

Commissione internazionale
per la protezione delle acque italo-svizzere

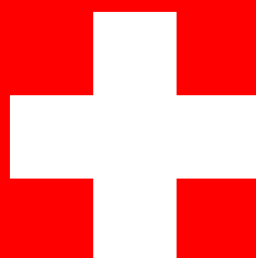
**INDAGINI SU DDT E SOSTANZE PERICOLOSE
NELL'ECOSISTEMA DEL LAGO MAGGIORE**

PROGRAMMA 2008-2012

RAPPORTO ANNUALE 2008

a cura di Piero Guilizzoni

Verbania Pallanza 2009



Misura delle concentrazioni di inquinanti organici

(Licia Guzzella, Adolfo De Paolis, Claudio Roscioli, Giulia Poma, Marina Camusso, Pietro Volta)

L'omogenizzato di tessuto muscolare è stato liofilizzato, avendo cura di calcolare il peso fresco del campione prima di disidratarlo. L'estrazione dei PCB, DDT e PBDE è stata eseguita mediante estrattore Soxhlet automatizzato, utilizzando *n*-esano:acetone in rapporto 3:1 v/v. Prima dell'estrazione sono stati aggiunti come standard di recupero una soluzione contenente [¹³C₁₂]BDE-28, 47, 99, 100, 153, 154, 183 e [¹³C₁₂]PCB-101 e 153. Il campione così estratto è stato ridotto di volume sotto flusso di azoto.

L'estratto concentrato è stato purificato tramite passaggio su colonnina contenente silice acida, silicato di potassio, Florisil attivato. Il campione è stato poi eluito e concentrato fino a piccolo volume in iso-ottano. L'analisi dei composti organici è stata condotta in GC-MS/MS, utilizzando per la quantificazione una retta esterna di calibrazione e uno standard di siringa per verificare la bontà dell'iniezione.

La validazione del metodo è stata effettuata, analizzando il materiale certificato fornito dal NIST (*National Institute of Standard and Technology*) SRM 1947 *Lake Michigan Fish Tissue*.

La misura della percentuale di grassi è stata effettuata mediante determinazione gravimetrica su un'aliquota estratta con la stessa procedura, ma separatamente. L'estratto è stato in questo caso essiccato sotto flusso di azoto e portato a peso costante a 105 °C.

I risultati relativi alle percentuali di grasso sono riportati in tabella 5.2.2.

Tab. 5.2.2. Percentuale lipidica nelle differenti specie ittiche del Lago Maggiore.

% lipidi	marzo 2008	luglio 2008	ottobre 2008	dicembre 2008
Agone (<i>Alosa fallax</i>)	5,30	1,71	5,09	4,46
Lavarello (<i>Coregonus lavaretus</i>)	0,90	1,42	2,43	1,77
gardon (<i>Rutilus rutilus</i>)	0,80	1,11	1,11	0,83

Tenendo conto dell'interazione tra fattore stagionale e periodo riproduttivo, i tenori lipidici presentano in ogni caso un andamento simile in tutte le tre specie. I valori minori si registrano nel periodo invernale (dicembre-marzo) o nel periodo post riproduttivo (in luglio per l'agone), mentre i valori più elevati si registrano all'inizio dell'autunno. Come da precedenti indagini (CIP AIS, 2007) l'agone risulta essere il pesce più ricco di lipidi con l'esclusione del campione di luglio 2008. Il gardon è risultato avere una percentuale lipidica costante nel tempo, mentre il lavarello mostra delle oscillazioni stagionali.

La normativa italiana prevede che, per il consumo umano, la concentrazione del composto non possa superare i 100 ng g⁻¹ peso fresco, per i pesci con più del 5% di grassi e i 50 ng g⁻¹ peso fresco, per i pesci con meno del 5% di grassi. I campioni di agone di marzo, luglio e ottobre 2008 si avvicinano a tale limite, mentre il campione di dicembre 2008 lo supera, avendo un valore di DDT totale pari a 53 ng g⁻¹ peso fresco (contenuto lipidico 4,46%). Quest'ultimo campione risulta quindi contaminato.

L'andamento delle concentrazioni nelle tre specie ittiche è simile con massimi a marzo ed ottobre 2008 e rispecchia totalmente l'andamento del contenuto lipidico solo nel caso dell'agone, ma non per le altre due specie ittiche. Ciò è imputabile al fatto che durante l'inizio dell'estate, gardon e lavarello hanno un tasso di accrescimento molto rapido, che consente con tutta probabilità una diluizione dei contaminanti maggiore rispetto a quanto assunto mediante i processi di bioaccumulo. Al contrario l'agone proprio all'inizio dell'estate, riducendo la

propria attività alimentare e fermando, se pur temporaneamente, l'accrescimento in concomitanza dei processi riproduttivi, diluisce in misura minore i contaminanti accumulati. Le concentrazioni totali di DDT sono in termini assoluti differenti nelle tre specie: la media è pari a 56 ng g^{-1} peso fresco per l'agone, 20 ng g^{-1} peso fresco per il lavarello e 10 ng g^{-1} peso fresco per il gardon. Quest'ultimo ha quindi un contenuto di DDT pari alla metà di quello del lavarello. Le differenze osservate tra le tre specie ittiche possono essere attribuite prevalentemente al differente tenore lipidico che mediamente si presenta circa 2,5 volte maggiore nell'agone rispetto al lavarello, a sua volta circa doppio rispetto al gardon. Sembra dunque giocare un ruolo minore, ma dovrà essere confermato da ulteriori indagini, la distribuzione spaziale delle tre specie.

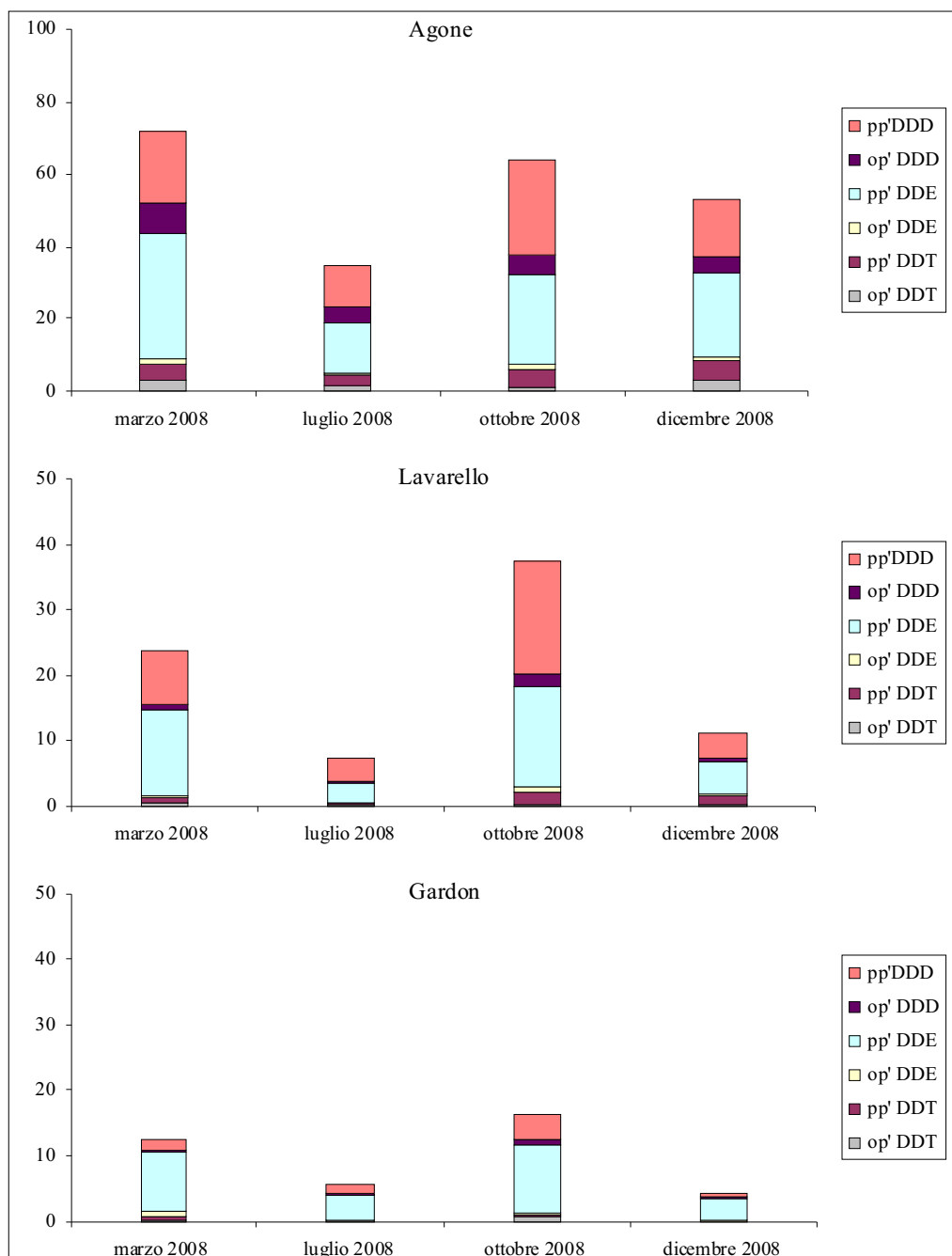


Fig. 5.2.3. Concentrazioni di DDT totale (ng g^{-1} peso fresco) nelle specie ittiche del Lago Maggiore.

Interessante risulta essere anche la distribuzione dei composti presenti nel muscolo: è evidente nell'agone la presenza di una frazione di pp'DDT, quindi di composto parentale non ancora degradato, mentre i metaboliti pp'DDE e pp'DDD sono presenti in concentrazioni simili; il lavarello è caratterizzato dalla stessa distribuzione percentuale dei composti del DDT, mentre nel caso del gardon il pp'DDT è praticamente assente. Tale differenza tra lavarello e gardon potrebbe essere riconducibile ad una differente distribuzione spaziale delle due specie ittiche o ad una differente dieta.

I livelli di PCB-indicatori (somma dei PCB 28+52+101+138+1153+80) nelle specie ittiche campionate non superano il valore di 80 ng g⁻¹ al di sopra del quale è possibile che sia superato anche il limite stabilito dalla Unione Europea di 8 pg g⁻¹ TEQ per le policlorodibenzo-p-diossine e policlorodibenzofurani (PCDD/PCDF), per la somma di PCDD/PCDF e PCB-diossina simili. Tuttavia il campione di pesci da noi considerato non è rappresentativo di tutta la popolazione ittica che viene pescata nel lago, ma solo di una frazione di individui più giovane e quindi più "pulita" dal punto di vista dell'accumulo dei composti organoalogenati come nel caso dei PCB. Infatti, i pesci prelevati nel 2008 erano relativamente giovani (2-3 anni di età), in quanto lo scopo del lavoro è stato quello di evidenziare significativi cambiamenti del contenuto di DDT nel tempo in organismi relativamente giovani. La normalizzazione rispetto al contenuto lipidico non elimina le differenze osservate tra i vari campionamenti, imputabili quindi ad un differente equilibrio tra assunzione e rilascio dei composti e ad un differente stato fisiologico degli organismi (fase pre e post riproduttiva).

Per quanto concerne i PBDE le concentrazioni sono al momento inferiori a quelle dei PCB e mediamente pari a 6 ng g⁻¹ peso fresco per l'agone, a 2 ng g⁻¹ peso fresco per il lavarello e a 1 ng g⁻¹ peso fresco per il gardon; non si osservano elevate differenze tra i quattro campionamenti e i congeneri prevalenti sono: BDE-47, BDE-99 e BDE-100.

Tab. 5.2.3. Concentrazioni di PCB e PBDE nell'agone del Lago Maggiore. I risultati sono espressi in ng g⁻¹ di peso fresco e ng g⁻¹ di lipidi (N.D. = non determinato).

PCB	marzo 2008	luglio 2008	ottobre 2008	dicembre 2008	marzo 2008	luglio 2008	ottobre 2008	dicembre 2008
	Concentrazioni riferite al peso fresco (ng g ⁻¹)				Concentrazioni normalizzate sul contenuto di lipidi (ng g ⁻¹)			
PCB 18	0,30	<0,05	0,07	0,08	5,66	<0,05	1,44	1,75
PCB 28	0,90	<0,05	0,18	0,33	16,98	<0,05	3,44	7,29
PCB 31	1,20	<0,05	0,21	0,16	22,64	<0,05	4,19	3,50
PCB 52	0,70	0,20	0,27	0,17	13,21	11,68	5,37	3,79
PCB 44	2,00	0,40	0,70	0,22	37,74	23,37	13,84	4,96
PCB 101	5,50	2,30	3,33	3,38	103,77	134,36	65,48	75,78
PCB 149	3,50	2,10	2,33	2,08	66,04	122,68	45,84	46,64
PCB 118	6,60	4,20	4,53	6,37	124,53	245,36	89,08	142,83
PCB 153	4,50	2,30	2,74	2,60	84,91	134,36	53,86	58,30
PCB 138	8,10	5,00	4,95	7,15	152,83	292,09	97,38	160,31
PCB 180	1,30	0,70	0,87	1,04	24,53	40,89	17,11	23,32
PCB 170	2,60	1,40	1,86	2,21	49,06	81,79	36,65	49,55
PCB 194	0,40	0,20	0,20	0,65	7,55	11,68	3,91	14,57
PCB 209	<0,1	<0,05	<0,05	0,07	<0,05	<0,05	<0,05	1,46
PCB totale	37,60	18,80	22,25	26,49	709,43	1098,26	437,59	594,04

Tab. 5.2.3. Continua.

PBDE	Concentrazioni riferite al peso fresco (ng g ⁻¹)				Concentrazioni normalizzate sul contenuto di lipidi (ng g ⁻¹)			
BDE-28	0,34	0,08	0,24	0,14	6,42	4,67	4,70	3,14
BDE-47	2,90	2,50	3,32	2,90	54,72	146,05	65,23	65,02
BDE-99	1,10	0,13	0,42	0,46	20,75	7,59	8,32	10,20
BDE-100	0,83	0,53	0,63	0,87	15,66	30,96	12,41	19,51
BDE-154	0,26	0,15	<0,1	0,16	4,91	8,76	<0,05	3,50
BDE-153	<0,2	0,25	0,16	0,20	<0,05	14,60	3,17	4,37
BDE-183	<0,2	<0,1	<0,1	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
BDE-184	<0,2	<0,2	<0,2	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
BDE-209	3,80	0,38	N.D.	<0,1	71,70	22,20	<0,05	<0,05
PBDE totale	9,23	4,02	4,77	4,72	174,15	234,84	93,82	105,74

Tab. 5.2.4. Concentrazioni di PCB e PBDE nel lavarello del Lago Maggiore. I risultati sono espressi in ng g⁻¹ di peso fresco e ng g⁻¹ di lipidi.

PCB	marzo 2008	luglio 2008	ottobre 2008	dicembre 2008	Concentrazioni normalizzate sul contenuto di lipidi (ng g ⁻¹)			
					marzo 2008	luglio 2008	ottobre 2008	dicembre 2008
	Concentrazioni riferite al peso fresco (ng g ⁻¹)				Concentrazioni normalizzate sul contenuto di lipidi (ng g ⁻¹)			
PCB 18	0,10	<0,05	0,08	0,08	11,11	<0,05	3,16	4,41
PCB 28	0,20	<0,05	0,14	0,13	22,22	<0,05	5,63	7,34
PCB 31	1,20	<0,05	0,15	0,08	133,33	<0,05	6,16	4,41
PCB 52	2,20	0,10	0,21	0,09	244,44	7,06	8,67	5,14
PCB 44	0,50	0,20	0,49	<0,05	55,56	14,12	20,26	<0,05
PCB 101	1,40	0,70	1,46	0,68	155,56	49,41	60,12	38,19
PCB 149	1,20	0,40	1,26	0,75	133,33	28,23	51,86	42,60
PCB 118	2,10	1,00	2,26	1,43	233,33	70,58	92,70	80,79
PCB 153	1,30	0,50	1,22	0,75	144,44	35,29	49,97	42,60
PCB 138	2,30	1,10	2,53	1,56	255,56	77,64	104,08	88,14
PCB 180	0,80	0,20	0,45	0,52	88,89	14,12	18,37	29,38
PCB 170	0,40	0,40	0,99	0,65	44,44	28,23	40,48	36,72
PCB 194	0,30	<0,05	0,10	<0,05	33,33	<0,05	3,94	<0,05
PCB 209	<0,1	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
PCB totale	14,00	4,60	11,33	6,72	1555,56	324,68	465,40	379,72

PBDE	Concentrazioni riferite al peso fresco (ng g ⁻¹)				Concentrazioni normalizzate sul contenuto di lipidi (ng g ⁻¹)			
BDE-28	0,14	<0,05	0,06	<0,05	15,56	<0,05	2,63	<0,05
BDE-47	1,40	0,71	1,29	0,64	155,56	50,11	52,80	35,99
BDE-99	0,80	<0,1	0,25	0,16	88,89	<0,05	10,27	9,04
BDE-100	0,30	0,57	0,81	0,85	33,33	40,23	33,45	48,02
BDE-154	0,14	<0,1	<0,1	<0,05	15,56	<0,05	<0,05	<0,05
BDE-153	<0,2	0,06	0,09	0,07	<0,05	4,23	3,49	3,95

Tab. 5.2.4. Continua.

BDE-183	<0,2	<0,1	<0,2	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
BDE-184	<0,2	<0,2	<0,2	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
BDE-209	0,16	0,34	N.D.	<0,1	17,78	24,00	<0,05
PBDE totale	2,94	1,68	2,50	1,72	326,67	118,58	102,65

Tab. 5.2.5. Concentrazioni di PCB e PBDE nel gardon del Lago Maggiore. I risultati sono espressi in ng g⁻¹ di peso fresco e ng g⁻¹ di lipidi.

	marzo 2008	luglio 2008	ottobre 2008	dicembre 2008	marzo 2008	luglio 2008	ottobre 2008	dicembre 2008
	PCB	Concentrazioni riferite al peso fresco (ng g ⁻¹)				Concentrazioni normalizzate sul contenuto di lipidi (ng g ⁻¹)		
PCB 18	<0,1	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
PCB 28	0,10	<0,05	0,06	0,13	12,50	<0,05	5,23	15,66
PCB 31	0,10	<0,05	0,05	<0,05	12,50	<0,05	4,77	<0,05
PCB 52	0,30	0,10	<0,05	<0,05	37,50	9,03	<0,05	<0,05
PCB 44	0,60	0,30	0,07	0,07	75,00	27,08	6,04	7,83
PCB 101	2,20	1,00	1,03	0,91	275,00	90,28	92,97	109,64
PCB 149	1,50	0,80	1,25	0,78	187,50	72,22	112,16	93,98
PCB 118	2,70	1,60	1,72	1,30	337,50	144,44	154,77	156,63
PCB 153	1,30	1,00	1,03	0,78	162,50	90,28	92,43	93,98
PCB 138	3,20	1,80	1,80	1,43	400,00	162,50	162,07	172,29
PCB 180	0,30	0,20	0,30	0,39	37,50	18,06	26,76	46,99
PCB 170	<0,1	0,40	0,71	0,65	<0,05	36,11	63,51	78,31
PCB 194	0,10	<0,05	0,08	<0,05	12,50	<0,05	6,85	<0,05
PCB 209	<0,1	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
PCB totale	12,40	7,20	8,08	6,44	1550,00	650,00	727,57	775,30
PBDE	Concentrazioni riferite al peso fresco (ng g ⁻¹)				Concentrazioni normalizzate sul contenuto di lipidi (ng g ⁻¹)			
BDE-28	0,09	<0,05	0,08	<0,05	11,25	<0,05	7,39	<0,05
BDE-47	0,76	<0,05	1,06	1,03	95	<0,05	95,32	124,10
BDE-99	1,10	<0,05	0,11	0,13	137,5	<0,05	10,09	15,66
BDE-100	0,30	<0,05	0,06	<0,05	37,5	<0,05	5,51	<0,05
BDE-154	0,08	<0,1	<0,1	<0,05	10	<0,05	<0,05	<0,05
BDE-153	<0,2	0,09	<0,05	<0,05	<0,05	8,12	<0,05	<0,05
BDE-183	<0,2	<0,1	<0,1	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
BDE-184	<0,2	<0,2	<0,2	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
BDE-209	<0,2	<0,1	N.D.	<0,1	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
PBDE totale	2,33	0,09	1,31	1,16	291,25	8,12	118,31	139,76

Non esiste attualmente un valore soglia per i PBDE nel muscolo dei pesci, ma esiste uno standard di qualità ambientale (Direttiva 2008/105/CE) come media annuale dei BDE-pentabromurati di 500 ng L⁻¹ nei campioni acquosi di corpi idrici superficiali.