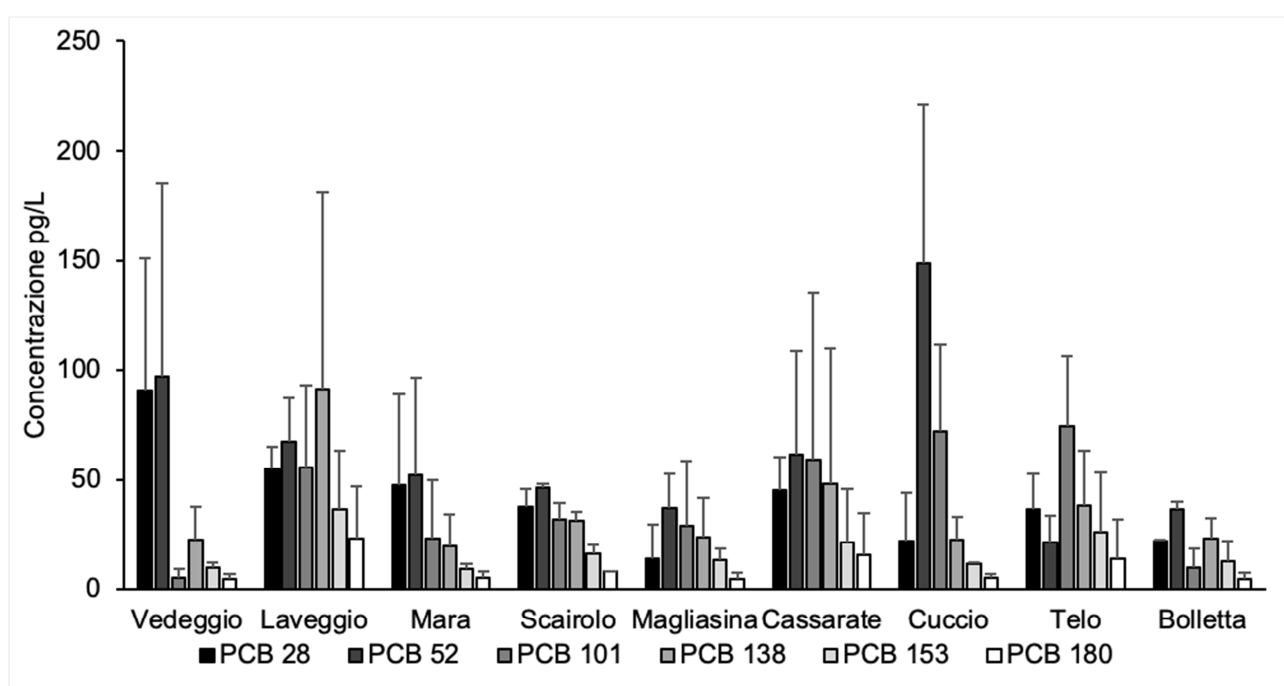


Figura 4: Concentrazione dei PCB nei 9 affluenti principali del Ceresio. Media e deviazione standard calcolate con i dati delle ultime 2 campagne per ogni fiume.

Nelle acque del Vedeggio emergono in prevalenza PCB 28 (90.4 pg/L) e PCB 52 (96.9 pg/L). Nel Laveggio abbiamo riscontrato tutti i PCB analizzati in quantità significative e spicca la presenza di PCB 138 (90.9 pg/L). Il punto di campionamento all'inizio di Via Segoma a Riva San Vitale si trova a valle di diverse zone industriali (Stabio-Mendrisio) e del depuratore CDAM, con la probabile presenza di fonti puntuali. Questa situazione dovrebbe spiegare l'ubiquità delle molecole di PCB alla foce del Laveggio.

Anche nella Mara sono presenti PCB 28 (47.5 pg/L) e PCB 52 (52.3 pg/L), mentre i PCB 101-180 si trovano in quantità minore. PCB 28 e PCB 52 presentano i valori più alti pure nello Scairolo (rispettivamente 37.8 pg/L e 46.6 pg/L), dove PCB 101 e PCB 138 sono presenti in quantità di poco inferiori (rispettivamente 31.7 pg/L e 31.4 pg/L). Le molecole più presenti nella Magliasina

sono il PCB 52 (37.2 pg/L), il PCB 101 (29.1 pg/L) e il PCB 138 (23.7 pg/L), mentre la concentrazione di PCB 28 è la più bassa dei fiumi campionati (13.6 pg/L).

Nel Cassarate riscontriamo una presenza significativa di tutte le molecole di PCB misurate, quasi comparabile alle concentrazioni sul Laveggio. Nella sua parte finale il Cassarate scorre attraverso zone industriali attuali (es. Piano della Stampa). In passato però la piana del Cassarate ospitava diverse attività industriali ora dismesse, che possono essere all'origine di contaminazioni.

Nel Cuccio a Porlezza spicca la presenza di PCB 52, con il valore più alto riscontrato durante lo studio (148.6 pg/L), seguito da una forte presenza di PCB 101 (72.0 pg/L), seconda solo al vicino fiume Telo di Osteno. Da notare che dopo l'orrido in fondo alla Val Cavargna è presente la centrale idroelettrica San Pietro Sovera, costruita nel 1903, che potrebbe giocare un ruolo in questo particolare profilo di presenza PCB. Infatti, il rivestimento con vernice in gomma clorurata di alcune condotte forzate può contenere PCB (Stolz 2000).

Nelle acque del Telo di Osteno spicca la presenza di PCB 101 con la concentrazione più alta dello studio (74.4 pg/L). Le altre molecole di PCB sono presenti in quantità intermedia. Durante i trasferimenti per la gestione dei campionamenti abbiamo notato che ci sono diversi piccoli siti industriali nel bacino imbrifero carsico del Telo (es. zona Pellio Intelvi) che potrebbero giocare un ruolo nella presenza di PCB 101 nelle acque del torrente.

Nel Bolletta prevale la concentrazione di PCB 52 (36.4 pg/L). Il profilo di concentrazione dei PCB in questo fiume è piuttosto basso.

La somma totale dei PCB (figura 5) è anch'essa la media delle ultime due campagne per ogni corso d'acqua previsto nel progetto.

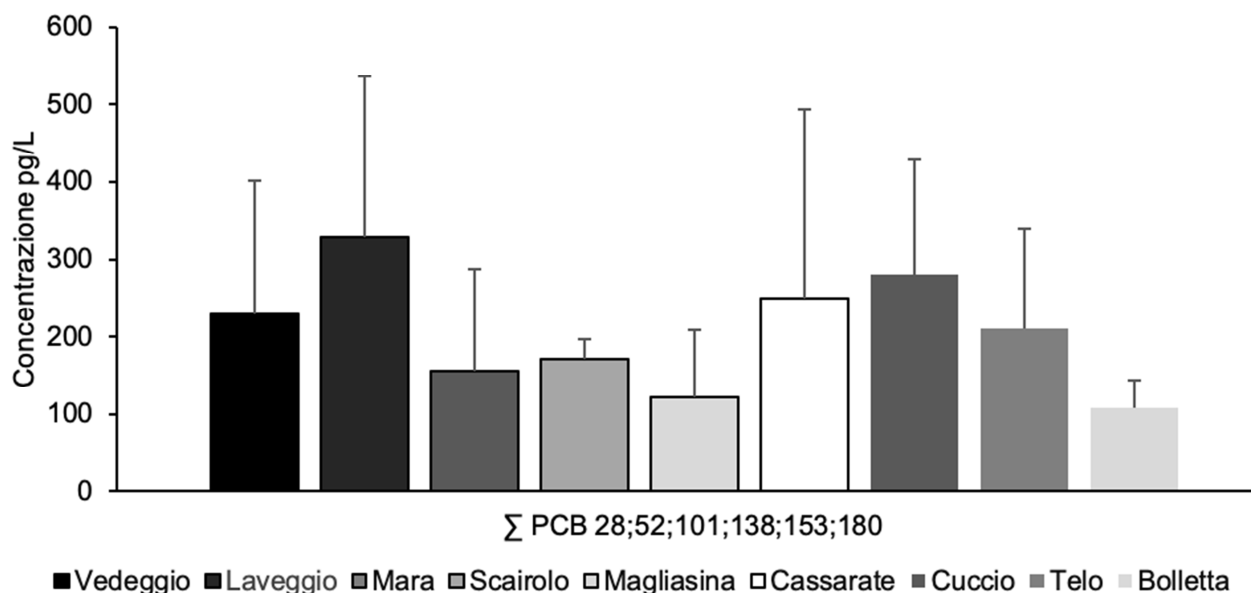


Figura 5: Somma dei PCB 28, 52, 101, 138, 153 e 180 nei 9 affluenti principali del Ceresio. Media e deviazione standard calcolate con i dati delle ultime 2 campagne per ogni fiume.

Dalla somma totale delle molecole di PCB rilevate si possono trarre delle considerazioni riguardo le priorità di indagine per determinare la presenza di possibili fonti puntuali d'inquinamento. Il carico medio maggiore di PCB osservato durante lo studio è sul fiume svizzero Laveggio (327.8 pg/L, seguito dal fiume italiano Cuccio (281.5 pg/L). Si fa notare la somma di PCB presenti nelle acque del Cassarate (250.4 pg/L), concentrazione comparabile alla somma totale nel Vedeggio (228.7 pg/L) e superiore a quella nello Scairolo (171.1 pg/L), due fiumi che scorrono attraverso zone industriali più recenti. Sorprendentemente alta è la somma dei PCB nel Telo (210.5 pg/L), fiume dalla morfologia piuttosto montana ma con caratteristiche geologiche carsiche. Si attesta su valori bassi la somma dei PCB nel fiume Bolletta (108.5 pg/L), consolidata da una deviazioni standard piuttosto limitata. Nella Mara, come pure nella Magliasina la somma dei PCB è invece più bassa (rispettivamente 156.7 pg/L e 121.2 pg/L) e rispecchia la natura montana dei due fiumi.

Per consolidare i risultati abbiamo prodotto i profili di presenza dei PCB (figura 6) e la somma totale dei PCB (figura 7) nei 6 fiumi Svizzeri sui quali abbiamo eseguito 4 campagne di campionamento in periodi differenti dell'anno, al fine di confrontarli con i profili generati utilizzando solo i dati delle ultime 2 campagne (figura 4: profili PCB; figura 5: somma PCB).

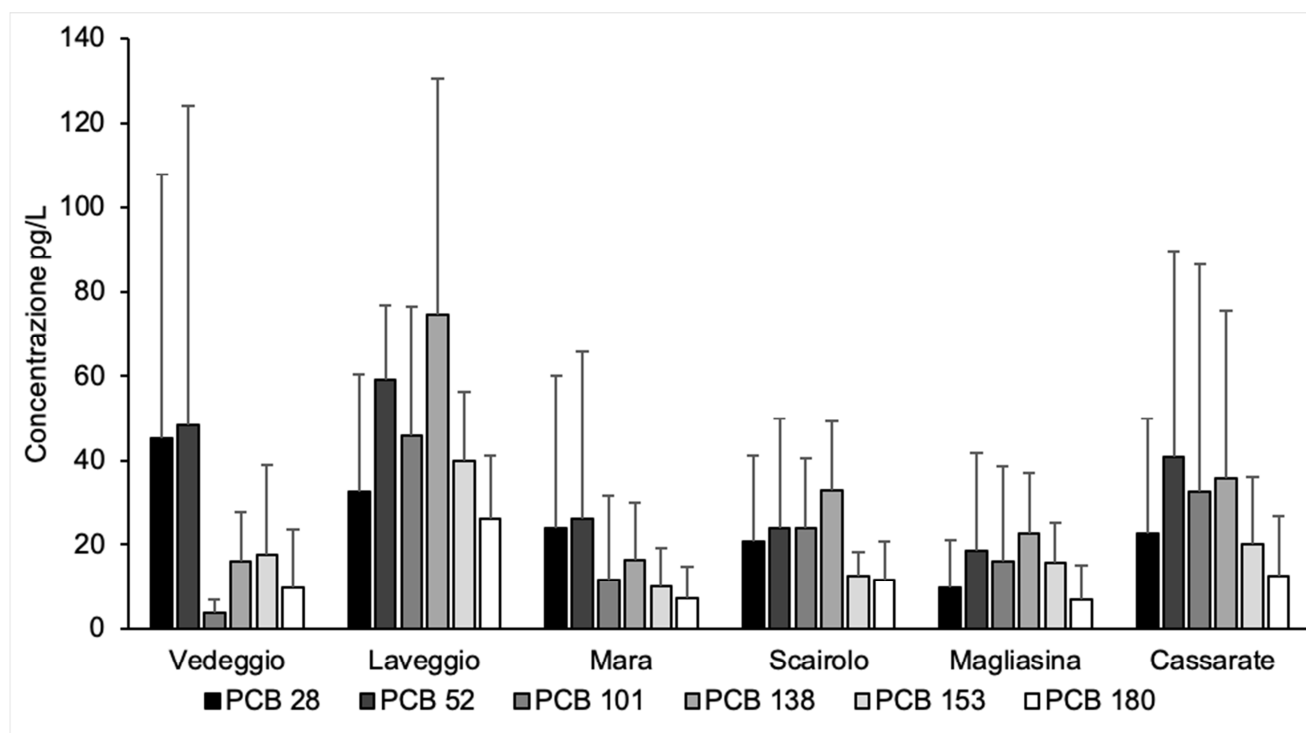


Figura 6: Concentrazione dei PCB nei 6 affluenti campionati per 4 campagne. Media e deviazione standard calcolate con i dati di 4 campagne per ogni fiume.

Le visualizzazioni generate con i dati delle 4 campagne di campionamento in periodi differenti dell'anno confermano le caratteristiche dei profili e delle somme dei PCB riscontrate nel confronto internazionale utilizzando solo i dati delle ultime due campagne.

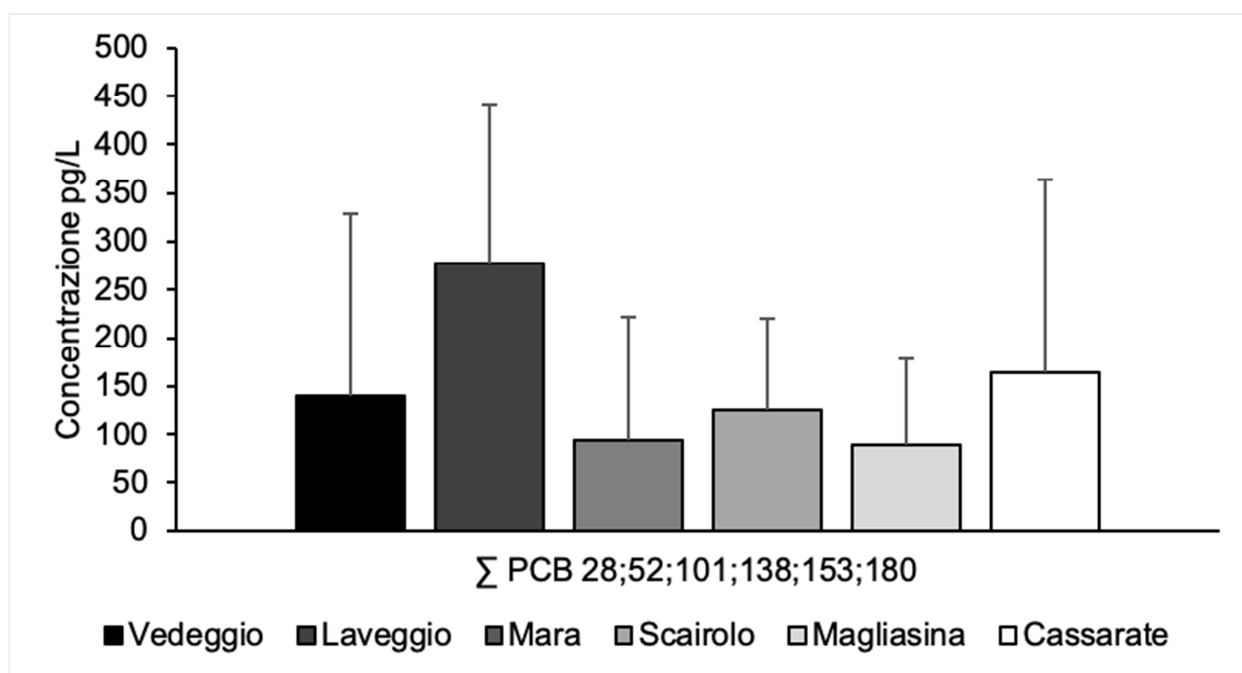


Figura 7: somma dei PCB 28, 52, 101, 138, 153 e 180 nei 6 affluenti campionati per 4 campagne. Media e deviazione standard calcolate con i dati di 4 campagne per ogni fiume.

4.2. Quantificazione dei PCB: confronto a monte e alla foce

Durante le prime due campagne di campionamento, sui fiumi Vedeggio, Laveggio e Scairolo sono stati piazzati dei campionatori a monte dei depuratori consortili presenti. Di seguito sono presentati i dati riguardanti i PCB per composto (figura 8) e totali (figura 9).

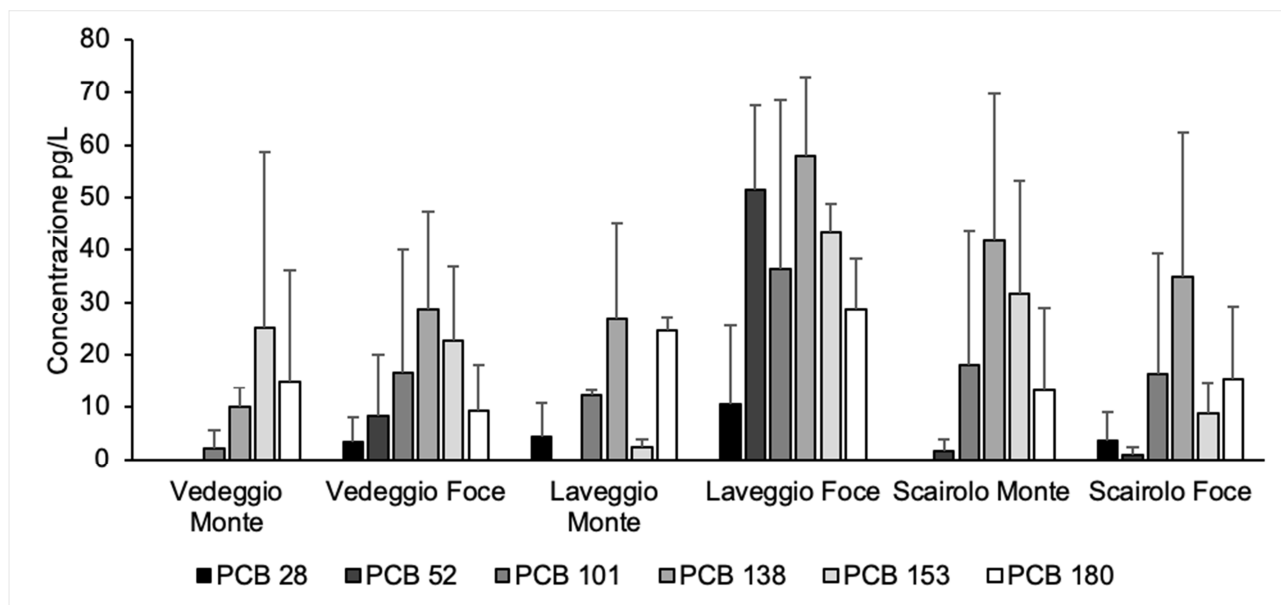


Figura 8: Concentrazione dei PCB nei 3 affluenti campionati a monte e alla foce. Media e deviazione standard calcolate con i dati delle prime 2 campagne sui 3 fiumi con depuratore consortile.

Sul fiume Vedeggio, la presenza di PCB 28 e PCB 52 è riscontrabile sono a valle del depuratore CDALED (3.3 pg/L e 8.3 pg/L rispettivamente). Anche la concentrazione di altre due PCB tende a consolidarsi poco prima della foce ad Agno (PCB 101 da 2.3 pg/L a 16.6 pg/L; PCB 138 da 10.0 pg/L a 28.8 pg/L) rispetto al punto campionato a Manno. Gli altri due composti mostrano delle diminuzioni poco significative considerando gli intervalli di deviazione standard (PCB 153 da 25.1 pg/L a 22.6 pg/L; PCB 180 da 15.0 a 9.3 pg/L).

Le differenze maggiori nel profilo di PCB a monte e alla foce si trovano sul Laveggio. Il PCB 52 è assente a monte (Tana, Rancate) e compare in modo significativo prima della foce a Riva San Vitale (51.4 pg/L). L'aumento significativo riguarda tutte le molecole rilevate (PCB 28 +6.2 pg/L; PCB 52 +51.4 pg/L; PCB 101 +24.2 pg/L; PCB 138 +31.2 pg/L; PCB 153 +40.9 pg/L; PCB 180 +4.1 pg/L). Il PCB 180 era già presente a livelli comparabili nel punto a monte (24.6 pg/L alla foce e 28.7 pg/L a monte).

Il comparto del Laveggio si conferma dunque come la zona prioritaria dove concentrare eventuali sforzi per approfondire le fonti all'origine dell'accumulo di PCB nelle acque. Oltre al possibile effetto dello scarico del depuratore, bisogna considerare che tra il punto a monte e la foce vi è la confluenza con il fiume Moré, che scorre completamente coperto sotto il Borgo di Mendrisio e potrebbe raccogliere PCB diffusi in falda. Il Laveggio è poi incanalato da Rancate alla foce ma un nostro studio recente ha messo in evidenza un sorprendente scambio di acqua tra il fiume nel canale e la falda. Un approfondimento delle indagini in questo comparto potrebbe permettere di caratterizzare le fonti d'inquinamento e chiarire la fattibilità di un eventuali interventi.

Anche sullo Scairolo come sul Vedeggio, tracce di PCB 28 (3.7 pg/L) compaiono nelle acque alla foce (Casoro) e non sono rilevabili a monte (zona Furnas, Pambio-Noranco). A parte questo, dal profilo di PCB a monte e a valle del depuratore CDAPS non emergono differenze sostanziali. Diverse molecole mostrano in media una leggera diminuzione (PCB 52 -0.6 pg/L; PCB 101 -1.9 pg/L; PCB 138 -6.9 pg/L; PCB 153 -23 pg/L), tranne il PCB 180 che aumenta leggermente da 13.2 pg/L a 15.4 pg/L.

Un'ipotesi potrebbe essere che in zona uscita autostradale Lugano-sud ci siano già delle fonti di inquinamento (a titolo di possibile esempio ripiene effettuate durante la costruzione dell'autostrada). Lungo il Pian Scairolo potrebbero poi essere presenti meno fonti di inquinamento puntuali e gli ulteriori piccoli affluenti andrebbero a diluire la concentrazione di PCB nello Scairolo. Sulla base delle attuali conoscenze, non ci sono particolari ragioni per pensare che le caratteristiche delle zone industriali sullo Scairolo siano diverse da quelle del Vedeggio e del Laveggio.

Una seconda ipotesi, meno verosimile sulla base di considerazioni di natura tecnica, è che il processo di depurazione applicato sullo Scairolo sia in grado di abbattere i PCB meglio che gli altri due depuratori. Questo spiegherebbe come mai sul Laveggio e sul Vedeggio riscontriamo la comparsa di PCB 28 e PCB 52, come pure l'aumento delle altre molecole di PCB a valle del depuratore, mentre sulla Scairolo la tendenza è addirittura a diminuire, come se l'acqua dello scarico andasse a diluire i PCB presenti nel fiume.

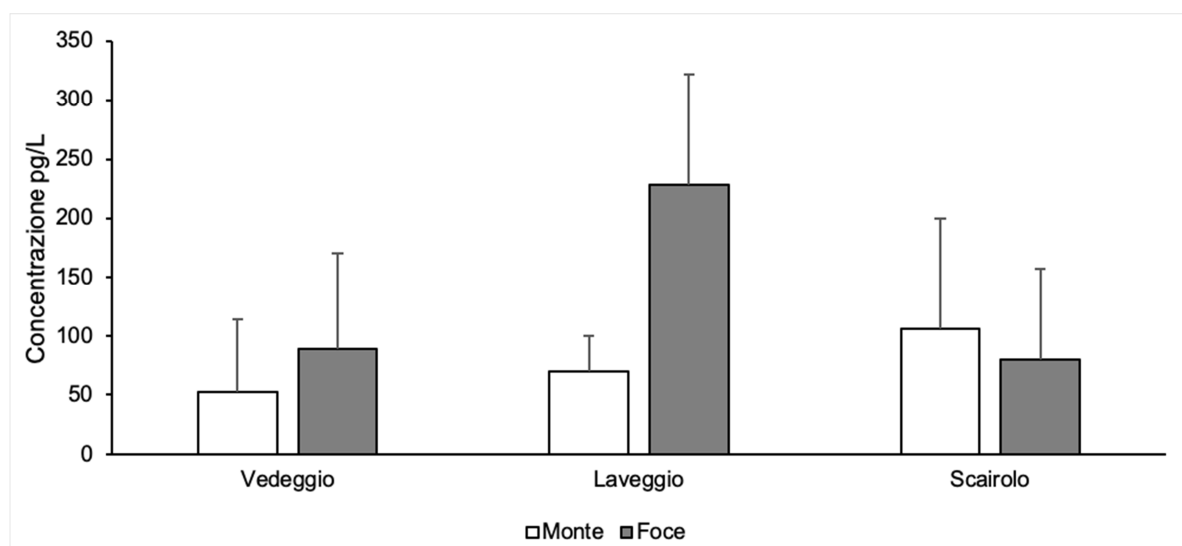


Figura 9: Somma dei PCB 28, 52, 101, 138, 153 e 180 nei 3 affluenti campionati a monte e alla foce. Media e deviazione standard calcolate con i dati delle prime 2 campagne sui 3 fiumi con depuratore consortile.

La somma dei PCB (figura 9) rivela differenze significative tra la concentrazione a monte e a valle del depuratore sul Laveggio (+158 pg/L, +224%), mentre sul Vedeggio (+36.5 pg/L) e sullo Scairolo (-26.4 pg/L) la differenza è meno significativa.

4.3. Quantificazione dei PBDE: confronto internazionale

I composti PBDE sono stati analizzati sui medesi campioni raccolti per le analisi dei PCB, con quindi le stesse caratteristiche in termini di campionamento (campagne, frequenza, punti svizzeri e italiani, monte e foce di alcuni fiumi).

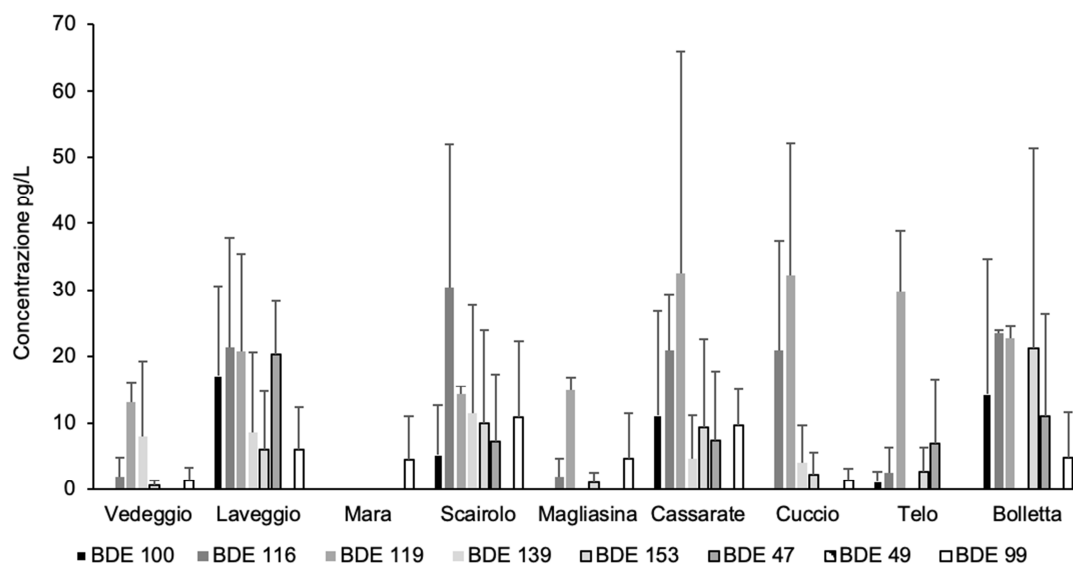


Figura 10: Concentrazione di PBDE nei 9 affluenti principali del Ceresio. Media e deviazione standard calcolate con i valori delle ultime 2 campagne per ogni fiume.

Dei PBDE misurati, i due composti BDE 101 e 138 sono risultati < LOQ in tutti i campioni e in tutte le campagne. Per questo, il loro valore non figura nei risultati. Nella figura 10 è rappresentato il confronto internazionale della concentrazione di PBDE.

Le molecole di PBDE più presenti negli acque fluviali analizzate sono i BDE 116 e BDE 119. Questo binomio si riscontra soprattutto nel Laveggio (BDE 116: 21.4 pg/L; BDE 119: 20.8 pg/L), nello Scairolo (BDE 116: 30.4 pg/L; BDE 119: 14.3 pg/L), nel Cassarate, (BDE 116: 20.9 pg/L; BDE 119: 32.6 pg/L) nel Cuccio (BDE 116: 20.9 pg/L; BDE 119: 32.2 pg/L) e nel Bolletta (BDE 116: 23.5 pg/L; BDE 119: 22.8 pg/L). Nelle acque del Laveggio, dello Scairolo e del Cassarate sono presenti anche tutte le altre molecole di PBDE analizzate, tranne il BDE 49. Nelle acque del Bolletta oltre al BDE 49, non abbiamo riscontrato neppure il BDE 137. Nel Cuccio, oltre alle concentrazioni di BDE 116 e 119, le altre molecole di PBDE riscontrate compaiono in concentrazioni molto basse (BDE 139: 4.0 pg/L; BDE 153: 2.3 pg/L, BDE 99: 1.3 pg/L).

Nelle acque del Telo predomina la concentrazione di BDE 119 (29.9 pg/L), mentre BDE 47 (6.9 pg/L), BDE 153 (2.6 pg/L), BDE 116 (2.6 pg/L) e DBE 100 (1.2 pg/L) sono presenti in concentrazioni minori o tracce. Nel Vedeggio, oltre al BDE 119 (13.1 pg/L) abbiamo riscontrato BDE 139 (8.0 pg/L) e solo piccole quantità di BDE 116 (2.0 pg/L), BDE 153 (0.6 pg/L) e BDE 99 (1.4 pg/L). I campioni raccolti nella Magliasina mostrano la presenza di BDE 119 (14.8 pg/L) e BDE 99 (4.7 pg/L) ed alcune tracce di BDE 116 (1.9 pg/L) e BDE 153 (1.1 pg/L). Nella Mara abbiamo trovato esclusivamente piccole concentrazioni di BDE 99 (4.6 pg/L).

Il totale della concentrazione sommata di BDE 100, BDE 116, BDE 119, BDE 139, BDE 153, BDE 47, BDE 49 e BDE 99 è visualizzato nella seguente figura 11.

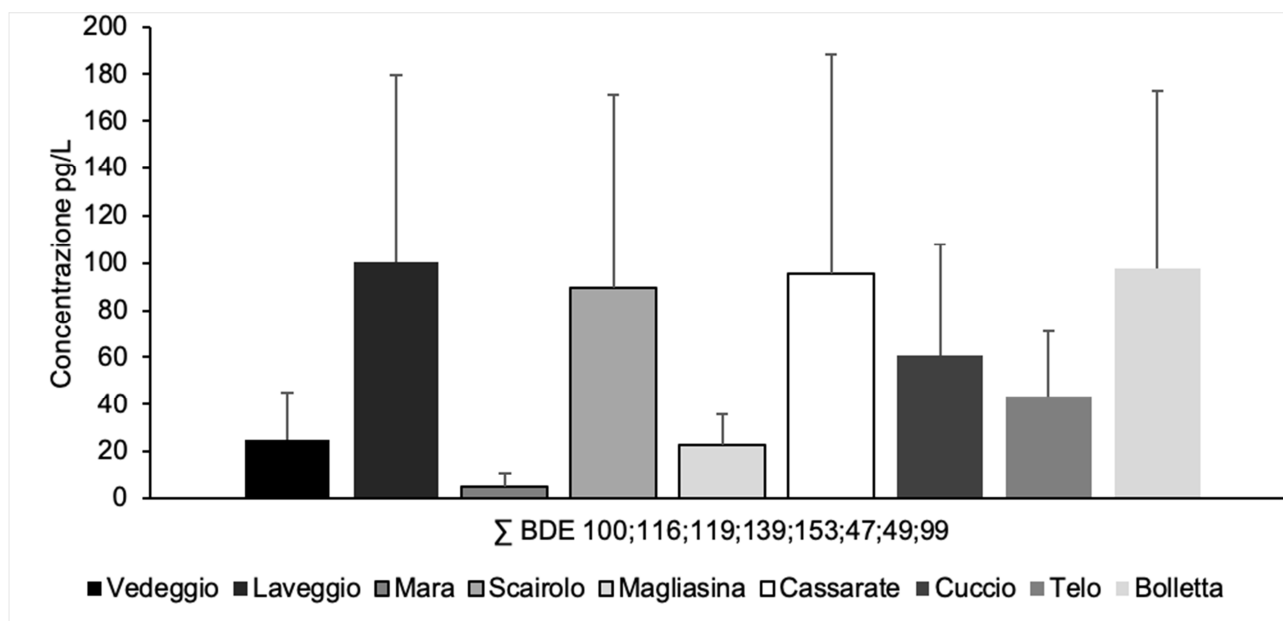


Figura 11: Somma dei BDE 100, 116, 119, 139, 153, 47, 49 e 99 nei 9 affluenti principali del Ceresio. Media e deviazione standard calcolate con i valori delle ultime 2 campagne per ogni fiume.

In ordine decrescente, Laveggio (100.2 pg/L), Bolletta (97.6 pg/L), Cassarate (95.5 pg/L) e Scairolo (89.3 pg/L) sono i fiumi con la concentrazione totale di PBDE più elevata. Seguono

Cuccio (60.7 pg/L), Telo (43.1 pg/L), Vedeggio (25 pg/L) e Magliasina (22.6 pg/L). La Mara è il fiume con il carico minore di PBDE (4.6 pg/L).

Per consolidare i risultati abbiamo prodotto i profili di presenza dei PBDE (figura 12) e la somma totale dei PBDE (figura 13) nei 6 fiumi Svizzeri sui quali abbiamo eseguito 4 campagne di campionamento in periodi differenti dell'anno, al fine di confrontarli con i profili generati utilizzando solo i dati delle ultime 2 campagne (figura 10: profili PBDE e figura 11: somma PBDE).

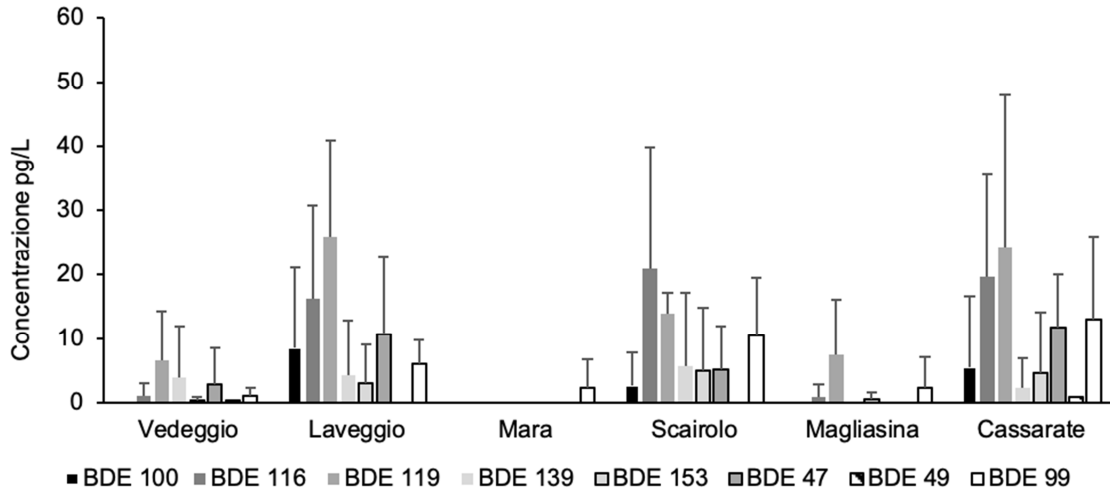


Figura 12: Concentrazione dei PBDE nei 6 affluenti campionati per 4 campagne. Media e deviazione standard calcolate con i dati di 4 campagne per ogni fiume.

Le molecole di BDE 116 e 119 si confermano essere le più presenti, soprattutto nel Laveggio (BDE 116: 16.3 pg/L; BDE 119: 25.9 pg/L), nello Scairolo (BDE 116: 20.8 pg/L; BDE 119: 13.9 pg/L) e nel Cassarate (BDE 116: 19.7 pg/L; BDE 119: 24.2 pg/L). Imputando anche i dati delle prime due campagne si riscontrano tracce di BDE 47 (2.8 pg/L) e di BDE 49 (0.4 pg/L) nel Vedeggio, come pure tracce di BDE 49 (0.9 pg/L) nel Cassarate. Queste tracce non erano visibili considerando solo i dati delle ultime due campagne nel confronto internazionale.

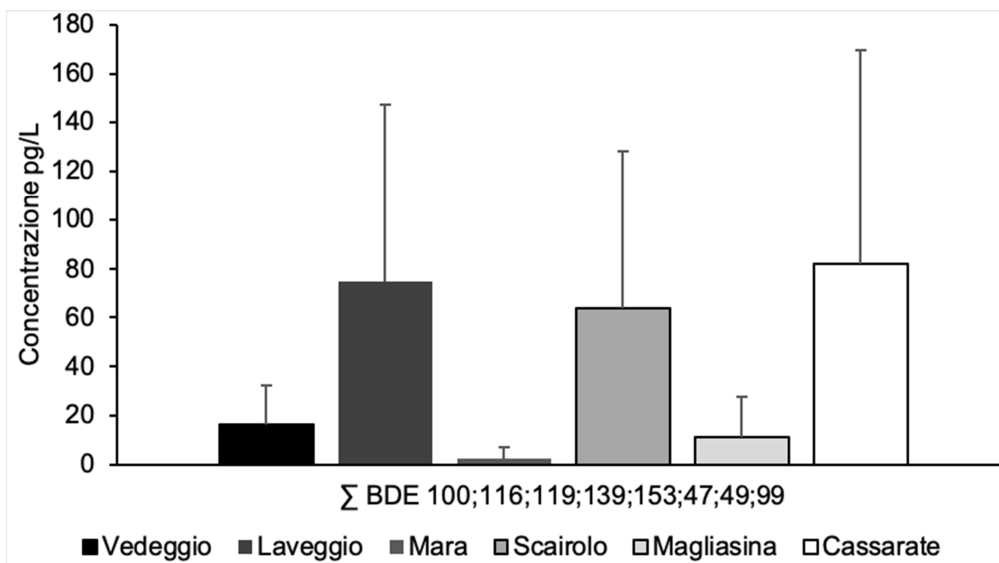


Figura 13: Somma dei BDE 100, 116, 119, 139, 153, 47, 49 e 99 nei 6 affluenti. Media e deviazione standard calcolate con i dati di 4 campagne per ogni fiume.

Laveggio (74.8 pg/L), Scairolo (63.6 pg/L) e Cassarate (82.2 pg/L) si confermano i fiumi con la maggior somma di PBDE. Considerando i dati delle quattro campagne in periodi diversi dell'anno, il Cassarate supera dunque il Laveggio nella somma media di PBDE concentrati nelle acque. Vedeggio (16.0 pg/L), Magliasina (11.3 pg/L), e Mara (2.3 pg/L) confermano un carico minore.

4.4. Quantificazione dei PBDE: confronto a monte e alla foce

Come per i PCB, anche per i PBDE procediamo ad un confronto dei valore prima (monte) e dopo (foce) gli impianti di depurazione, per i fiumi Vedeggio, Laveggio e Scairolo (figura 14). In seguito è presentata la somma dei PBDE (figura 15). Sono indicate soltanto le molecole effettivamente riscontrate.

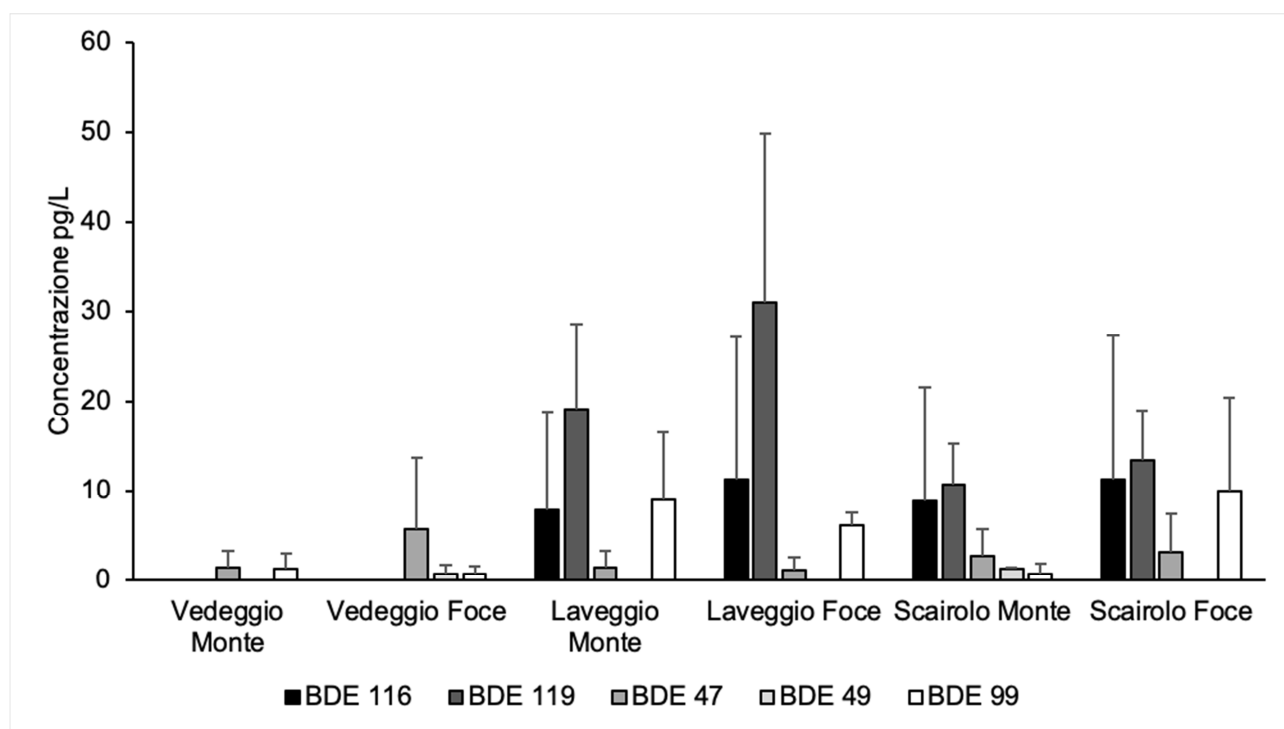


Figura 14: Concentrazione dei PBDE nei 3 affluenti campionati a monte e alla foce. Media e deviazione standard calcolate con i dati delle prime 2 campagne sui 3 fiumi con depuratore consortile.

Il carico di PBDE nel fiume Vedeggio è minore rispetto a Laveggio e Scairolo. Alla foce di Agno, dopo lo scarico del depuratore, abbiamo comunque riscontrato un aumento del BDE 47 (+ 4.3 pg/L) e la comparsa di tracce di BDE 49 non riscontrate nei campioni di Manno (0.7 pg/L), a monte dello scarico. Il BDE 99 mostra una leggera diminuzione (-0.6 pg/L).

Dal confronto tra i punti di campionamento a monte del depuratore e alla foce del Laveggio si nota un aumento medio di BDE 116 (+3.5 pg/L) e BDE 119 (+11.9 pg/L). Il BDE 47 resta a livelli bassi (monte: 1.4 pg/L; foce: 1.1 pg/L) e il BDE 99 è presente in media a concentrazioni minori alla foce (6.1 pg/L), anche se la diminuzione (-2.9 pg/L; monte: 9.0 pg/L) è pienamente all'interno della deviazione standard.

Sullo Scairolo, l'aumento delle concentrazioni di BDE 116 (+2.4 pg/L) e BDE 119 (+2.8 pg/L) alla foce rispetto al punto a monte è meno marcato in confronto a quanto osservato sul Laveggio. In entrambi i campioni è presente BDE 47 (monte: 2.7 pg/L; foce: 3.1 pg/L) e BDE 99, che mostra un aumento alla foce (10.1 pg/L) rispetto alle tracce riscontrate a monte (0.7 pg/L). Tracce di BDE 49 (1.3 pg/L) hanno invece generato dei deboli segnali nei campioni prelevati a monte, ma nei campioni alla foce il BDE 49 non è stato riscontrato.

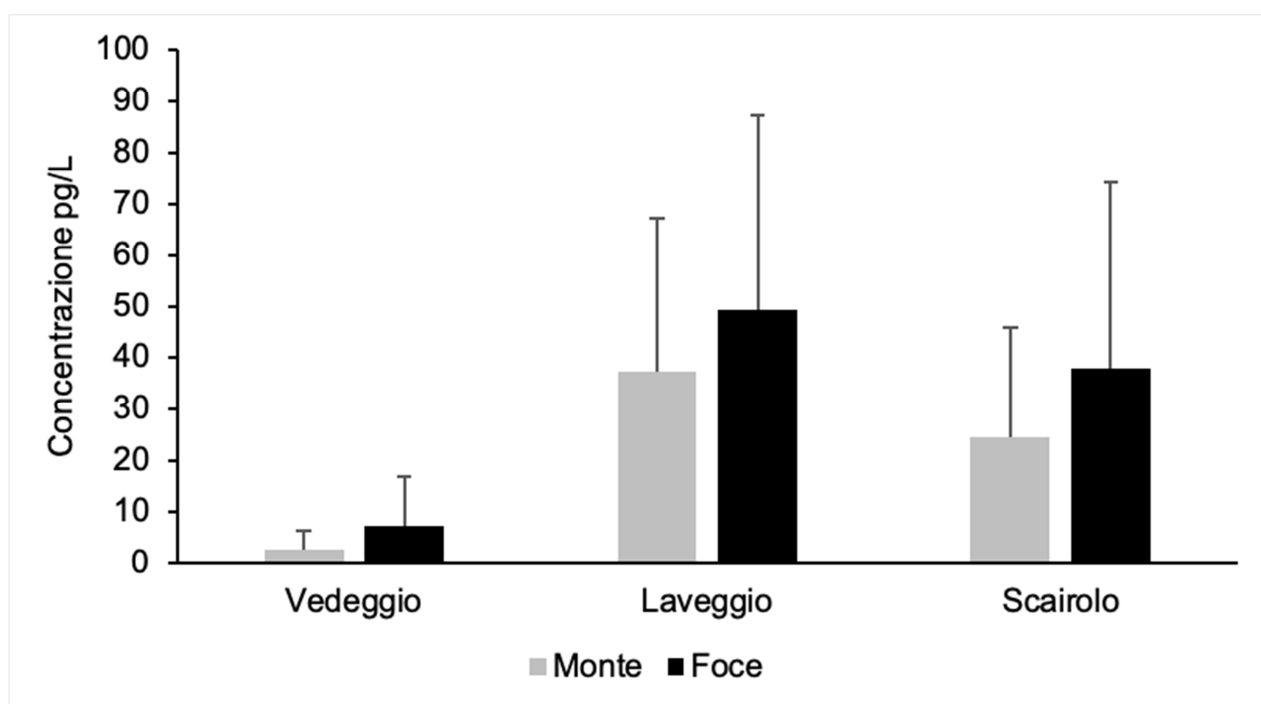


Figura 15: Somma dei BDE 100, 116, 119, 139, 153, 47, 49 e 99 nei 3 affluenti campionati a monte e alla foce. Media e deviazione standard calcolate con i dati delle prime 2 campagne sui 3 fiumi con depuratore consortile.

La somma dei PBDE (figura 15) rivela un aumento della loro concentrazione alla foce, rispetto al punto campionato posto a monte del depuratore, su tutti e tre i fiumi (Vedeggio: + 4.4 pg/L, Laveggio: + 12.1 pg/L, Scairolo: +13.5 pg/L). Sul Laveggio questo aumento (+33%) è meno significativo rispetto a quello osservato nella somma dei PCB (+224%, figura 9).

Come nel caso dei PCB, sono diverse le ipotesi che potrebbero spiegare l'aumento della somma di PBDE tra il punto campionato a monte del depuratore e il punto campionato alla foce. Le fonti puntuali di inquinamento presenti sul bacino imbrifero dei fiumi possono causare un aumento cumulativo della concentrazione degli inquinanti con lo scambio di falda, man mano che l'acqua fluisce a valle.

5. Conclusioni

5.1. Considerazioni analitiche

L'impiego di campioni passivi ha permesso di ottenere delle misure con un limite di quantificazione estremamente basso (ordine dei pg/L) su delle concentrazioni ponderate nel tempo e tra le quattro campagne. Questo tipo di campionamento offre una visione globale dello stato di contaminazione dei fiumi. Si evidenziano comunque delle deviazioni standard piuttosto importanti, presumibilmente date dalle diverse condizioni meteorologiche che hanno caratterizzato le campagne: un evento piovoso importante causa un aumento significativo della torbidità dell'acqua, con conseguente trasporto di particolato e deposito degli inquinanti del particolato sulle membrane dei campionatori. Questo approccio in effetti è piuttosto utile alla misura di inquinanti in sospensione, non permettendo la quantificazione degli inquinanti totali, ovvero la somma degli inquinanti associati al particolato e quelli in sospensione. Dal punto di vista analitico, questo progetto ha rappresentato una sfida importante, sia per il tipo di matrice da estrarre, che per la quantità di rumore di fondo dovuto alla presenza di contaminanti ambientali rappresentati da residui di sedimenti, alghe, materia vegetale, microorganismi alla superficie dei campionatori, ma soprattutto per i fenomeni di co-eluzione in fase analitica ben conosciuti in particolare per i PBDE (Luo, Wong et al. 2007, Wang, Chen et al. 2010).

5.2 Confronto internazionale

Il confronto dei profili PCB nei 9 fiumi svizzeri e italiani rivela la loro presenza ubiquitaria. Sul lato Svizzero, le molecole più presenti sono il PCB 28 e il PCB 52 e il Laveggio il fiume con il carico totale maggiore. Lo Scairolo mostra una concentrazione di PCB bassa in confronto agli altri fiumi svizzeri che attraversano zone industriali. Sul lato Italiano abbiamo riscontrato meno PCB 28 ma delle concentrazioni più elevate di PCB 101 nel Telo e nel Cuccio. Quest'ultimo presenta la maggior concentrazione di PCB 52 dello studio ed è il fiume italiano con la somma di PCB più concentrata. Il Bolletta presenta un profilo PCB relativamente basso.

Le molecole di PBDE più presenti nelle acque analizzate sono BDE 116 e BDE 119. Questo dato meriterebbe di essere approfondito in quanto studi precedenti sull'uomo mostrano in effetti una bassa incidenza BDE 116 nella popolazione, nell'ordine di meno del 10% di individui positivi a questo composto¹. Diversa è la situazione del BDE 119, dove l'incidenza è maggiore e si attesta a 33%². Anche per il BDE 119 si constata però una differenza marcata tra l'incidenza rilevata in questo studio e i dati disponibili. Globalmente però sono pochi gli studi in letteratura che si focalizzano specificamente su questi composti, rendendo quindi la discussione dei dati ulteriormente complessa. Ciò che emerge è che il BDE 119, più che il BDE 116, rientra tra i PBDE regolarmente trovati in studi svolti sulla fauna ittica e l'ambiente, ma mai quale composto principale (Shen, Yu et al. 2009, Leat, Bourgeon et al. 2011). In questo contesto, i fenomeni di co-eluzione, tra l'altro ben descritti per entrambi questi composti, potrebbero anche essere all'origine dei valori misurati (Hall and Williams 2008). Ciò implica che nello stesso segnale analitico potrebbero in realtà essere quantificati anche PBDE molto prossimi al BDE 116 e BDE 119.

¹ <https://www.ewg.org/sites/humantoxome/chemicals/chemical.php?chemid=100260>

² <https://www.ewg.org/sites/humantoxome/chemicals/chemical.php?chemid=100258>

In territorio svizzero i fiumi con la somma di PBDE maggiore sono Laveggio, Cassarate e Scairolo. La concentrazione totale di PBDE di questi tre fiumi è comparabile con quella nel Bolletta, che sul lato italiano è il fiume più carico di PBDE. Mara e Magliasina confermano la loro natura montana con le più basse concentrazioni di PBDE riscontrate. Anche il Vedeggio mostra concentrazioni di PBDE piuttosto contenute, nonostante la presenza di zone industriali lungo gli ultimi chilometri prima della foce. Segue il Telo, anch'esso con un bacino imbrifero di natura montana, e con concentrazioni di PBDE più basse rispetto agli altri immissari italiani. Interessante notare che Telo e Vedeggio non sono tra i quattro fiumi con minori concentrazioni di PCB. Troviamo al loro posto Bolletta e Scairolo. Questa differenza mostra che le fonti puntuali di PCB e PBDE hanno schemi di presenza ambientale indipendente, correlate però all'istoriato e alla dinamica delle attività antropiche sul territorio, come discusso nel prossimo paragrafo.

In generale, la concentrazione di PCB riscontrata nelle acque è di 3-4 volte superiore a quella di PBDE. La globalizzazione della produzione di PCB risale infatti agli anni '30 e il loro utilizzo in sistemi aperti è stato possibile fino agli anni '70. La loro completa messa al bando risale a poco prima della fine del secolo scorso. A causa della loro persistenza e forse al comportamento estremamente lipofilo che favorisce il bio-accumulo delle molecole di PCB, sono tuttora riscontrabili in concentrazioni significative nell'ambiente e quindi negli ecosistemi acquatici fluviali. La produzione di PBDE iniziò più tardi, negli anni '70, e vide il picco alla fine degli anni '90 del secolo scorso. Visto il tempo di esposizione minore, i PBDE sono attualmente presenti in concentrazioni ambientali minori rispetto ai PCB. Le quantità di PCB e PBDE riscontrate nei nostri campionatori passivi sono in linea con i dati di bio-accumulo osservati nei pesci e in altri organismi acquatici (Booij, Zegers et al. 2002, Kuo, Sepulveda et al. 2010, Masset, Frossard et al. 2019).

Con la dovuta cautela, dettata dall'impossibilità di confrontare rigorosamente studi con campionatori passivi e tecniche di raccolta differenti, procediamo a un confronto tra i risultati qui discussi e quelli ottenuti da uno studio CIPEL, con una sola campagna di campionamento passivo tra metà settembre e fine ottobre 2018, su una cinquantina di affluenti del Lemano (Estoppey, Bozic et al. 2019). La somma media di 6 PCB più elevata da noi riscontrata nel Laveggio (278.1 pg/L, calcolata con i dati di 4 campagne) è inferiore alla somma di 7 PCB (Estoppey et al. includevano anche il PCB 118) misurata nel Nant d'Avril (1147 pg/L, inclusi 128.3 pg/L di PCB 118) che raccoglie gli scarichi del CERN, ma significativamente superiore a tutti gli altri affluenti del Lemano considerati. Calcolate con i dati delle ultime 2 campagne, pure le somme medie dei PCB nel Cuccio (281.5 pg/L) e nel Telo (210.5 pg/L) sono maggiori alle somme dei 7 PCB misurate durante la campagna CIPEL nella Chamberonne (156.2 pg/L con 14.8 pg/L PCB 118), nella Venoge (128.1 pg/L con 11.3 pg/L PCB 118) e nell'Arve (104.6 pg/L con 5.1 pg/L PCB 118). La somma di PCB riscontrata in questi 3 affluenti del Lemano è in linea con i risultati medi da noi ottenuti nelle acque di Cassarate, Vedeggio, Scairolo e Bolletta (tra 200 e 100 pg/L). Gli altri 42 affluenti del Lemano considerati dallo studio CIPEL mostravano valori al di sotto dei 100 pg/L, come le somme medie di 6 PCB da noi riscontrate solo nella Mara e nella Magliasina. Ad eccezione dell'affluente che raccoglie gli scariche del CERN, le concentrazioni di PCB riscontrate negli affluenti del Ceresio appaiono quindi analoghe o superiori a quelle riscontrate dalla CIPEL negli affluenti del Lemano.

Le molecole PBDE dominanti negli affluenti del Lemano erano BDE 47 e 99 (Estoppey, Bozic et al. 2019). Le somme di BDE 47 e 99 da noi misurate negli affluenti del Ceresio in cui vengono riscontrati si situano nello stesso ordine di grandezza di 15-25 pg/L (Laveggio 16.7 pg/L, Cassarate 24.9 pg/L, Scairolo 15.6 pg/L, Bolletta: 15.7 pg/L). Le molecole PBDE dominanti nelle acque degli affluenti del Ceresio sono invece il BDE 119 e il BDE 116, che nello studio effettuato sugli affluenti del Lemano non erano state ricercate (Estoppey, Bozic et al. 2019). Considerando per un confronto tra i due laghi esclusivamente i BDE 47, 99, 100 e 153 e la media di tutti i dati disponibili

alla foce, Laveggio, Cassarate, Scairolo e Bolletta presentano una somma di PBDE (tra ca. 20 e 50 pg/L) analoga a quelle riscontrate negli affluenti del Lemano che seguono direttamente il Nant d'Avril, il corso d'acqua più contaminato (ca 105 pg/L). Gli altri fiumi indagati sul Ceresio hanno invece mostrato concentrazioni ≤ 10 pg/L, situandosi a livelli di contaminazione analoghi a quelli rilevati nella maggior parte degli affluenti del Lemano. In conclusione, la contaminazione da PBDE negli affluenti del Ceresio appare analoga a quella rilevata nel Lemano, anche se sarebbe interessante verificare se la presenza di BDE 119 e BDE 116 anche nelle acque degli affluenti del Lemano, viste le concentrazioni non trascurabili nel caso del Ceresio.

5.3. Confronto a monte e alla foce

Abbiamo constatato un forte aumento delle concentrazioni di PCB tra il punto a monte del depuratore e il punto alla foce del Laveggio, un aumento meno marcato sul Vedeggio e una diminuzione sullo Scairolo. La concentrazione di PBDE invece mostra un aumento alla foce, rispetto al punto campionato posto a monte del depuratore, su tutti e tre i fiumi. Sul Laveggio questo aumento è meno significativo rispetto a quello osservato nella somma dei PCB. Questi risultati aprono la discussione sui possibili fattori che portano all'aumento degli inquinanti tra il punto di campionamento a monte e il punto di campionamento alla foce, o nel caso dei PCB nello Scairolo, addirittura a una diminuzione. Da un lato la probabile diffusione degli inquinanti da fonti puntuali verso la falda e il loro progressivo accumulo nelle acque fluviali contribuiscono all'aumento della concentrazione alla foce. D'altra parte, in assenza di fonti d'inquinamento rilevanti in falda e negli immissari di corsi d'acqua che affluiscono più a valle, questi affluenti andrebbero a diluire la concentrazione di inquinanti alla foce.

Questo studio fornisce una prima serie di risultati sulle concentrazioni di PCB e PBDE negli affluenti principali del lago Ceresio, elaborando i profili di presenza di questi inquinanti per ciascun fiume e quantificando la variazione stagionale delle concentrazioni. Le analisi complementari contribuiscono inoltre alla comprensione della dinamica di diffusione degli inquinanti da monte alla foce dei fiumi e forniscono alcune ipotesi sull'effetto cumulativo che inquinamenti puntuali possono avere con lo scambio di acqua tra la falda e il fiume, come pure l'effetto di immissione o diluizione di inquinanti da parte degli scarichi industriali e domestici. Ulteriori ricerche sono necessarie per comprendere a fondo la dinamica di diffusione dei PCB e dei PBDE dalla fonte di inquinamento alla loro immissione nel lago, nonché per meglio caratterizzare l'origine di alcuni composti in particolare appartenenti ai PBDE.

6. Bibliografia

- Booij, K., B. N. Zegers and J. P. Boon (2002). "Levels of some polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants along the Dutch coast as derived from their accumulation in SPMDs and blue mussels (*Mytilus edulis*)." *Chemosphere* **46**(5): 683-688.
- Estoppey, N., S. Bozic, F. Pfeiffer, T. benjamin and C. Borel (2019). "Monitoring of micropollutants in rivers of the lake Geneva basin using passive sampling." *Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2018.*: 216-246.
- Estoppey, N., J. Omlin, A. Schopfer, P. Esseiva, E. L. M. Vermeirssen, O. Delemont and L. F. De Alencastro (2015). "Low density polyethylene (LDPE) passive samplers for the investigation of polychlorinated biphenyl (PCB) point sources in rivers." *Chemosphere* **118**: 268-276.

- Estoppey, N., A. Schopfer, C. Fong, O. Delemont, L. F. De Alencastro and P. Esseiva (2016). "An in-situ assessment of low-density polyethylene and silicone rubber passive samplers using methods with and without performance reference compounds in the context of investigation of polychlorinated biphenyl sources in rivers." Science of the Total Environment **572**: 794-803.
- Hall, W. J. and P. T. Williams (2008). "Quantification of polybrominated diphenyl ethers in oil produced by pyrolysis of flame retarded plastic." Journal of the Energy Institute **81**(3): 158-163.
- He, W. H., P. He, A. G. Wang, T. Xia, B. Y. Xu and X. M. Chen (2008). "Effects of PBDE-47 on cytotoxicity and genotoxicity in human neuroblastoma cells in vitro." Mutation Research-Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis **649**(1-2): 62-70.
- Kuo, Y. M., M. S. Sepulveda, I. Hua, H. G. Ochoa-Acuna and T. M. Sutton (2010). "Bioaccumulation and biomagnification of polybrominated diphenyl ethers in a food web of Lake Michigan." Ecotoxicology **19**(4): 623-634.
- Leat, E. H. K., S. Bourgeon, K. Borga, H. Strom, S. A. Hanssen, G. W. Gabrielsen, A. e. l. i. g. Petersen, K. Olafsdottir, E. Magnusdottir, A. T. Fisk, S. Ellis, J. O. Bustnes and R. W. Furness (2011). "Effects of environmental exposure and diet on levels of persistent organic pollutants (POPs) in eggs of a top predator in the North Atlantic in 1980 and 2008." Environmental Pollution **159**(5): 1222-1228.
- Luo, Q., M. H. Wong and Z. W. Cai (2007). "Determination of polybrominated diphenyl ethers in freshwater fishes from a river polluted by e-wastes." Talanta **72**(5): 1644-1649.
- Masset, T., V. Frossard, M. E. Perga, N. Cottin, C. Piot, S. Cachera and E. Naffrechoux (2019). "Trophic position and individual feeding habits as drivers of differential PCB bioaccumulation in fish populations." Science of the Total Environment **674**: 472-481.
- McDonald, T. A. (2002). "A perspective on the potential health risks of PBDEs." Chemosphere **46**(5): 745-755.
- Ni, H. G., C. Ding, S. Y. Lu, X. L. Yin and S. O. Samuel (2012). "Food as a main route of adult exposure to PBDEs in Shenzhen, China." Science of the Total Environment **437**: 10-14.
- Rahman, F., K. H. Langford, M. D. Scrimshaw and J. N. Lester (2001). "Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants." Science of the Total Environment **275**(1-3): 1-17.
- Shen, H. T., C. Yu, Y. Ying, Y. F. Zhao, Y. N. Wu, J. L. Han and Q. Y. Xu (2009). "Levels and congener profiles of PCDD/Fs, PCBs and PBDEs in seafood from China." Chemosphere **77**(9): 1206-1211.
- Smedes, F. (2019). "SSP silicone-, lipid- and SPMD-water partition coefficients of seventy hydrophobic organic contaminants and evaluation of the water concentration calculator for SPMD." Chemosphere **223**: 748-757.
- Smedes, F., R. W. Geertsma, T. van der Zande and K. Booij (2009). "Polymer-Water Partition Coefficients of Hydrophobic Compounds for Passive Sampling: Application of Cosolvent Models for Validation." Environmental Science & Technology **43**(18): 7047-7054.
- Stolz, J. (2000). "Praxishilfe, PCB Emissionen beim Korrosionsschutz." Vollzug Umwelt. Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL).
- Viberg, H., A. Fredriksson, E. Jakobsson, U. Orn and P. Eriksson (2003). "Neurobehavioral derangements in adult mice receiving decabrominated diphenyl ether (PBDE 209) during a defined period of neonatal brain development." Toxicological Sciences **76**(1): 112-120.
- Wang, M. S., S. J. Chen, K. L. Huang, Y. C. Lai, G. P. Chang-Chien, J. H. Tsai, W. Y. Lin, K. C. Chang and J. T. Lee (2010). "Determination of levels of persistent organic pollutants (PCDD/Fs, PBDD/Fs, PBDEs, PCBs, and PBBs) in atmosphere near a municipal solid waste incinerator." Chemosphere **80**(10): 1220-1226.
- Zennegg, M., E. Vermeirssen and P. Schmid (2016). "Messung von PCB und Dioxinen in Fließgewässern. Evaluation der Praxistauglichkeit von Sedimentanalysen und Messungen mittels Passivsammlern in der Wasserphase zur Lokalisierung von Emissionsquellen." Umwelt-Wissen **1639**.
- Zorn, M. E., R. D. Gibbons and W. C. Sonzogni (1999). "Evaluation of approximate methods for calculating the limit of detection and limit of quantification." Environmental Science & Technology **33**(13): 2291-2295.

7. Allegati

1) Immagini e caratteristiche dei punti di campionamento

1 Cassarate, Viganello



2 Laveggio, Tana – Rancate



3 Laveggio, Segoma - Riva San Vitale



4 Magliasina, Magliaso



5 Mara, Maroggia



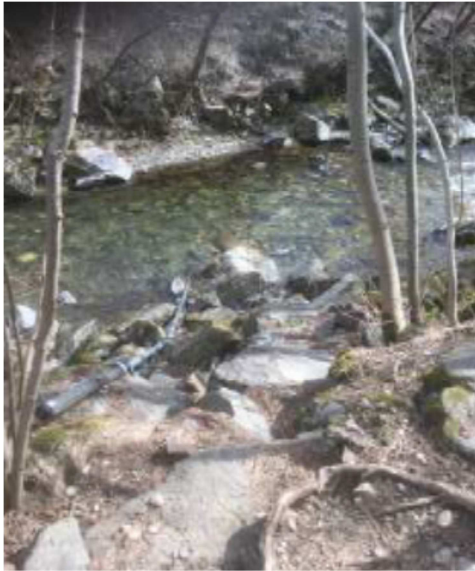
6 Scairolo, Furnas - Pambio-Noranco



7 Scairolo, Casoro – Figino



8 Vedeggio, Manno



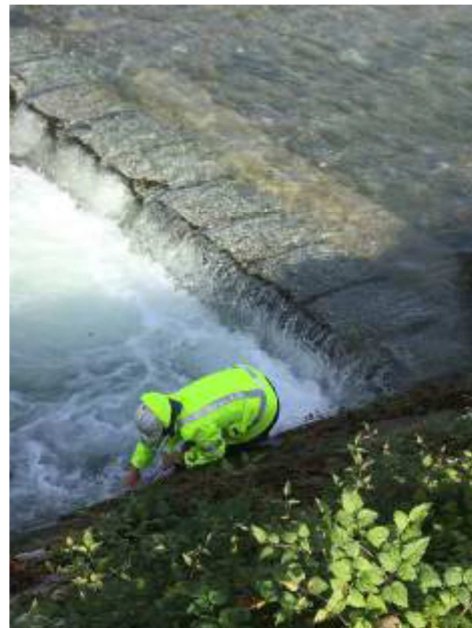
9 Vedeggio, Agno



10 Bolletta, Porto Ceresio



11 Cuccio, Porlezza



12 Telo, Osteno



2) Risultati ottenuti per singola campagna di misura (in pg/L). I trattini indicano risultati inferiori al LOQ (vedi Tabella 4).

Camp. 1	Veduggio	Laveggio	Mara	Scairolo	Magliasina	Cassarate	Ved. Manno	Lav. Tana	Sca. Furnas
PCB 28	6.7	21.2	-	7.5	11.4	-	-	8.9	-
PCB 52	-	39.9	-	-	-	-	-	-	-
PCB 101	-	13.5	-	-	-	-	-	12.9	-
PCB 138	15.7	68.6	-	15.3	8.9	11.9	12.6	13.8	22.0
PCB 153	12.6	47.2	-	13.0	8.4	9.6	1.3	1.5	16.7
PCB 180	7.0	35.5	-	5.6	-	-	-	26.4	1.9
Camp. 2	Veduggio	Laveggio	Mara	Scairolo	Magliasina	Cassarate	Ved. Manno	Lav. Tana	Sca. Furnas
PCB 28	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PCB 52	16.6	62.9	-	2.1	-	-	-	-	3.2
PCB 101	33.2	59.2	-	32.5	5.3	12.4	4.7	11.3	36.2
PCB 138	41.9	47.4	25.1	54.4	33.8	35.1	7.4	39.7	61.6
PCB 153	32.7	39.5	21.9	4.6	28.7	28.3	48.9	3.5	46.9
PCB 180	19.5	21.9	17.8	25.2	18.5	19.4	30.0	22.8	24.5
Camp. 3	Veduggio	Laveggio	Mara	Scairolo	Magliasina	Cassarate	Cuccio	Telo	Bolletta
PCB 28	47.7	47.5	18.3	43.5	2.1	34.6	6.8	25.4	22.5
PCB 52	34.6	53.0	21.3	45.6	26.3	27.7	199.9	12.9	38.8
PCB 101	1.9	29.3	4.2	26.2	8.4	4.9	44.0	96.9	3.5
PCB 138	11.4	27.0	9.8	28.8	11.2	4.5	15.6	55.8	29.6
PCB 153	8.2	17.2	7.0	18.9	8.9	4.2	12.0	45.2	19.4
PCB 180	2.9	6.2	3.2	7.9	2.8	2.3	6.4	26.5	6.8
Camp. 4	Veduggio	Laveggio	Mara	Scairolo	Magliasina	Cassarate	Cuccio	Telo	Bolletta
PCB 28	133.2	62.1	76.5	32.0	25.0	55.6	37.4	47.8	21.2
PCB 52	159.2	81.2	83.4	47.5	48.1	94.8	97.4	30.0	34.0
PCB 101	7.7	82.0	41.8	37.2	49.7	112.9	100.0	51.9	16.1
PCB 138	33.1	154.8	29.7	34.0	36.2	91.8	29.8	20.7	16.6
PCB 153	11.5	55.2	10.9	13.2	17.0	38.7	10.5	6.6	6.1
PCB 180	6.0	40.0	7.4	7.5	6.6	28.9	3.2	1.5	2.4

Camp. 1	Vedeggio	Laveggio	Mara	Scairolo	Magliasina	Cassarate	Ved. Manno	Lav. Tana	Sca. Furnas
PBDE 100	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PBDE 101	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PBDE 116	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PBDE 119	-	44.3	-	9.5	-	3.4	-	25.8	7.4
PBDE 138	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PBDE 139	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PBDE 153	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PBDE 47	11.4	2.2	-	6.1	-	18.6	2.8	2.8	4.8
PBDE 49	1.4	-	-	-	-	2.6	-	-	1.2
PBDE 99	-	5.1	-	2.7	-	2.1	-	3.7	-
Camp. 2	Vedeggio	Laveggio	Mara	Scairolo	Magliasina	Cassarate	Ved. Manno	Lav. Tana	Sca. Furnas
PBDE 100	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PBDE 101	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PBDE 116	-	22.5	-	22.6	-	36.9	-	15.6	17.8
PBDE 119	-	17.6	-	17.4	-	28.4	-	12.4	13.9
PBDE 138	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PBDE 139	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PBDE 153	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PBDE 47	-	-	-	-	-	14.0	-	-	0.6
PBDE 49	-	-	-	-	-	-	-	-	1.4
PBDE 99	1.3	7.1	-	17.4	-	31.0	2.5	14.3	1.5
Camp. 3	Vedeggio	Laveggio	Mara	Scairolo	Magliasina	Cassarate	Cuccio	Telo	Bolletta
PBDE 100	-	26.6	-	-	-	22.2	-	-	28.7
PBDE 101	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PBDE 116	-	9.7	-	15.1	3.8	26.8	9.3	0.0	23.8
PBDE 119	15.2	10.5	-	15.1	13.4	56.2	18.1	23.5	21.5
PBDE 138	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PBDE 139	-	-	-	-	-	9.2	8.0	-	-
PBDE 153	1.1	12.2	-	19.8	2.1	18.7	4.6	5.3	42.5
PBDE 47	-	14.5	-	14.3	-	14.8	-	13.8	21.9
PBDE 49	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PBDE 99	-	1.6	-	2.8	-	5.7	-	-	9.6

Camp. 4	Veduggio	Laveggio	Mara	Scairolo	Magliasina	Cassarate	Cuccio	Telo	Bolletta
PBDE 100	-	7.7	-	10.5	-	-	-	2.3	-
PBDE 101	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PBDE 116	4.0	33.0	-	45.6	-	15.1	32.5	5.2	23.2
PBDE 119	11.0	31.1	-	13.5	16.3	8.9	46.3	36.2	24.0
PBDE 138	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PBDE 139	15.9	17.1	-	22.9	-	-	-	-	-
PBDE 153	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PBDE 47	-	25.9	-	-	-	-	-	-	-
PBDE 49	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PBDE 99	2.7	10.5	9.1	18.9	9.5	13.5	2.6	-	-