

Commissione internazionale
per la protezione delle acque italo-svizzere



PROGRAMMA TRIENNALE 2022-2024

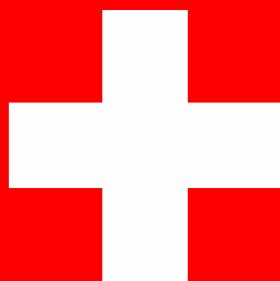
RAPPORTO ANNUALE 2022

**LAGO DI LUGANO: INDAGINE SULLE SOSTANZE PERICOLOSE
INDAGINE DI CONTAMINANTI NEI SEDIMENTI**

a cura di

Nicola Solcà

Bellinzona, 2023



Commissione Internazionale
per la protezione delle acque italo-svizzere

LAGO LUGANO: INDAGINE DI CONTAMINANTI
NEI SEDIMENTI
Sezione Sostanze pericolose

Programma triennale 2022– 2024
Campagna 2022

Sezione per la protezione dell'aria dell'acqua e del suolo
Dipartimento del Territorio, Repubblica Cantone Ticino

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

Nicola Solcà, Francesco Danza, Davide Städler, Fiorella Lucarini, Camilla Capelli, Giuseppe Ranieri, Antonio Pessina. 2023. Lago Lugano: indagine di contaminanti nei sedimenti. Programma triennale 2022-2024. Campagna 2022. Commissione Internazionale per la protezione delle acque italo-svizzere.

SOMMARIO

1. INTRODUZIONE.....	5
Indagine di inquinanti in sedimenti lacustri.....	5
1.1 Policlorobifenili (PCB).....	7
1.2 Congeneri del DDT.....	7
1.3 Mercurio (Hg).....	8
1.4 Composti poli- e perfluorati (PFAS).....	8
1.5 Ritardanti di fiamma polibromodifenileteri (PBDE).....	9
Sintesi.....	10
Executive summary.....	10
2. RISULTATI ANALITICI DEI SEDIMENTI.....	11
2.1 Analisi del mercurio.....	11
2.1.1 Sedimento stazione di Lugano.....	11
2.1.2 Sedimento stazione di Ponte Tresa.....	11
2.1.3 Sedimento stazione di Figino.....	11
2.1.4 Discussione analisi mercurio.....	11
2.2 Analisi congeneri DDT.....	12
2.2.1 Sedimento stazione di Lugano.....	12
2.2.2 Sedimento stazione di Ponte Tresa.....	12
2.2.4 Discussione analisi congeneri DDT.....	12
2.3 Analisi dei PCB.....	12
2.3.1 Sedimento stazione di Lugano.....	12
2.3.2 Sedimento stazione di Ponte Tresa.....	13
2.3.3 Sedimento stazione di Figino.....	13
2.3.4 Distribuzione dei PCB nelle carote dei tre sedimenti campionati.....	14
2.3.5 Discussione analisi PCB.....	14
2.4 Analisi dei composti perfluorati (PFAS).....	15
2.4.1 Sedimento stazione di Lugano.....	15
2.4.2 Sedimento stazione di Ponte Tresa.....	16
2.4.3 Sedimento stazione di Figino.....	17
2.5 Analisi dei composti polibromodifenileteri (PBDE).....	18
3. DISCUSSIONE.....	19

3.1	Congeneri del DDT e PBDE	19
3.2	Composti perfluorati	20
3.3	Presenza di PCB.....	20
3.4	Mercurio.....	21
4.	CONCLUSIONI.....	22
5.	BIBLIOGRAFIA	23
6.	ALLEGATI.....	25
6.1	METODI E ANALISI.....	25
6.1.1	Datazione della carota del bacino Nord – stazione di Lugano	25
6.1.2	Datazione della carota del bacino Sud – stazione di Figino.....	25
6.1.3	Datazione della carota del bacino Ponte Tresa.....	26
6.1.4	Approccio analitico applicato sui sedimenti del lago.....	28
6.2	DATI GREZZI.....	31

1. INTRODUZIONE

Il presente rapporto illustra i risultati emersi dalle ricerche sul Lago di Lugano promossi dalla Sezione per la protezione dell'aria dell'acqua e del suolo (SPAAS), Dipartimento del Territorio del Cantone Ticino, nel corso del 2022 per conto della Commissione Internazionale per la Protezione delle Acque Italo-Svizzere (CIPAIS). Questo rapporto riassume le attività del primo anno del triennio di indagini 2022-2024 sulle sostanze pericolose nel Lago Ceresio.

L'obiettivo principale del 2022 è dedicato all'indagine di contaminanti nei sedimenti del Lago di Lugano. A 10 anni dalla campagna CIPAIS del 2012 "Lago Ceresio: indagine su DDT e sostanze pericolose" (CIPAIS 2012), si è ritenuto interessante proporre nuovamente degli approfondimenti sui sedimenti lacustri del Ceresio che conservano importanti informazioni sull'evoluzione storica di diverse tipologie di inquinanti presenti nel lago. La campagna svolta 10 anni fa ha fornito indicazioni solo parziali, in ragione di una bassa risoluzione spaziale, temporale e limitata all'analisi di pochi analiti (DDT, PCB e metalli pesanti). Lo scopo del presente studio è quello di estendere la ricerca di contaminanti nei sedimenti lacustri, oltre a quelli già considerati nella prima indagine, a nuovi inquinanti (nello specifico PFAS, PBDE) non ancora indagati in questa matrice, migliorando pertanto la risoluzione temporale e spaziale delle analisi. Si vuole fornire per la prima volta un quadro rappresentativo dell'evoluzione storica di diversi inquinanti nell'ecosistema lacustre, considerando tutti i bacini del Lago Ceresio (bacino Nord – stazione di Lugano, bacino Sud – stazione di Figino, bacino di Ponte Tresa).

Indagine di inquinanti in sedimenti lacustri

L'analisi dei sedimenti lacustri è una metodologia utilizzata nello studio dell'ecotossicologia per valutare l'inquinamento passato e attuale di un ambiente acquatico. Attualmente in Svizzera non è in vigore un protocollo armonizzato a livello cantonale in materia di prelievo, preparazione dei campioni e analisi di sedimenti. Solo i cantoni di Berna, Basilea campagna, e Giura hanno elaborato un protocollo di monitoraggio per i sedimenti con l'implementazione di un protocollo standard che mira in particolare a quantificare metalli pesanti, e in misura minore PAHs e PCBs. Recentemente il Centro Svizzero di ecotossicologia applicata (Oekotoxzentrum) di Dübendorf ha pubblicato un rapporto nel quale viene proposta la strategia di monitoraggio e valutazione della qualità dei sedimenti in funzione del suo stato chimico (Casado et al., 2022).

I sedimenti lacustri si formano sul fondo del lago a causa della deposizione di particelle di rocce come sabbia e organismi acquatici morti; i composti inquinanti presenti sulla superficie dello specchio d'acqua vengono trasportati lungo la colonna d'acqua e, così come il materiale organico in sospensione, si depositano sul fondale del lago. La formazione annuale di nuovi strati di sedimento causa l'accumulo temporale dei microinquinanti; i sedimenti lacustri rappresentano pertanto una sorta di "memoria ambientale", consentendo di accumulare l'inquinamento del passato in una definita zona

spaziale del lago (Förstner, 1976). Analizzando i sedimenti è possibile ricavare informazioni rilevanti sulla dinamica temporale dell'inquinamento di un determinato ecosistema, permettendo l'identificazione di eventuali tendenze e la valutazione dell'efficacia di possibili politiche di gestione ambientale.

In Svizzera, un recente studio condotto nel Canton Zurigo nella regione di Horn Richterswil ha permesso di ricostruire l'origine delle prime fonti di contaminazione da metalli pesanti accumulate nel Lago di Zurigo (Roethlin et al., 2022). Sempre in Svizzera, ricerche condotte dall'Ufficio federale dell'ambiente hanno mostrato che l'intensa attività agricola dell'Altipiano ha contaminato in modo considerevole i sedimenti dei piccoli laghi della regione [<https://www.bafu.admin.ch/bafu/it/home/temi/acque/info-specialisti/stato-delle-acque/stato-dei-laghi/qualita-delle-acque-dei-laghi.html>]. Ricerche simili svolte presso il lago di Lucerna e il Lago di Ginevra hanno messo in luce le cause antropogeniche dell'inquinamento per i metalli Pb, Cu, Zn e Mn in concomitanza con il periodo della rivoluzione industriale europea della prima metà del Novecento. In seguito, in questi casi la messa in esercizio di impianti trattamento delle acque hanno consentito ad entrambi i siti di registrare una significativa riduzione dell'inquinamento da metalli nella seconda parte del Ventesimo secolo (Thevenon et al., 2012).

Questo studio si è concentrato sull'analisi di carote prelevate dai sedimenti del fondale del Lago Ceresio presso le stazioni di Lugano, Figino e Ponte Tresa (Figura 1).



Figura 1 Lago di Lugano con l'indicazione dei tre punti di campionamento di sedimento presso la stazione di Lugano (coordinate CH1903/LV03: 717814, 94734), stazione di Figino (coordinate CH1903/LV03: 712744, 90804) e stazione di Ponte Tresa (coordinate CH1903/LV03: 710752, 91510).

Le tre carote sono state datate dall'Insitut F.A. Forel dell'Università di Ginevra per il ^{137}Cs e ^{210}Pb , e sezionate in dischi corrispondenti ad un periodo di 15 anni per sezione (per la datazione delle carote, vedi capitolo Allegati). Le sezioni così ottenute sono state analizzate per il contenuto di:

- 1) PCB indicatori: PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180
- 2) Congeneri DDT: o,p'-DDE; p,p'-DDE; o,p'-DDT; p,p'-DDT; o,p'-DDD; p,p'-DDD
- 3) Metalli: Hg
- 4) PFAS: PFBS, PFHxS compresi i ramificati, PFOS compresi i ramificati, PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA compresi i ramificati, PFNA, PFDA, PFUnA.
- 5) PBDE: 28, 47, 66, 85, 99, 100, 153, 154, 183.

Di seguito sono riportate sommariamente alcune informazioni generali dei composti investigati.

1.1 Policlorobifenili (PCB)

I PCB sono una classe di composti chimici organici costituiti da una molecola di fenile legata a una o più catene di atomi di cloro. Questi composti sono stati utilizzati in una vasta gamma di applicazioni industriali a partire dal 1929, quando furono sintetizzati per la prima volta. Tra le principali applicazioni dei PCB si possono menzionare:

- L'utilizzo come fluido di raffreddamento e isolante nei trasformatori elettrici e nei condensatori;
- L'utilizzo come lubrificante e ingrediente nei composti per la stampa;
- L'utilizzo come additivo nei materiali da costruzione come vernici, adesivi e sigillanti.

Negli anni '70, tuttavia, è stato scoperto che i PCB sono altamente persistenti nell'ambiente e che hanno effetti dannosi sulla salute umana e sull'ecosistema. In seguito a queste scoperte, l'uso dei PCB è stato bandito o fortemente limitato in molti paesi. Ci sono 209 differenti tipi di PCB, noti come congeneri, che possono essere classificati in base al numero e alla posizione degli atomi di cloro nella molecola (Zhu, Yuan et al. 2022). A seguito delle loro caratteristiche negative, sono stati vietati in Svizzera a partire dal 1972 nei sistemi aperti, e dal 1986 in tutte le applicazioni.

1.2 Congeneri del DDT

Il DDT è stato sintetizzato per la prima volta nel 1874, ma è stato utilizzato come insetticida a livello industriale solo a partire dagli anni '40. Durante la seconda guerra mondiale, il DDT è stato utilizzato per combattere le malattie trasmesse dagli insetti, in particolare la malaria, e per proteggere i soldati dalle punture di zanzara. Dopo la guerra, l'uso del DDT è stato esteso all'agricoltura e alla lotta agli insetti dannosi. Considerato un insetticida molto efficace e a basso costo, il suo utilizzo è aumentato rapidamente negli anni '50 e '60. Tuttavia, negli anni '60 sono emerse le prime preoccupazioni per gli effetti

del DDT sulla salute umana e sull'ambiente. In Svizzera, il necessario divieto d'uso risale al 1972. Il DDT è stato impiegato sottoforma di miscela di grado tecnico, composta da una miscela di due isomeri principali: p,p'-DDT per il 80-85% e o,p'-DDT per il 15-20%. Il principale metabolita del DDT, il DDE è anche presente sottoforma di isomeri, il o,p'-DDE e il p,p'-DDE, di cui quest'ultimo con un tasso di bioaccumulo negli organismi superiore al DDT. Entrambi gli isomeri del DDE presentano caratteristiche tossiche ed eco-tossiche comparabili al DDT. Un altro metabolita del DDT, il DDD, via i suoi due isomeri o,p'-DDD e p,p'-DDD, presenta elementi tossicologici, anche se meno marcati della molecola madre (Woldetsadik, Simon et al. 2021). Tutti e sei i composti elencati sono stati analizzati in questo lavoro.

1.3 Mercurio (Hg)

Il mercurio è un metallo pesante presente naturalmente nell'ambiente, ma la sua presenza è aumentata significativamente a causa delle attività industriali negli ultimi secoli. Il mercurio è stato utilizzato nel passato in diversi processi industriali, come la produzione di energia, la produzione di cloruro di metilene e l'estrazione di metalli preziosi. Storicamente, l'utilizzo del mercurio nelle miniere d'oro e d'argento ha causato la contaminazione di vaste regioni, causando gravi danni alla salute dei lavoratori e delle comunità locali. Anche l'utilizzo di mercurio nell'agricoltura, come fungicida e insetticida, ha contribuito alla contaminazione ambientale. I principali effetti del mercurio sull'ambiente sono legati alla sua capacità di accumularsi nei tessuti degli organismi viventi, soprattutto nei pesci, nei crostacei e nei molluschi, che costituiscono la base della catena alimentare marina e sono importanti fonti di cibo per molte comunità costiere. L'accumulo di mercurio nei tessuti può causare danni al sistema nervoso, problemi di riproduzione e morte nei pesci e negli animali marini (Wolfe, Schwarzbach et al. 1998). Per limitare l'impatto del mercurio sull'ambiente e sulla salute umana, molti paesi hanno adottato normative per limitare l'utilizzo di mercurio e per monitorare e gestire la contaminazione da mercurio. Dal punto di vista tossicologico, una fonte importante di contaminazione al mercurio per le persone è il consumo di pesce, sia di acqua dolce che di acqua marina. In questo progetto, viene quantificato il contenuto di mercurio totale nei sedimenti dopo digestione acida.

1.4 Composti poli- e perfluorati (PFAS)

I composti poli- e perfluorati (PFAS) sono una classe di composti chimici utilizzati in molti prodotti industriali e oggetti d'uso, tra cui rivestimenti antigoccia per pentole e padelle, tessuti idrorepellenti, schiume estinguenti e prodotti per la pulizia. Tra i PFAS, i composti più comuni e studiati sono l'acido perfluorooottansolfonico (PFOS) e l'acido perfluorooctanoico (PFOA). Il loro utilizzo è stato molto diffuso in virtù della loro stabilità e resistenza alla decomposizione, e per questo sono stati utilizzati per molti anni in prodotti e impianti industriali (Kucharzyk, Darlington et al. 2017).

La tossicologia legata ai composti perfluorati sono più recenti e gli effetti sulla salute dei PFAS sono ancora oggetto di studio, tuttavia è stato dimostrato che l'esposizione cronica

e a lungo termine a questi composti può causare problemi al fegato, alla tiroide, al sistema immunitario e ai livelli di colesterolo nel sangue. In particolare, l'esposizione al PFOA è stata associata a un aumento del rischio di tumore al rene e alla tiroide, così come ad alcuni problemi durante la gravidanza, tra cui basso peso alla nascita e lunghezza ridotta (Stanifer, Stapleton et al. 2018). Per quanto riguarda gli effetti ambientali, i PFAS sono composti altamente persistenti, e una volta liberati possono diffondersi a grandi distanze e accumularsi nei tessuti degli organismi viventi, compresi pesci, uccelli e mammiferi. I PFAS possono inoltre avere effetti sulla fauna selvatica e sulla biodiversità (Chen, Fu et al. 2021).

In Svizzera, l'utilizzo di perfluorotani sulfonati (PFOS) è, in linea di principio, vietato. Ad oggi esistono valori di legge da rispettare solo per l'acqua potabile e per tre composti: PFOS (valore massimo 0.3 µg/L), PFOA (0.5 µg/L) e PFHxS (0.3 µg/L). Per l'ambiente (per es. acque superficiali e sotterranee, limiti di scarico, suolo) non esistono ancora valori di legge e sono in corso a riguardo discussioni a livello federale. Nel prossimo futuro sono quindi ipotizzabili dei valori massimi di riferimento e delle limitazioni più stringenti anche in relazione alle matrici e alle tematiche ambientali.

In questo progetto sono analizzati i principali PFAS: PFBS, PFHxS sia isomeri lineari che ramificati (somma), PFOS sia isomeri lineari che ramificati (somma), PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA sia isomeri lineari che ramificati (somma), PFNA, PFDA e PFUnA.

1.5 Ritardanti di fiamma polibromodifenileteri (PBDE)

I polibromodifenileteri (PBDE) sono una classe di composti chimici utilizzati come ritardanti di fiamma nei prodotti in plastica e nei tessuti, come mobili, tappeti, tende e abbigliamento. Essi sono stati sintetizzati per la prima volta negli anni '60 e sono stati utilizzati per prevenire la diffusione del fuoco nei prodotti a base di plastica e tessuti. L'uso dei PBDE è cresciuto rapidamente negli anni '70 e '80 e a partire dagli anni '90 sono emerse preoccupazioni i loro effetti ambientali e sulla salute. Diversi studi hanno dimostrato che l'esposizione ai PBDE possono causare danni al sistema nervoso, problemi di riproduzione e tumori (Kefeni, Okonkwo et al. 2011, Feiteiro, Mariana et al. 2021). L'esposizione ai PBDE durante la gravidanza può causare problemi di sviluppo neurocomportamentale nei bambini, tra cui ritardi nello sviluppo, problemi di attenzione e comportamento. Inoltre, l'esposizione ai PBDE può causare una diminuzione della fertilità maschile e femminile (Stieger, Scheringer et al. 2014). Per quanto riguarda gli effetti ambientali, i PBDE sono composti altamente persistenti nell'ambiente e si accumulano nei tessuti degli organismi viventi, compresi pesci, uccelli e mammiferi, principalmente nei tessuti grassi (Kefeni, Okonkwo et al. 2011).

In questo lavoro sono stati quantificati i seguenti PBDE: BDE 28, BDE 47, BDE 66, BDE 85, BDE 99, BDE 100, BDE 153, BDE 154, BDE 183.

Sintesi

In questo rapporto vengono presentati i risultati raccolti nel 2022 nell'ambito delle ricerche sulle sostanze pericolose sul Lago di Lugano. Lo studio si è focalizzato sull'identificazione e quantificazione di composti organici persistenti (PCB, DDT, PFAS, PBDE) e metalli pesanti (mercurio, Hg) nei sedimenti del Lago di Lugano, con prelievi presso le stazioni di (i) Lugano (bacino Nord), (ii) Figino (bacino Sud), (iii) Ponte Tresa.

A livello generale, i risultati delle analisi suggeriscono una contaminazione limitata dei sedimenti, con una prevalenza più evidente per PFAS, PCB e mercurio. Per questi composti, la contaminazione è risultata più marcata nei siti di Figino e Ponte Tresa, a dimostrazione dell'influenza di vecchi impianti manifatturieri e industriali presenti nella regione che hanno contribuito al rilascio di contaminanti persistenti nell'ambiente, e nelle acque in particolare.

Executive summary

The report summarizes the activities of the first-year 2022-2024 investigations of hazardous substances in Lake Lugano.

The main goal for CIP AIS 2022 campaign aimed at quantifying persistent organic pollutant (POP) e heavy metal mercury (Hg) in the sediment cores of Lake Lugano, in the catchment basins of (i) Lugano, (ii) Figino and (iii) Ponte Tresa. The parametrization was adapted to the knowledge of past similar campaign conducted in 2012, with the analytes DDT, PCB PBDE and Hg, and new compounds like PFAS.

Generally, the results of the present campaign show a limited contamination in the three sampling sites, with major contaminations recorded in the area of Figino and Ponte Tresa. These results suggest the potential influence and impact of past industrial activities in non-urban area that might have released organic contaminants in the surrounding environment, with far-reaching effect on water ecosystems.

2. RISULTATI ANALITICI DEI SEDIMENTI

2.1 Analisi del mercurio

Il limite di quantificazione per il mercurio fissato a 0.25 mg/kg è piuttosto elevato in ragione del numero di analiti previsti in questo studio e la quantità di sedimenti disponibili. L'esame delle carote ha dato i risultati seguenti:

2.1.1 Sedimento stazione di Lugano

Nei campioni di Lugano non è stato rinvenuto mercurio a valori >LOQ per tutto il periodo (1899-2022).

2.1.2 Sedimento stazione di Ponte Tresa

I valori per Ponte Tresa sono riassunti nel grafico seguente (Figura 2):

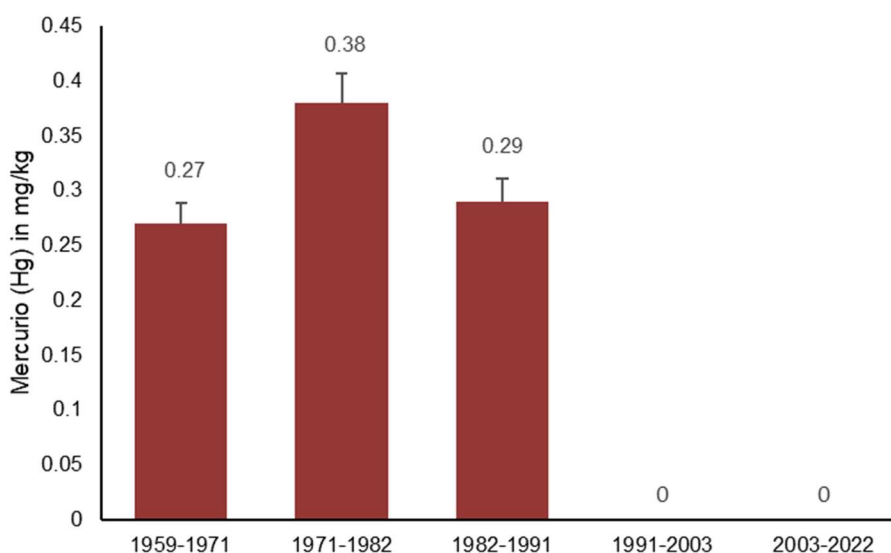


Figura 2: Valori di Hg nella carota prelevata alla stazione di Ponte Tresa in mg/kg. Dove valore "0" significa <LOQ (0.25 mg/kg). Barre di errore: deviazione standard della misura, secondo risultati delle validazioni.

2.1.3 Sedimento stazione di Figino

Nelle sezioni della carota Figino vi è un solo positivo per la sezione 1968-1981, con un valore di 0.26 mg/kg (+/- 17%) quindi molto prossimo al LOQ.

2.1.4 Discussione analisi mercurio

La carota della stazione di Ponte Tresa è l'unica che mostra un inquinamento rilevabile su più sezioni. Si nota una decrescita delle concentrazioni nel tempo, con residui che calano drasticamente dai circa 0.3 mg/kg rinvenuti fino all'inizio degli anni Novanta del Novecento a < 0.25 mg/kg degli anni 2000. I risultati della carota della stazione di Figino confermano che l'inquinamento del mercurio ha una tendenza alla decrescita nel tempo.

2.2 Analisi congeneri DDT

Il LOQ dei congeneri del DDT è di 100 µg/kg per 2,4'-DDD e 4,4'-DDT, e di 50 µg/kg per 2,4'-DDE, 2,4'-DDT, 4,4'-DDD, 4,4'-DDE. L'esame delle carote ha dato i seguenti risultati:

2.2.1 Sedimento stazione di Lugano

Nei campioni di Lugano non sono stati rinvenuti congeneri del DDT a valori >LOQ per tutto il periodo (1899-2022).

2.2.2 Sedimento stazione di Ponte Tresa

Si segnalano dei valori >LOQ solo per due composti e solo per il periodo 1959-1971, per il 2,4'-DDT con 52 µg/kg (+/- 20%), e per il 4,4'-DDD con 52 µg/kg (+/- 20%).

2.2.3 Sedimento stazione di Figino

Nei campioni di Lugano non sono stati rinvenuti congeneri del DDT a valori >LOQ per tutto il periodo (1968-2022).

2.2.4 Discussione analisi congeneri DDT

In generale, non si osserva un inquinamento significativo ai congeneri del DDT nei campioni analizzati.

2.3 Analisi dei PCB

I risultati dei PCB sono espressi come somma dei PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 138, PCB 153, PCB 180. Il limite di misura (somma) è di 0.002 mg/kg. L'esame delle carote ha dato i risultati seguenti.

2.3.1 Sedimento stazione di Lugano

Per il sedimento della stazione di Lugano si segnalano valori > LOQ solo per il periodo 2012-2022 con 0.006 mg/kg.

2.3.2 Sedimento stazione di Ponte Tresa

I dati di Ponte Tresa sono presentati nel grafico seguente (Figura 3):

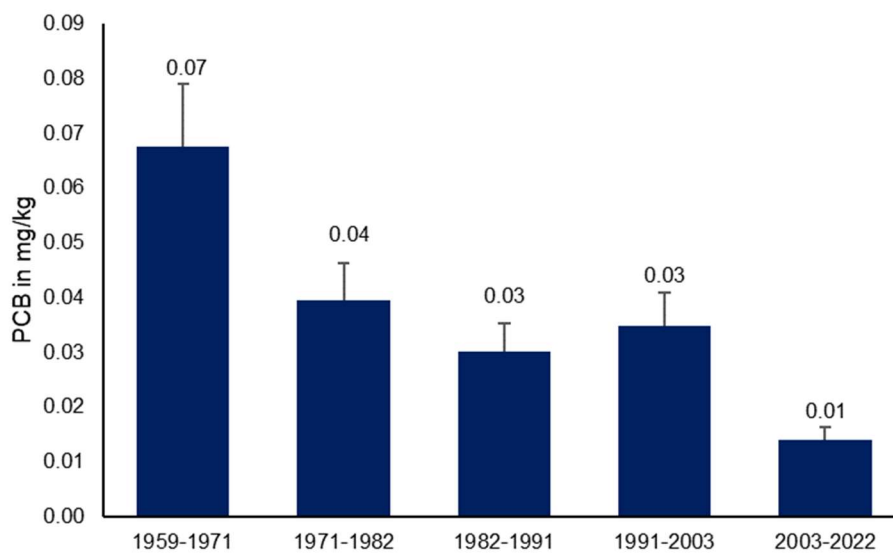


Figura 3: Valori di PCB nella carota prelevata alla stazione di Ponte Tresa in mg/kg. “0” significa <LOQ (0.002 mg/kg). Barre di errore: deviazione standard della misura, secondo risultati delle validazioni.

2.3.3 Sedimento stazione di Figino

I dati di Figino sono presentati nel grafico seguente (Figura 4):

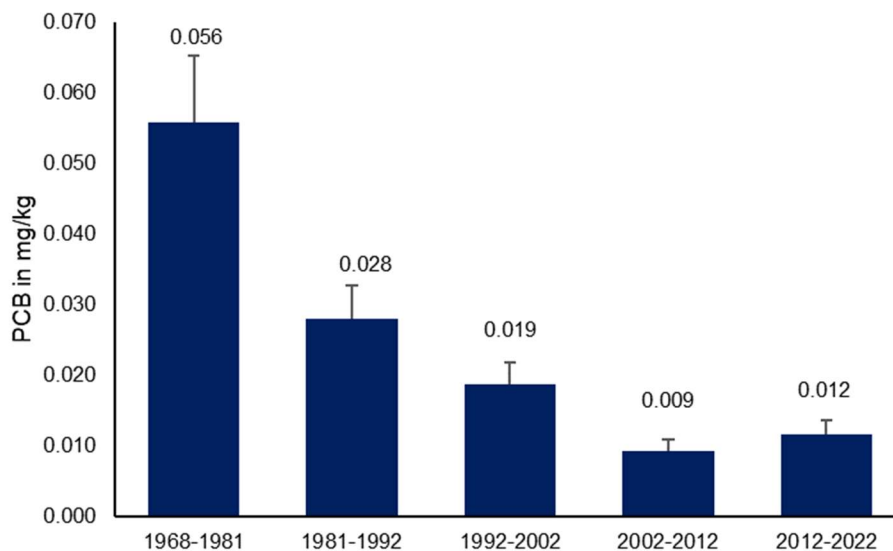


Figura 4: Valori di PCB nella carota prelevata alla stazione di Figino in mg/kg. “0” significa <LOQ (0.002 mg/kg). Barre di errore: deviazione standard della misura, secondo risultati delle validazioni.

2.3.4 Distribuzione dei PCB nelle carote dei tre sedimenti campionati

Il contenuto esatto dei PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 138, PCB 153, PCB 180 è stato quantificato per ogni sezione di ogni carota. In nessuna sezione è stato rinvenuto il PCB 28, ciò che è coerente con le sue caratteristiche più volatili rispetto agli altri congeneri.

Dall'analisi del contenuto esatto di PCB si nota che il loro rapporto è molto costante tra i vari punti di prelievo (Figura 5). Questo si spiega con il fatto che le emissioni in termini qualitativi sono diffuse e il bioaccumulo è riconducibile più alle caratteristiche di un composto (volatilità, biodegradazione) che del tipo di emissione.

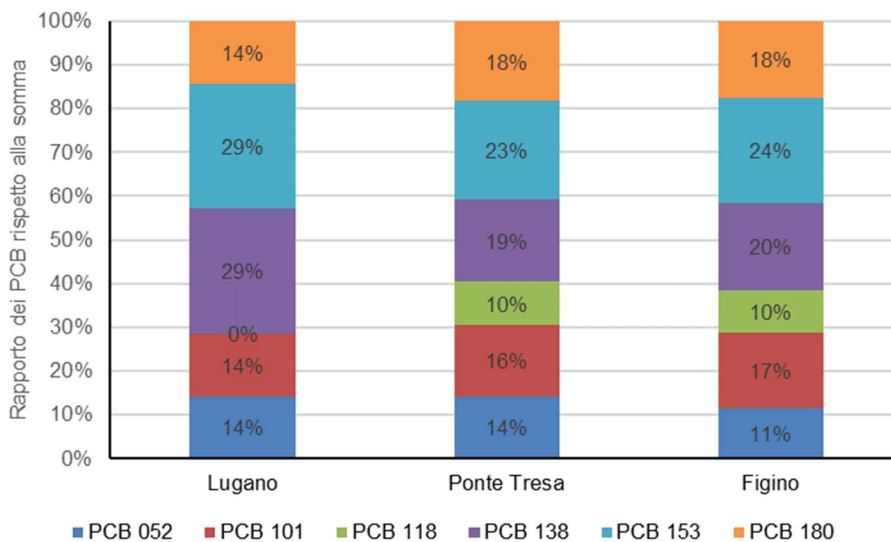


Figura 5: Media del rapporto dei vari PCB per ogni carota, media di tutte le sezioni. Il contenuto è comparabile tra i campioni, con una variazione che non supera il +/- 5% (salvo +/-7% per il PCB 52 sulla carota della stazione di Figino).

2.3.5 Discussione analisi PCB

Le carote prelevate presso la stazione di Figino e di Ponte Tresa presentano un profilo di inquinamento simile, in entrambi i casi caratterizzati da una decrescita della concentrazione in tempi più recenti. La carota del bacino Nord (stazione di Lugano) risulta piuttosto pulita, con solo un segnale leggermente positivo nelle sezioni più recenti. I PCB più persistenti nelle carote sono il PCB 138 e il PCB 153, ciò che è coerente con i dati di letteratura e le valutazioni chimiche.

2.4 Analisi dei composti perfluorati (PFAS)

I valori di LOQ dei composti perfluorati e le incertezze di misura sono riassunti nella tabella seguente (Tabella 1):

Composto	LOQ	Incertezza in %
PFBA	<0.5 µg/kg	19.2
PFBS	<0.1 µg/kg	26.7
PFDA	<0.1 µg/kg	34.1
PFHpA	<0.1 µg/kg	16.0
PFHxA	<0.1 µg/kg	18.9
PFHxS compresi ramificati	<0.5 µg/kg	20.8
PFNA	<0.1 µg/kg	21.5
PFOA compresi ramificati	<0.1 µg/kg	16.2
PFOS compresi ramificati	<0.1 µg/kg	23.8
PFPeA	<0.1 µg/kg	21.1
PFOA	<0.1 µg/kg	34.7

Tabella 1: Limiti di quantificazione e incertezze di misura per i composti perfluorati.

I composti PFBA, PFBS, PFHxS (inclusi ramificati) e PFPeA non sono stati rinvenuti in alcun campione (valori <LOQ). Per il resto dei composti, l'esame delle carote ha dato i risultati seguenti.

2.4.1 Sedimento stazione di Lugano

I dati di Lugano sono presentati nel grafico seguente (Figura 6):

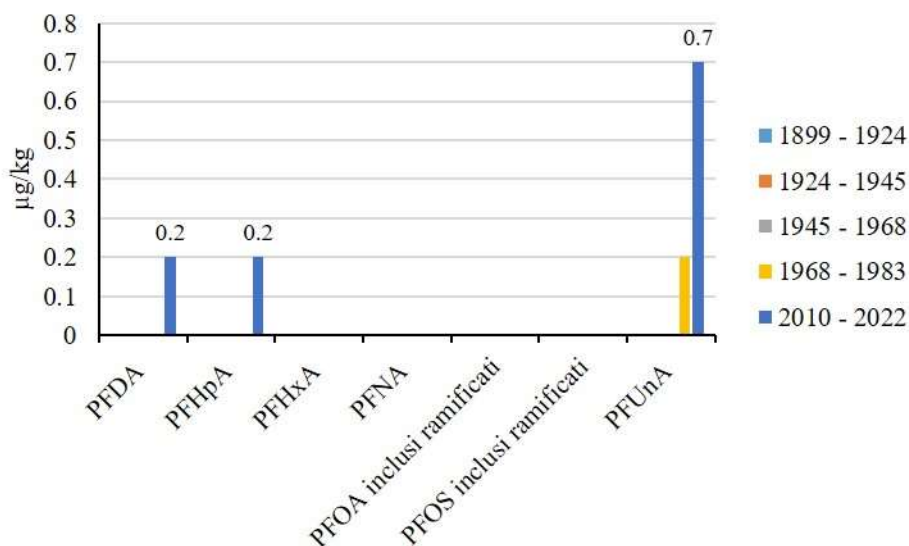


Figura 6: Valori di composti perfluorati nella carota stazione di Lugano in µg/kg. "0" significa <LOQ.

2.4.2 Sedimento stazione di Ponte Tresa

I dati di Ponte Tresa sono presentati nel grafico seguente (Figura 7), ad eccezione del composto PFOS, le cui concentrazioni sono indicate nel Figura 8 per una migliore lettura dei risultati. Infatti, il composto PFOS è presente a concentrazioni nettamente più elevate degli altri composti.

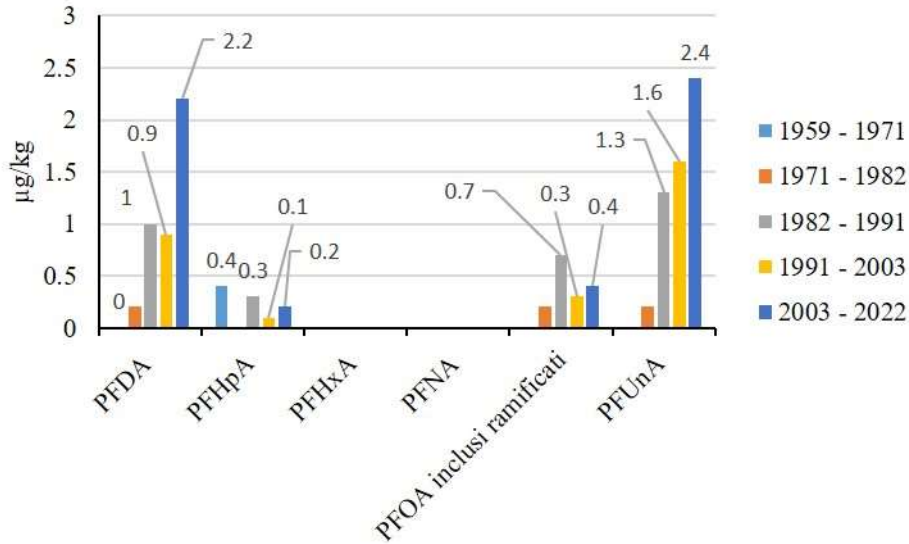


Figura 7: Valori di composti perfluorati nella carota stazione di Ponte Tresa in µg/kg. “0” significa <LOQ.

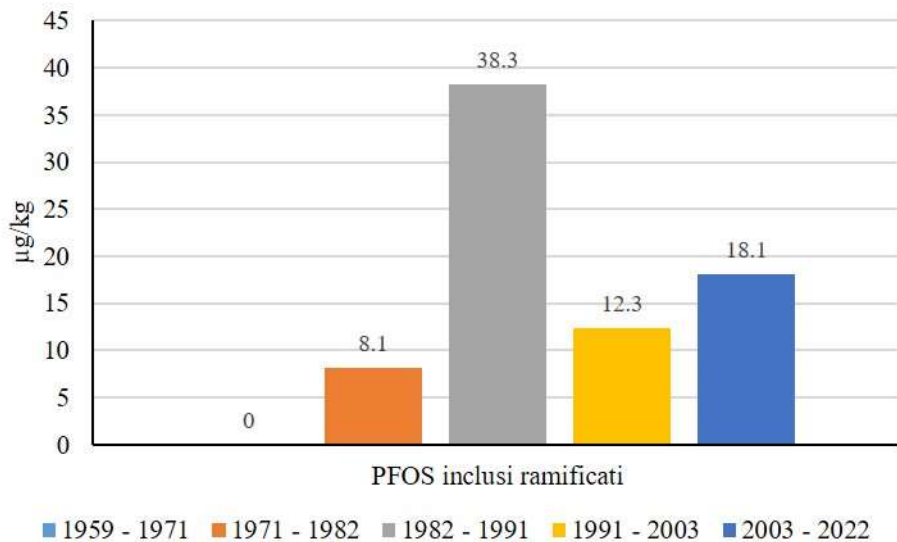


Figura 8: Valori di PFOS (inclusi ramificati) nella carota stazione di Ponte Tresa in µg/kg. “0” significa <LOQ.

2.4.3 Sedimento stazione di Figino

I dati di Figino sono presentati nel grafico seguente (Figura 9), ad eccezione del composto PFOS, le cui concentrazioni sono indicate nel Figura 10 per una migliore lettura dei risultati. Infatti, il composto PFOS è presente a concentrazioni nettamente più elevate degli altri composti.

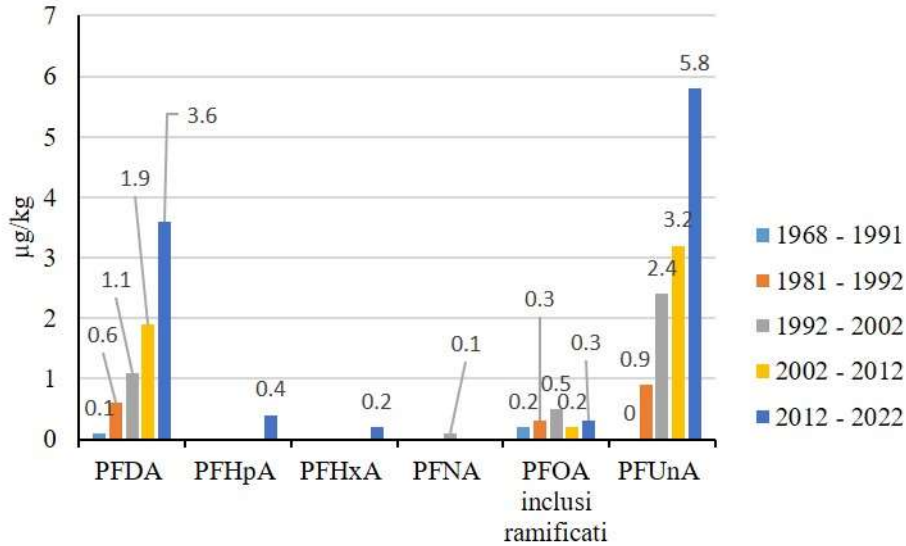


Figura 9: Valori di composti perfluorati, ad eccezione del composto PFOS, nella carota prelevata presso stazione di Figino in µg/kg. “0” significa <LOQ.

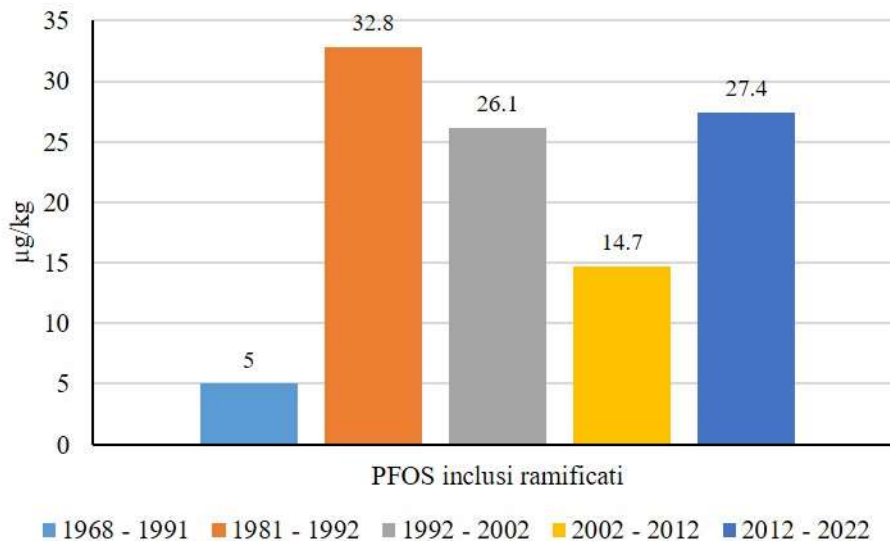


Figura 10: Valori di PFOS (inclusi ramificati) nella carota stazione di Figino in µg/kg “0” significa <LOQ

2.5 Analisi dei composti polibromodifenileteri (PBDE)

Sono stati analizzati i PBDE seguenti: BDE 28, BDE 47, BDE 66, BDE 85, BDE 99, BDE 100, BDE 153, BDE 154, BDE 183. Tutti con un LOQ di 2 µg/kg.

Tutti i campioni di tutte le carote sono risultati negativi ai PBDE, quindi <LOQ.

3. DISCUSSIONE

Le analisi eseguite in questo studio per le carote dei sedimenti in tre diversi punti di prelievo del Lago di Lugano confermano una contaminazione storica dei diversi bacini. In tendenza con l'utilizzo storico degli stessi composti, la dinamica temporale suggerisce una diminuzione della maggior parte dei composti a partire dagli anni Novanta del secolo scorso. Questo trend è particolarmente evidente per l'analisi del mercurio e per i composti di PCB, nel bacino Sud presso la stazione di Figino e presso il bacino di Ponte Tresa. Similmente, i risultati ottenuti per i composti perfluorati (PFAS) sono in tendenza con l'uso passato e recente di queste sostanze; molecole limitate o vietate di recente, come PFOS e PFOA, sono state ritrovate in concentrazione più elevata nei due decenni precedenti gli anni 2000. Per contro, a partire dagli anni 2000 si osservano concentrazioni più elevate di altri PFAS – come PFUnA e PFDA.

Per quanto concerne il DDT, l'analisi del 2012 aveva mostrato la presenza in concentrazione significativa unicamente nel sedimento di Melide per la frazione corrispondente agli anni Sessanta (ca. 20 µg/kg). I diversi punti di prelievo eseguiti per l'attuale campagna non permettono un confronto robusto tra i due studi, anche in ragione dei LOQ più elevati stabiliti nella presente indagine. L'unica presenza di DDT superiore al LOQ (50 µg/kg) è stata misurata per la frazione degli anni Sessanta del Novecento nel sedimento della stazione di Ponte Tresa, confermando comunque un livello di contaminazione ridotto di questi composti nei sedimenti del Ceresio.

In linea generale, questo studio ha mostrato il grande potenziale storico-scientifico dell'analisi di sedimenti lacustri. Analizzando i diversi strati dei sedimenti, è stato possibile ottenere delle analisi per periodo temporale con risultati di buona qualità, sia in termini qualitativi (varietà di composti) che quantitativi. Dal profilo generale, si evince come le contaminazioni siano globalmente più presenti nelle carote campionate in regioni "periferiche" (Figino e Ponte Tresa) rispetto alla carota campionata davanti la città di Lugano, ciò che si collega con le passate attività artigianali, industriali e agricole – principali fonti di immissioni di inquinanti – concentrate in prevalenza fuori dai centri urbani.

3.1 Congeneri del DDT e PBDE

I dati relativi ai congeneri del DDT e ai PBDE non sono particolarmente rilevanti. Per ciò che concerne i PBDE, i limiti di questo studio sono comparabili con altri studi pubblicati, anche se si mantengono leggermente elevati (limiti in letteratura tra 2 e 10 µg/kg, questo studio 10 µg/kg) (Song, Ford et al. 2004, Li, Rockne et al. 2006). Comparando la letteratura esistente, comunque, si conferma che i PBDE sono poco presenti nei sedimenti lacustri, e si concentrano solo negli strati superiori (primi 1-2 cm di una carota). Ciò suggerisce che questi composti sono poco persistenti nei sedimenti e probabilmente meno frequenti nella materia organica e minerale che compone i sedimenti (Song, Ford et al. 2004, Li, Rockne et al. 2006, Wang, Chen et al. 2010). Vista la loro struttura chimica, si tratta di composti più facilmente bioaccumulabili nei grassi, e quindi soliti ritrovarsi nella

catena alimentare. Per quanto riguarda i congeneri del DDT, valgono riflessioni simili a quanto espresso per il PBDE per ciò che concerne la loro preferenza per il bioaccumulo nei grassi e nella catena alimentare. Ciononostante, il limite di quantificazione in questo studio risulta più elevato di quanto si trova in letteratura per studi simili (attorno a dei massimi superiori di 30 µg/kg a fronte di 50 µg/kg per questo studio)(Bettinetti, Quadroni et al. 2011). Nel caso di questi composti, non è stato possibile abbassare il limite a causa dell'effetto matrice e la poca quantità di campioni disponibili. Ciononostante, comparando con studi svolti su laghi geograficamente vicini al Lago di Lugano (Lago di Iseo (Bettinetti, Galassi et al. 2011)), si nota come il LOQ di questo studio sia sufficiente per valutare la presenza e la dinamica di inquinamenti al DDT e congeneri. Infatti, nello studio di Bettinetti e colleghi (Bettinetti, Galassi et al. 2011), i valori nei sedimenti del Lago di Iseo risultano, in diversi strati, ben superiori ai 50 µg/kg. Si può concludere quindi che l'immissione di DDT e congeneri nel Lago di Lugano sia stata relativamente ridotta, a differenza per esempio del lago Maggiore con livelli di contaminazione dei sedimenti ben più elevati.

Confrontando l'attuale campagna con quella precedente CIP AIS 2012, si osserva una tendenza simile relativa al periodo storico con maggiori residui di DDT nei sedimenti, corrispondente agli anni Sessanta dello scorso secolo, in accordo con gli usi di questo insetticida cloro-organico che avuto il suo massimo utilizzo proprio tra gli anni '60 e '70 del Novecento.

3.2 Composti perfluorati

Conformemente ai dati storici di produzione e utilizzo dei composti perfluorati, si nota un aumento della concentrazione in tempi più recenti. Questo è particolarmente marcato per i composti PFUnA e PFDA. Ciò è dovuto sia a un fenomeno di bioaccumulo, sia a un aumento dell'utilizzo di questi composti con relativo aumento della loro dispersione nell'ambiente. Queste analisi confermano le possibili criticità di questi composti. Per il composto PFOS si osserva nei sedimenti delle stazioni di Ponte Tresa e Figino la concentrazione più elevata corrispondente all'analisi nel decennio tra anni '80 e inizio anni '90 del Ventesimo secolo.

3.3 Presenza di PCB

L'evoluzione decrescente della concentrazione dei PCB in funzione del tempo si mostra costante e riproducibile. Questo tipo di tendenza è comparabile con quello di studi simili, con un picco massimo di presenza di questi composti attorno agli anni 1970 (Bettinetti, Galassi et al. 2011, Naffrechoux, Cottin et al. 2015). La decrescita di questi composti negli anni successivi è il riflesso delle politiche ambientali e della mutazione delle attività industriali. La lenta decrescita può essere interpretata con un rilascio diffuso da vecchi manufatti o apparecchi che ancora presentano residui di PCB, per esempio in vernici datate.

3.4 Mercurio

Il mercurio è globalmente poco presente nelle carote esaminate. Esso è stato rinvenuto solo nelle carote “periferiche” (Ponte Tresa e Figino) e presenta – dove quantificabile nel tempo – una decrescita simile a quella dei PCB. La scarsa presenza di mercurio è da correlare sia al suo bioaccumulo negli organismi acquatici (trasformazione anaerobica in CH_3Hg e bioaccumulo), con conseguente accumulo nella catena alimentare piuttosto che nei sedimenti (Qu, Pang et al. 2022), sia – verosimilmente – al tipo di attività industriali nella regione interessata, limitate in termini di emissioni di mercurio. Come per i PCB, la decrescita del mercurio nel tempo è il riflesso delle politiche ambientali e della mutazione delle attività industriali. I risultati sono leggermente inferiori ma coerenti con quelli ottenuti in occasione della campagna CIP AIS del 2012.

4. CONCLUSIONI

Lo studio presentato in questo rapporto getta le basi per la comprensione e l'approfondimento dell'evoluzione temporale e della diffusione di contaminanti organici e di metalli pesanti nei sedimenti del Lago di Lugano. Diversamente dalle ricerche condotte in altre campagne CIP AIS per la quantificazione di microinquinanti idrosolubili nelle acque superficiali (cfr. CIP AIS 2014, CIP AIS 2017, CIP AIS 2021), per i sedimenti non si dispone ancora di una serie storica che permetta una comparazione e un controllo tra i dati ottenuti nella campagna attuale e dati passati. Gli unici dati disponibili di inquinanti nei sedimenti del Lago di Lugano sono riconducibili alla campagna 2012; ciononostante, il diverso piano analitico, i diversi punti di prelievo e i limiti di quantificazione non permettono un confronto robusto tra i due studi.

In linea generale, e in tendenza con quanto osservato anche per la contaminazione di microinquinanti delle acque superficiali, si nota l'aumento dei residui lungo l'asse est-ovest del lago, con concentrazioni maggiori nei punti di prelievo presso le stazioni di Figino e Ponte Tresa. In particolare, l'analisi dei sedimenti prelevati in questi due bacini mostra bene l'evoluzione nel tempo della contaminazione da PCB in questa parte del lago, con le concentrazioni maggiori nel decennio 1960-1970 (0.07 mg/kg) e la graduale riduzione fino agli anni 2000 (0.01 mg/kg). Diversamente, la presenza dei composti PFAS (e PFOS in particolare) nei sedimenti delle stazioni di Figino e Ponte Tresa in anni posteriore alla messa al bando di questo composto (che in Svizzera risale al 2010) potrebbe indicare un rilascio indipendente dall'utilizzo attuale di questi composti. Se da un lato la presenza storica di PFOS nei sedimenti rispecchia le misure legislative implementate a partire dagli anni Duemila sia a livello europeo che a livello svizzero, dall'altro lato la presenza di PFOS negli anni più recenti (dopo 2010) potrebbe suggerire una sua formazione a partire dalla degradazione di altri PFAS con maggiore peso molecolare, fenomeno riconosciuto in letteratura (Alder, van der Voet. 2012).

In conclusione, i risultati presentati in questo rapporto mostrano in primo luogo l'efficacia delle misure alla fonte implementate nel tempo; d'altro canto, i risultati degli PFAS rivelano come, nonostante le recenti limitazioni di taluni composti, siano necessarie misure incisive che possano permettere nei prossimi anni una riduzione dei residui ambientali.

Per una migliore comprensione e per la verifica dell'efficacia di misure alla fonte, la prosecuzione e l'estensione di schemi di monitoraggio specifici rappresentano un valido strumento.

5. BIBLIOGRAFIA

Alder, A. C, van der Voet, J. (2012). PFOS und andere perfluorierte organische Verbindung im Klärschlamm in der Nähe von potenziellen Puktquellen, Schlussbericht einer im Jahr 2011 durchgeführten Messkampagne. Eawag, Dübendorf.

Bettinetti, R., S. Galassi, P. Guilizzoni and S. Quadroni (2011). Sediment analysis to support the recent glacial origin of DDT pollution in Lake Iseo (Northern Italy). *Chemosphere* 85(2): 163-169

Bettinetti, R., S. Quadroni, G. Crosa, D. Harper, J. Dickie, M. Kyalo, K. Mavuti and S. Galassi (2011). A Preliminary Evaluation of the DDT Contamination of Sediments in Lakes Natron and Bogoria (Eastern Rift Valley, Africa). *Ambio* 40(4): 341-350.

Casado, C., Wildi, M., Ferrari, Benoît J.D., Werner, I. (2022). Strategy for sediment quality assessment in Switzerland. Technical report prepared for the Federal Office of the Environment. Swiss Centre for Applied Ecotoxicology, Lausanne.

Chen, Y., J. Fu, T. Ye, X. M. Li, K. Gao, Q. Xue, J. G. Lv, A. Q. Zhang and J. J. Fu (2021). Occurrence, profiles, and ecotoxicity of poly- and perfluoroalkyl substances and their alternatives in global apex predators: A critical review. *Journal of Environmental Sciences* 109: 219-236.

Commissione internazionale per la protezione delle acque italo-svizzere. Lago Ceresio: indagine su DDT e sostanze pericolose. Rapporto 2012.

Feiteiro, J., M. Mariana and E. Cairrao (2021). Health toxicity effects of brominated flame retardants: From environmental to human exposure. *Environmental Pollution* 285.

Förstner U. (1976). Lake sediments as indicators of heavy-metal pollution. *Naturwissenschaften*. 63(10):465-70.

Kucharzyk, K. H., R. Darlington, M. Benotti, R. Deeb and E. Hawley (2017). Novel treatment technologies for PFAS compounds: A critical review. *Journal of Environmental Management* 204: 757-764.

Kefeni, K. K., J. O. Okonkwo, O. I. Olukunle and B. M. Botha (2011). "Brominated flame retardants: sources, distribution, exposure pathways, and toxicity." *Environmental Reviews* 19: 238-253.

Li, A., K. J. Rockne, N. Sturchio, W. L. Song, J. C. Ford, D. R. Buckley and W. J. Mills (2006). Polybrominated diphenyl ethers in the sediments of the Great Lakes. 4. Influencing factors, trends, and implications. *Environmental Science & Technology* 40(24): 7528-7534.

Naffrechoux, E., N. Cottin, C. Pignol, F. Arnaud, J. P. Jenny and M. E. Perga (2015). Historical Profiles of PCB in Dated Sediment Cores Suggest Recent Lake Contamination through the "Halo Effect". *Environmental Science & Technology* 49(3): 1303-1310.

Qu, P., M. Pang, P. G. Wang, X. L. Ma, Z. H. Zhang, Z. L. Wang and Y. C. Gong (2022). Bioaccumulation of mercury along continuous fauna trophic levels in the Yellow River Estuary and adjacent sea indicated by nitrogen stable isotopes. *Journal of Hazardous Materials* 432.

Roethlin R., Gilli A., Wehrli B., Gilli R.S., Wiederhold J., Dubois N. (2022). Tracking the legacy of early industrial activity in sediments of Lake Zurich, Switzerland. *Environmental Science and Pollution Research*. 29, 85789-85801.

Song, W. L., J. C. Ford, A. Li, W. J. Mills, D. R. Buckley and K. J. Rockne (2004). Polybrominated diphenyl ethers in the sediments of the great lakes. 1. Lake superior. *Environmental Science & Technology* 38(12): 3286-3293

Stieger, G., M. Scheringer, C. A. Ng and K. Hungerbuhler (2014). Assessing the persistence, bioaccumulation potential and toxicity of brominated flame retardants: Data availability and quality for 36 alternative brominated flame retardants. *Chemosphere* 116: 118-123.

Stanifer, J. W., H. M. Stapleton, T. Souma, A. Wittmer, X. L. Zhao and L. E. Boulware (2018). Perfluorinated Chemicals as Emerging Environmental Threats to Kidney Health A Scoping Review. *Clinical Journal of the American Society of Nephrology* 13(10): 1479-1492.

Thevenon F., Poté J. (2012). Water pollution history of Switzerland recorded by sediments of the large and deep perialpine lakes Lucerne and Geneva. *Water Air and Soil Pollution*. 223(9): 6157-6169.

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.

Woldetsadik, D., M. P. Simon, D. Knuth, H. Hailu, A. Gebresilassie, A. Dejen and R. A. During (2021). Exposure to DDT and HCH congeners and associated potential health risks through khat (*Catha edulis*) consumption among adults in South Wollo, Ethiopia. *Environmental Geochemistry and Health* 43(9): 3597-3613.

Wolfe, M., Schwarzbach S., Sulaiman A. (1998). Effects of mercury on wildlife: A comprehensive review. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 17(2): 146-160.

Zhu, M. H., Y. B. Yuan, H. Yin, Z. Y. Guo, X. P. Wei, X. Qi, H. Liu and Z. Dang (2022). Environmental contamination and human exposure of polychlorinated biphenyls (PCBs) in China: A review. *Science of the Total Environment* 805.

6. ALLEGATI

6.1 METODI E ANALISI

6.1.1 Datazione della carota del bacino Nord – stazione di Lugano

La datazione della carota prelevata presso la stazione di Lugano (Figura 12) è anomala sia per il radioisotopo del Cs che del Pb. Per il Cs, non si osserva il picco del 1986 corrispondente alle emissioni dell'incidente di Chernobyl, che dovrebbe assestarsi a 1'000 Bq/kg o più. L'altro elemento anomalo è la rapida decrescita del valore del radioisotopo del piombo nei primi cm di profondità della carota. Questa decrescita è spiegabile con fenomeni geologici tipo frane e smottamenti sul fondale, che hanno contribuito a rimuovere e rimescolare i primi centimetri della carota. Visto l'ottimo stato della carota al momento delle misure, è escluso un problema in fase di campionamento. Lo smottamento in profondità è considerata l'ipotesi più plausibile anche secondo chi ha effettuato il prelievo, essendo il fondale in forte pendenza. In base ai risultati, si stima di poter ottenere 5 sezioni da questa carota: 1899-1924, 1924-1945, 1945-1968, 1968-1983, 1983-2022 (Figura 12 “Echantillons combinés”).

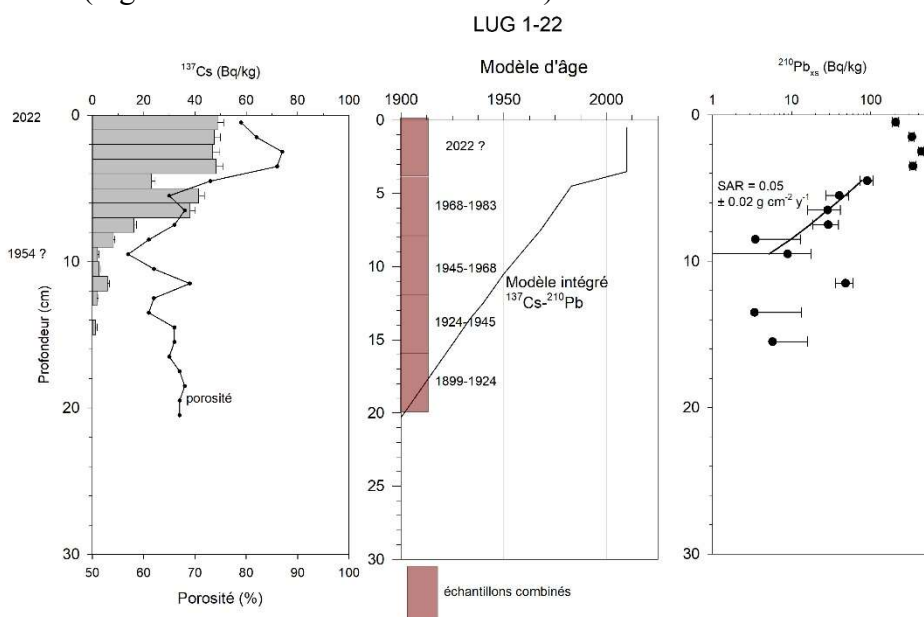


Figura 12: Datazione della carota Lugano. Sulla base del modello integrato ^{137}Cs e ^{210}Pb è stato possibile selezionare per le analisi chimiche quattro periodi storici: 1899-1924, 1924-1945, 1945-1968, 1968-1983, 2022.

6.1.2 Datazione della carota del bacino Sud – stazione di Figino

I risultati della datazione della carota prelevata presso la stazione di Figino (Figura 13) sono coerenti con quanto ci si può aspettare da questo tipo di datazioni. Il picco del ^{137}Cs dovuto all'incidente di Chernobyl del 1986 si trova a 15 cm di profondità e anche il decadimento del Pb è ben marcato. Il contenuto d'acqua diminuisce con la profondità, così come l'attività ^{210}Pb , ciò che lascia supporre un evento sedimentologico di tipo

torbidite, tra 9.5 e 11.5 cm di profondità. Con questi dati si ottiene un tasso di accumulo di $0.11 \text{ g cm}^{-2} / \text{anno}$ con il ^{137}Cs , e due tassi con il ^{210}Pb , di 0.06 e $0.16 \text{ g cm}^{-2} / \text{anno}$ a seconda della profondità. Ponderando per la quantità di sedimento depositato i due tassi di accumulo determinati dal ^{210}Pb , otteniamo un tasso medio di $0.10 \text{ g cm}^{-2} / \text{anno}$, quindi molto vicino a quello del ^{137}Cs . Il fondo del nucleo risale quindi al 1970 circa. Con questa carota è possibile lavorare sulle sezioni seguenti: 1968-1981, 1981-1992, 1992-2002, 2002-2012, 2012-2022 (Figura 13 “Echantillons combinés”).

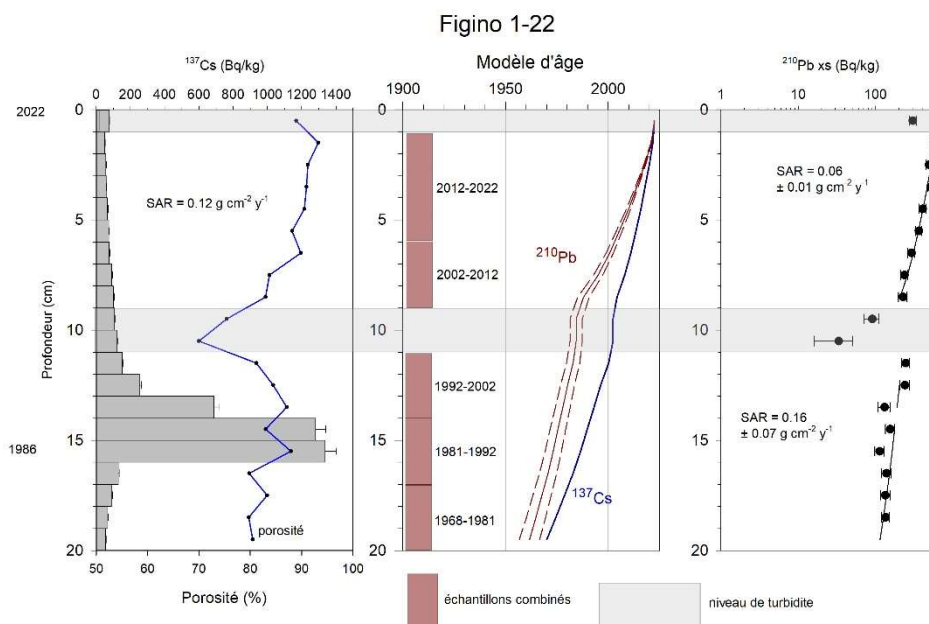


Figura 13: Datazione della carota Figino. Sulla base del modello integrato ^{137}Cs e ^{210}Pb è stato possibile selezionare per le analisi chimiche quattro periodi storici: 1968-1981, 1981-1992, 1992-2002, 2002-2012, 2012-2022.

6.1.3 Datazione della carota del bacino Ponte Tresa

La datazione della datazione della carota prelevata presso la stazione di Ponte Tresa mostra una sedimentazione continua e costante, senza perturbazioni evidenti. Il profilo del ^{137}Cs indica in modo molto chiaro i depositi che hanno fatto seguito all'incidente di Chernobyl. Il profilo del ^{210}Pb indica una sedimentazione continua con un tasso di accumulo di $0.09 \pm 0.01 \text{ g cm}^{-2} / \text{anno}$, in accordo con il tasso determinato con il metodo del ^{137}Cs . Un modello di età basato su queste osservazioni, insieme a un raggruppamento di campioni di sedimento, permette di ottenere le sezioni seguenti: 1959-1971, 1971-1982, 1982-1991, 1991-2003, 2003-2022 (Figura 14 “Echantillons combinés”).

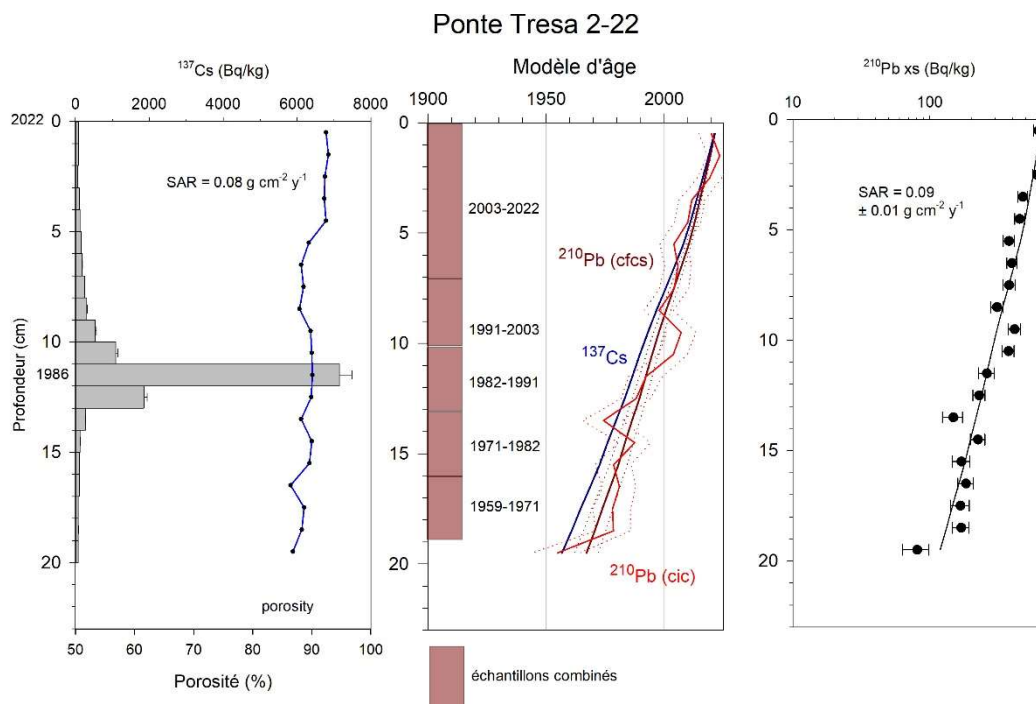


Figura 14: Datazione della carota Ponte Tresa. Sulla base del modello integrato ^{137}Cs e ^{210}Pb è stato possibile selezionare per le analisi chimiche quattro periodi storici: 1959-1972, 1971-1982, 1982-1991, 1991-2003, 2003-2022.

6.1.4 Approccio analitico applicato sui sedimenti del lago

I campioni sono macinati e essiccati a 40°C, dopodiché sono trattati come suoli. Per l'analisi dei PCB e dei PBDE, la quantificazione è svolta mediante GCMSMS. I campioni sono estratti in diclorometano mediante trattamento a ultrasuoni (3g di suolo con 20 mL di diclorometano), quindi essiccati e ripreso in 1 mL di metanolo. Sono stati aggiunti i surrogate al campione all'inizio dell'estrazione per controllare la qualità dell'estrazione ed eventualmente per regolare le perdite legate all'estrazione o agli effetti della matrice. Gli estratti vengono poi analizzati in GCMSMS (Agilent 7890B), i parametri GCMSMS sono i seguenti (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: parametri GCMSMS per PCB e PBDE.

La quantificazione dei PFAS è svolta mediante LCMSMS (Agilent 1290-6495). Per l'analisi, 1g di suolo essiccato è estratto con 10 mL di metanolo:acqua 1:1, quindi estratto per agitazione. Sono aggiunti 50 µL di NH₄OH per stabilizzare il pH tra 9 e 10. I campioni sono agitati per 1h, quindi centrifugati. La fase liquida (5 mL) è recuperata e sono aggiunti 50 µL di acido formico concentrato. Gli estratti sono quindi analizzati, i parametri dello strumento sono listati nella Tabella 3.

Parametri HPLC 1290	
Colonna	Agilent Poroshell 120 EC-C18 1,9µ m, 2,1 x 100 mm
Fase mobile	A. H ₂ O-MeOH 95 :5 / 5mM NH ₄ OAc
	B. H ₂ O-MeOH 5 :95
Gradiente	Da 0%B a 100%B 5 min. - Stabile fino a 6 min.
	Da 100%B a 0%B in 2 min. - Stabile fino a 11 minuti.
Portata	0,3 mL/min
Temperatura della colonna	40 °C
Volume di iniezione	100µL
Parametri della sorgente ESI	
Temperatura del gas	140 °C
Flusso di gas	15 L/min

Nebulizzatore	40 psi
Temperatura del gas di guaina	375°C
Flusso di gas della guaina	12 L/min
Tensione del capillare MS	2500 V in polarità negativa
Impostazioni dell'imbuto ionico (RF)	
Alta pressione RF	150 psi
Bassa pressione RF	60 psi

Tabella 3: parametri HPLC.

Il mercurio è quantificato mediante decomposizione termica, amalgama e assorbimento atomico. Questa procedura è un metodo basato sull'EPA 7473 e non richiede la preparazione del campione. La tecnica si basa sulla decomposizione di un campione ad alta temperatura in presenza di ossigeno. I gas risultanti (compreso il mercurio) vengono fatti passare attraverso un tubo catalizzatore riscaldato a 600°C che trattiene alogeni, ossidi di azoto e ossidi di zolfo. I prodotti di combustione rimanenti, compreso il mercurio elementare (Hg), vengono fatti passare attraverso un tubo di amalgama dell'oro.

Il tubo di amalgama cattura selettivamente il mercurio, viene poi riscaldato e il mercurio viene inviato sotto forma di vapore a celle ottiche per l'analisi mediante spettrometria di assorbimento atomico. Il segnale (assorbanza a 253.7 nm) viene misurato in serie da una cella ad alta sensibilità (lunghezza 20 cm) e da una cella a bassa sensibilità (lunghezza 1 mm). I due picchi vengono integrati e poi tracciati sulla calibrazione delle due celle.

Per le analisi dei congeneri del DDT, i suoli sono estratti mediante QuEChERS Mix II secondo protocollo del fornitore (Macherey-Nagel Chromabond). L'analisi è poi svolta mediante LC-MSMS. I parametri dell'analisi sono riassunti nella Tabella 4:

Parametri HPLC 1290	
Colonna	Agilent Poroshell 120 EC-C18 1,9 μ m, 2,1 x 100 mm
Fase mobile	A. H ₂ O-ACN 98 :2 +0,1% Acido formico
	B. H ₂ O-ACN 2 :98 +0,1% Acido formico
Gradiente	Da 5%B a 100%B in 8 min. - Stabile fino a 9 min
	Da 100%B a 5%B in 2 min. - Stabile fino a 13 min
Portata	0.3 mL/min
Temperatura della colonna	40 °C
Volume di iniezione	100 μ L
Parametri della sorgente ESI	
Temperatura del gas	140 °C
Flusso di gas	20 L/min
Nebulizzatore	40 psi
Temperatura del gas di guaina	350°C
Flusso di gas della guaina	12 L/min
Tensione del capillare MS	2500 V in polarità positiva e negativa
Impostazioni dell'imbuto ionico (RF)	
Alta pressione RF	120 psi su polarità positiva e 100 psi su polarità negativa
Bassa pressione RF	80 psi in polarità positiva e negativa

Tabella 4: valori HPLC.

Controllo qualità:

Per tutte le analisi e tutti i campioni valgono le esigenze seguenti:

- Recovery di uno standard ogni 10 campioni (minimo) in modo aleatorio, il valore dev'essere compreso tra 70% e 130% del dopaggio (dopaggio a metà della gamma di misura).
- Curva di calibrazione estratta con $R^2 \geq 0.995$.
- Duplicati ogni 10 campioni (minimo) in modo aleatorio, differenza massima +/- 20%. In caso di superamento, il valore è segnalato.

I campioni sono oggetto di una singola analisi, le deviazioni standard non sono quindi riferite a più misure sul campione ma sono estratte dai protocolli di validazione ISO17025 (conformemente alle esigenze di qualità ISO).

6.2 DATI GREZZI

	P. Tresa 1959-1971	P. Tresa 1971-1982	P. Tresa 1982-1991	P. Tresa 1991-2003	P. Tresa 2003-2022
Mercurio Hg [mg/kg]	0.27	0.38	0.29	< 0.25	< 0.25
∑6 PCBs (28+52+101+138+153+180)	0.068	0.04	0.031	0.035	0.014
PCB 028 [mg/kg]	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001/<0.001
PCB 052 [mg/kg]	0.009	0.005	0.004	0.004	0.004/0.004
PCB 101 [mg/kg]	0.013	0.007	0.006	0.007	0.002/0.002
PCB 118 [mg/kg]	0.008	0.005	0.004	0.004	0.001/0.001
PCB 138 [mg/kg]	0.015	0.009	0.007	0.008	0.002/0.002
PCB 153 [mg/kg]	0.017	0.011	0.008	0.009	0.002/0.003
PCB 180 [mg/kg]	0.014	0.008	0.006	0.007	0.002/0.003
PFBA [μg/kg]	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5/< 0.5	< 0.5
PFBS [μg/kg]	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1/< 0.1	< 0.1
PFDA [μg/kg]	< 0.1	0.2	1.0	0.8/0.9	2.2
PFHpA [μg/kg]	0.4	< 0.1	0.3	0.1/0.1	0.2
PFHxA [μg/kg]	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1/< 0.1	< 0.1
PFHxS [μg/kg]	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5/< 0.5	< 0.5

	P. Tresa 1959-1971	P. Tresa 1971-1982	P. Tresa 1982-1991	P. Tresa 1991-2003	P. Tresa 2003-2022
PFNA [µg/kg]	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1/< 0.1	< 0.1
PFOA [µg/kg]	< 0.1	0.2	0.7	0.3/0.2	0.4
PFOS [µg/kg]	<0.1	8.1	38.3	10.7/12.3	18.1
PFPeA [µg/kg]	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1/< 0.1	< 0.1
PFUnA [µg/kg]	< 0.1	0.2	1.3	1.4/1.6	2.4
2,4' – DDD [µg/kg]	< 100	< 100	< 100	< 100	< 100/< 100
2,4' – DDE [µg/kg]	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50/< 50
2,4' – DDT [µg/kg]	52	< 50	< 50	< 50	< 50/< 50
4,4' – DDD [µg/kg]	52	< 50	< 50	< 50	< 50/< 50
4,4' – DDE [µg/kg]	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50/< 50
4,4' – DDT [µg/kg]	<100	<100	<100	<100	<100/<100

	Lugano 1899-1924	Lugano 1924-1945	Lugano 1945-1968	Lugano 1968-1983	Lugano 2010-2022
Mercurio Hg [mg/kg]	<0.25/<0.25	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25
∑6 PCBs (28+52+101+138+153+180)	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.007
PCB 028 [mg/kg]	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
PCB 052 [mg/kg]	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.001
PCB 101 [mg/kg]	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.001
PCB 118 [mg/kg]	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
PCB 138 [mg/kg]	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.002
PCB 153 [mg/kg]	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.002
PCB 180 [mg/kg]	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.001
PFBA [μg/kg]	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
PFBS [μg/kg]	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
PFDA [μg/kg]	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.2
PFHpA [μg/kg]	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.2
PFHxA [μg/kg]	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
PFHxS [μg/kg]	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5

	Lugano 1899-1924	Lugano 1924-1945	Lugano 1945-1968	Lugano 1968-1983	Lugano 2010-2022
PFNA [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
PFOA [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
PFOS [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
PFPeA [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
PFUnA [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	0.7
2,4' – DDD [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	<100	<100	<100	<100	<100
2,4' – DDE [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	<50	<50	<50	<50	<50
2,4' – DDT [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	<50	<50	<50	<50	<50
4,4' – DDD [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	<50	<50	<50	<50	<50
4,4' – DDE [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	<50	<50	<50	<50	<50
4,4' – DDT [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	<100	<100	<100	<100	<100

	Figino 1968-1991	Figino 1981-1992	Figino 1992-2002	Figino 2002-2012	Figino 2012-2022
Mercurio Hg [mg/kg]	0.26	<0.25	<0.25	<0.25	<0.25
∑6 PCBs (28+52+101+138+153+180)	0.057	0.029	0.019	0.01	0.01
PCB 028 [mg/kg]	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
PCB 052 [mg/kg]	0.007	0.003	0.002	0.001	0.002
PCB 101 [mg/kg]	0.011	0.006	0.003	0.002	0.002
PCB 118 [mg/kg]	0.007	0.003	0.002	0.001	0.001
PCB 138 [mg/kg]	0.012	0.007	0.005	0.002	0.002
PCB 153 [mg/kg]	0.016	0.008	0.005	0.003	0.002
PCB 180 [mg/kg]	0.011	0.005	0.004	0.002	0.002
PFBA [μg/kg]	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5/<0.5	<0.5
PFBS [μg/kg]	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1/<0.1	<0.1
PFDA [μg/kg]	0.1	0.6	1.1	1.9/1.8	3.6
PFHpA [μg/kg]	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1/<0.1	0.4
PFHxA [μg/kg]	<0.1	<0.1	<0.1	0.1/0.1	0.2
PFHxS [μg/kg]	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5

	Figino 1968-1991	Figino 1981-1992	Figino 1992-2002	Figino 2002-2012	Figino 2012-2022
PFNA [µg/kg]	<0.1	<0.1	0.1	<0.1/<0.1	<0.1
PFOA [µg/kg]	0.2	0.3	0.5	0.1/0.2	0.3
PFOS [µg/kg]	5	32.8	26.1	14.7/14.2	27.4
PFPeA [µg/kg]	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1/<0.1	<0.1
PFUnA [µg/kg]	<0.1	0.9	2.4	3.2/2.9	5.8
2,4' – DDD [µg/kg]	<100	<100	<100	<100	<100
2,4' – DDE [µg/kg]	<50	<50	<50	<50	<50
2,4' – DDT [µg/kg]	<50	<50	<50	<50	<50
4,4' – DDD [µg/kg]	<50	<50	<50	<50	<50
4,4' – DDE [µg/kg]	<50	<50	<50	<50	<50
4,4' – DDT [µg/kg]	<100	<100	<100	<100	<100

