

2. CONTAMINANTI NELLO ZOOPLANCTON

*Silvana Galassi, Università degli Studi di Milano;
Roberta Bettinetti, Silvia Quadroni, Università degli Studi dell'Insubria;
Marina Manca, Roberta Piscia, CNR-ISE Verbania;
Licia Guzzella, Giulia Poma, Claudio Roscioli, CNR-IRSA Brugherio*

I campionamenti dello zooplancton sono stati eseguiti in maggio, agosto, novembre 2012 e gennaio 2013 nelle stazioni di Ghiffa, Baveno, Lesa e Locarno, rappresentative rispettivamente della zona centro-settentrionale a cui corrisponde la massima profondità, del Bacino di Pallanza, della zona meridionale del lago e di quella più settentrionale in territorio svizzero.

I campionamenti sono stati effettuati, come nell'anno precedente, con retino da zooplancton a bocca larga (diametro pari a 58 cm) armato con rete in nylon da 450 μm di luce entro lo strato 0-50 m.

Una parte del campione è stata filtrata su filtri in microfibra di vetro con pori di 1,2 μm (GF/C, diametro 4,7 cm), congelata a -20 °C e successivamente liofilizzata per la determinazione analitica dei pesticidi clorurati e dei PCB; l'altra parte (pari a circa un terzo del volume totale campionato) è stata fissata in alcool per la classificazione tassonomica.

I composti prioritari analizzati sono stati: il pp'DDT, i due metaboliti pp'DDE e pp'DDD e i rispettivi isomeri op' e 14 congeneri di policlorodifenili (PCB). Anche nei campioni di zooplancton prelevati nel corso del 2012/2013 non sono stati determinati gli esaclorocicloesani e l'esaclorobenzene in quanto le indagini precedenti al 2011 avevano evidenziato livelli sempre vicini al limite di rilevabilità dello strumento e non sarebbe possibile evidenziare variazioni temporali e/o spaziali a causa dell'errore associato alla determinazione analitica.

Si è invece privilegiata la determinazione dei livelli degli isomeri op' dei DDT, favorendo anche la possibilità di confronto con le determinazioni analitiche operate in precedenza nello zooplancton e anche nei pesci. Per tutti i composti il limite di rilevabilità analitica è pari a 0,5 ng g⁻¹ di peso secco.

I campioni, dopo liofilizzazione, sono stati pesati per la determinazione del peso secco e sottoposti ad estrazione mediante estrattore Soxhlet automatizzato con solvente *n*-esano:acetone (3:1 v/v) a caldo. L'estratto concentrato è stato purificato tramite passaggio su colonna contenente silice acida, silicato di potassio e Florisil[®] attivato. Ciascun campione è stato eluito con 10 mL di *n*-esano:DCM (50:50 v/v) e infine concentrato fino a piccolo volume. L'analisi dei composti organici è stata condotta in GC-MS/MS, utilizzando per la quantificazione una retta esterna di calibrazione e uno standard di siringa per verificare la bontà dell'iniezione. La validazione del metodo è stata effettuata analizzando la metodica usata per le analisi dei pesci, ovvero utilizzando il materiale certificato fornito dal NIST (*National Institute of Standard and Technology*) SRM 1947 *Lake Michigan Fish Tissue*.

La misura della frazione lipidica è stata effettuata mediante determinazione gravimetrica sul campione estratto, essiccato sotto flusso di azoto e portato a peso costante a 105 °C. Le percentuali lipidiche dello zooplancton nelle quattro stazioni campionate nelle diverse stagioni sono riportate nella tabella 2.1.

Tab. 2.1. Percentuale lipidica dello zooplancton nelle quattro stazioni del Lago Maggiore per i quattro campionamenti stagionali, espressa sul peso secco.

	Baveno	Lesa	Ghiffa	Locarno
maggio 2012	31,2	12,6	13,1	17,3
agosto	18,2	20,7	20,8	15,5
novembre	9,8	15,9	21,0	9,3
gennaio 2013	25,5	11,8	14,4	32,8

I risultati relativi alla determinazione del pp'DDE, op'DDE, pp'DDD, op'DDD, pp'DDT e op'DDT riferiti al peso secco del campione sono riportati nella figura 2.1.

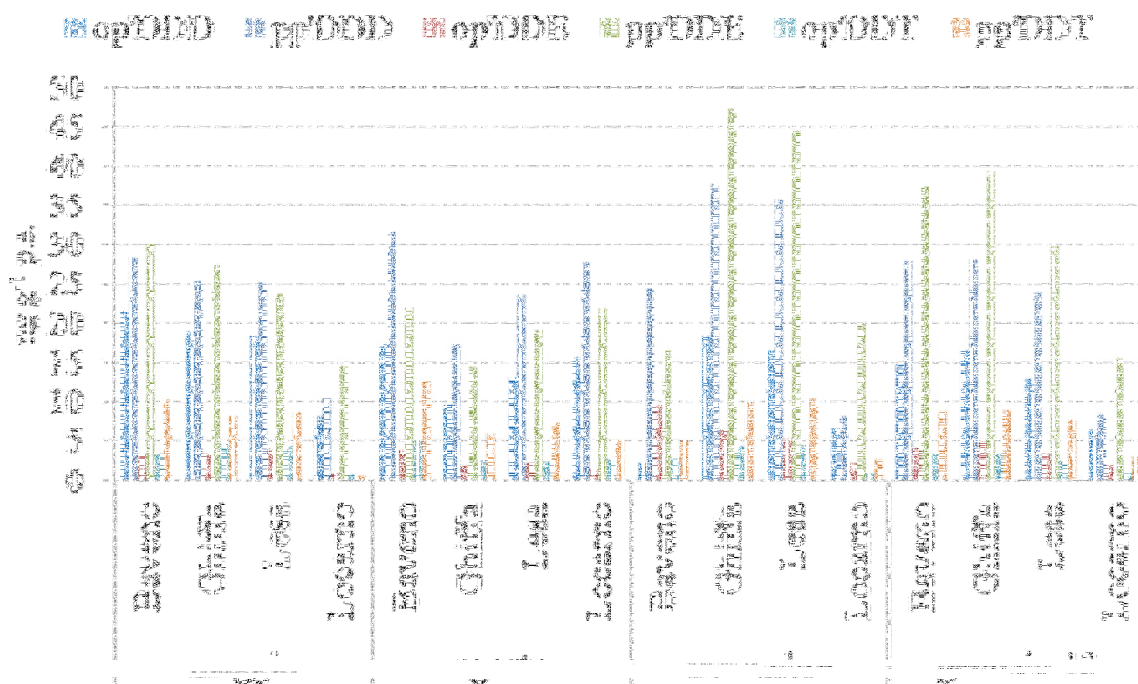


Fig. 2.1. pp'DDT, suoi metaboliti e isomeri nello zooplancton delle stazioni del Lago Maggiore nel 2012/13. Dati espressi in ng g^{-1} di peso secco.

Ad ogni data di campionamento e ad ogni stazione si osserva la netta prevalenza degli isomeri para-para (pp') rispetto ai corrispondenti orto-para (op'), ad eccezione del mese di maggio per la stazione di Locarno dove la concentrazione dell'op'DDT è risultata pressoché identica a quella del pp'DDT. I livelli degli isomeri op' sono comunque degni di nota e assolutamente non trascurabili (Fig. 2.1). Gli isomeri op' sono da considerare indicatori dell'origine industriale della contaminazione perché la produzione industriale di pp'DDT prevede la formazione anche di un 15-25% dell'isomero op'DDT, che può essere convertito nel suolo e nei sedimenti nei metaboliti op'DDD e op'DDE. Il *fingerprint* della contaminazione da residui dei DDT nel Lago Maggiore risulta quindi essere ancora caratterizzato dall'origine prevalentemente industriale della contaminazione.

A maggio il pp'DDE è risultato il metabolita principale a Baveno, Ghiffa e Locarno, mentre a Lesa il pp'DDD era leggermente superiore. Ad agosto il pp'DDD è il metabolita principale, probabilmente per un rilascio da parte dei sedimenti che fungono da deposito e in cui solitamente avviene la degradazione anaerobica del pp'DDT a pp'DDD. Nei mesi successivi il metabolita prevalente in ogni stazione, ad eccezione di quella di Baveno in novembre (in cui il pp'DDD è superiore al pp'DDE), è il pp'DDE (Fig. 2.1).

La concentrazione massima di pp'DDT è stata misurata nel mese di agosto a Baveno mentre la concentrazione minima è stata misurata a Locarno nel campionamento di maggio (Fig. 2.1). In questa stazione i livelli di pp'DDT, dei metaboliti e degli isomeri sono sempre più bassi rispetto agli altri punti di campionamento anche se i valori non sono trascurabili.

Non sembra che si possa individuare un andamento di aumento o di diminuzione per tutte le stazioni nel tempo. Le concentrazioni tendono ad essere abbastanza costanti alla stazione di Baveno; anche alla stazione di Ghiffa si mantengono pressoché costanti con una evidente diminuzione ad agosto mentre si osserva un aumento delle concentrazioni a novembre; a Locarno le concentrazioni sono pressoché uguali nel corso dell'anno ad eccezione di un considerevole aumento ad agosto.

I livelli di DDT misurati nelle tre stazioni di Baveno, Ghiffa e Lesa sono simili a maggio e gennaio mentre ad agosto Baveno risulta più contaminata; nello stesso mese si osserva un contemporaneo innalzamento considerevole anche delle concentrazioni misurate a Locarno; a novembre Baveno presenta concentrazioni inferiori sia a Ghiffa sia a Lesa. Esiste comunque sempre una chiara differenza di concentrazioni con la stazione di Locarno.

Su base annuale la concentrazione media di DDT dello zooplancton è pressochè la stessa nelle stazioni di Baveno, Ghiffa e Lesa, mentre a Locarno viene confermata una contaminazione inferiore (Fig. 2.2).

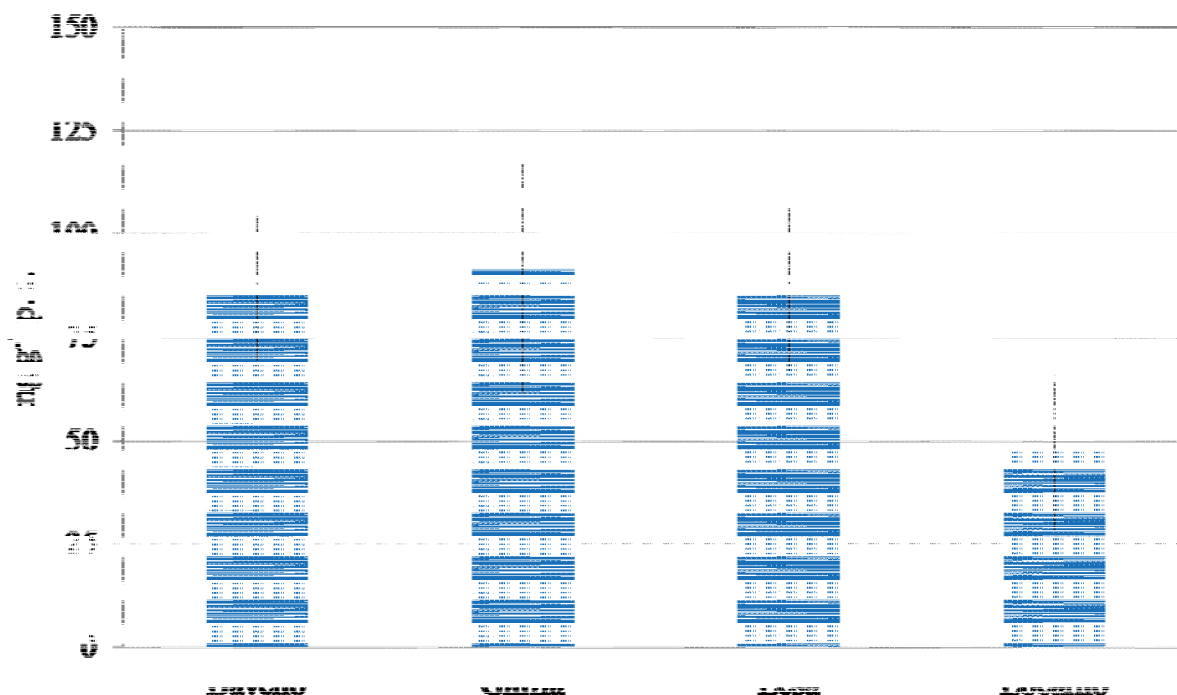


Fig. 2.2. DDT totali nello zooplancton nelle diverse stazioni del Lago Maggiore espresse come media annuale. Dati espressi in ng g^{-1} di peso secco.

Nel caso dei PCB totali il valore massimo di contaminazione nello zooplancton è stato raggiunto in agosto a Ghiffa, anche se vanno evidenziati il picco misurato a Locarno in maggio e in gennaio a Baveno e Ghiffa (Fig. 2.3). Il valore minimo è stato invece misurato a agosto 2012 a Ghiffa e Lesa.

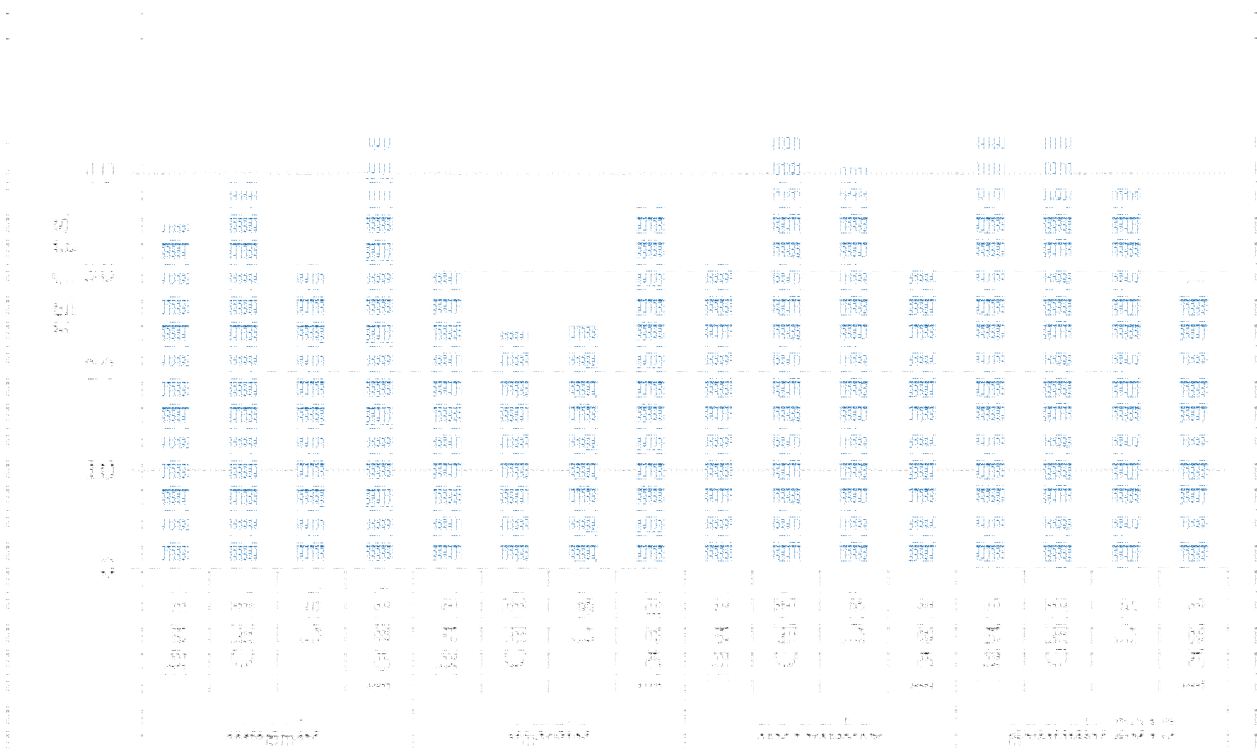


Fig. 2.3. PCB totali nello zooplancton delle stazioni del Lago Maggiore nel 2012/13. Dati espressi in ng g^{-1} di peso secco.

I valori medi dei PCB misurati nell'arco dell'anno in tutte le stazioni sono confrontabili (Fig. 2.4).

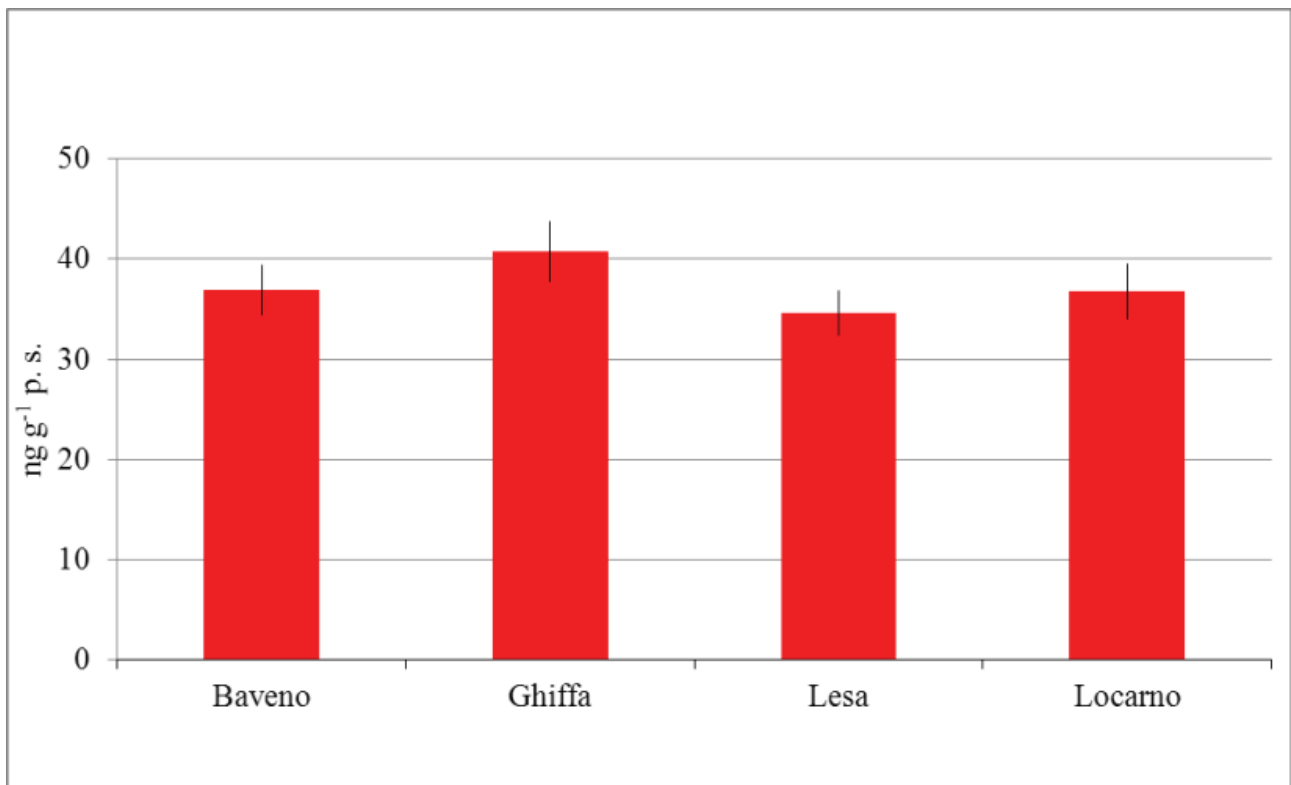


Fig. 2.4. Concentrazioni medie annuali di PCB nelle diverse stazioni. Dati espressi in ng g^{-1} di peso secco.

Il profilo dei congeneri (Figg. 2.5; 2.6; 2.7; 2.8) evidenzia in tutte le stazioni e in tutti i periodi di campionamento la prevalenza di PCB 138 e di PCB 153. I profili dei PCB sono simili nel tempo in ciascuna stazione; il profilo delle concentrazioni medie nel corso dell'anno dei singoli congeneri è simile anche tra le diverse stazioni di campionamento (Fig. 2.9).

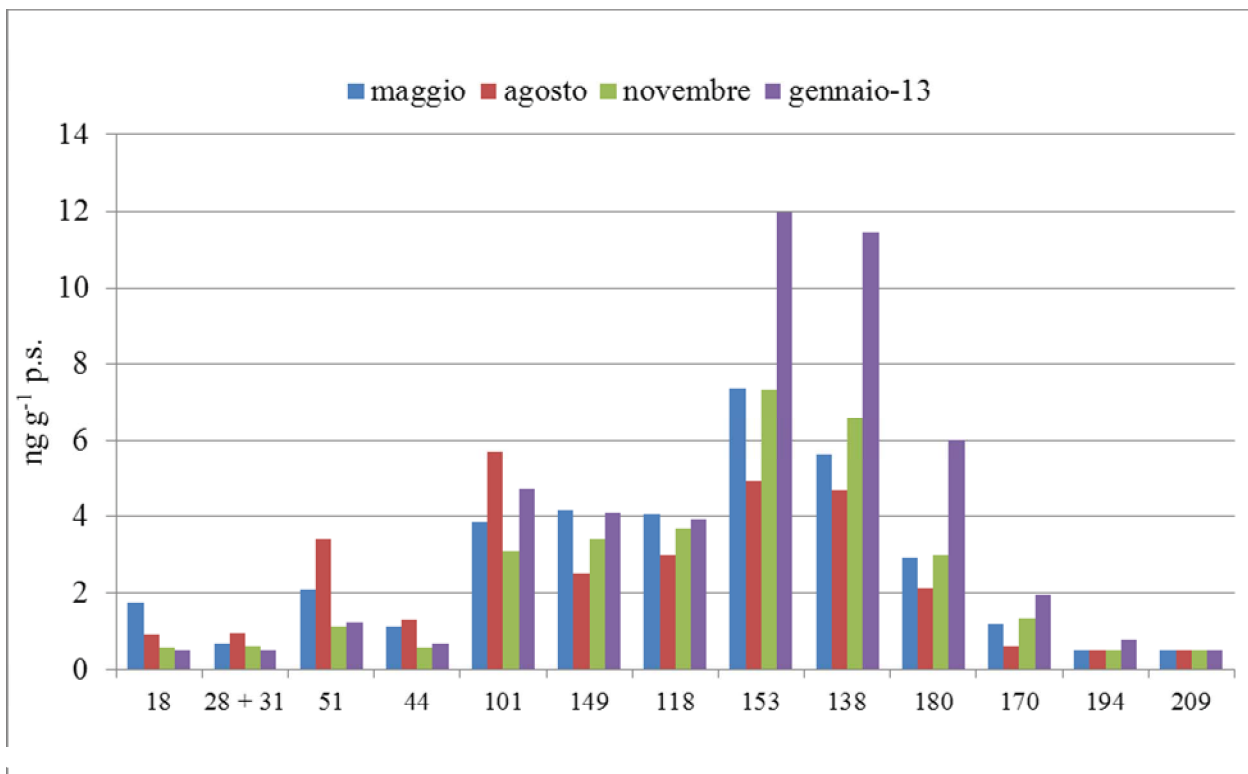


Fig. 2.5. Singoli congeneri di PCB nello zooplancton campionato a Baveno nelle diverse stagioni. Dati espressi in ng g^{-1} di peso secco.

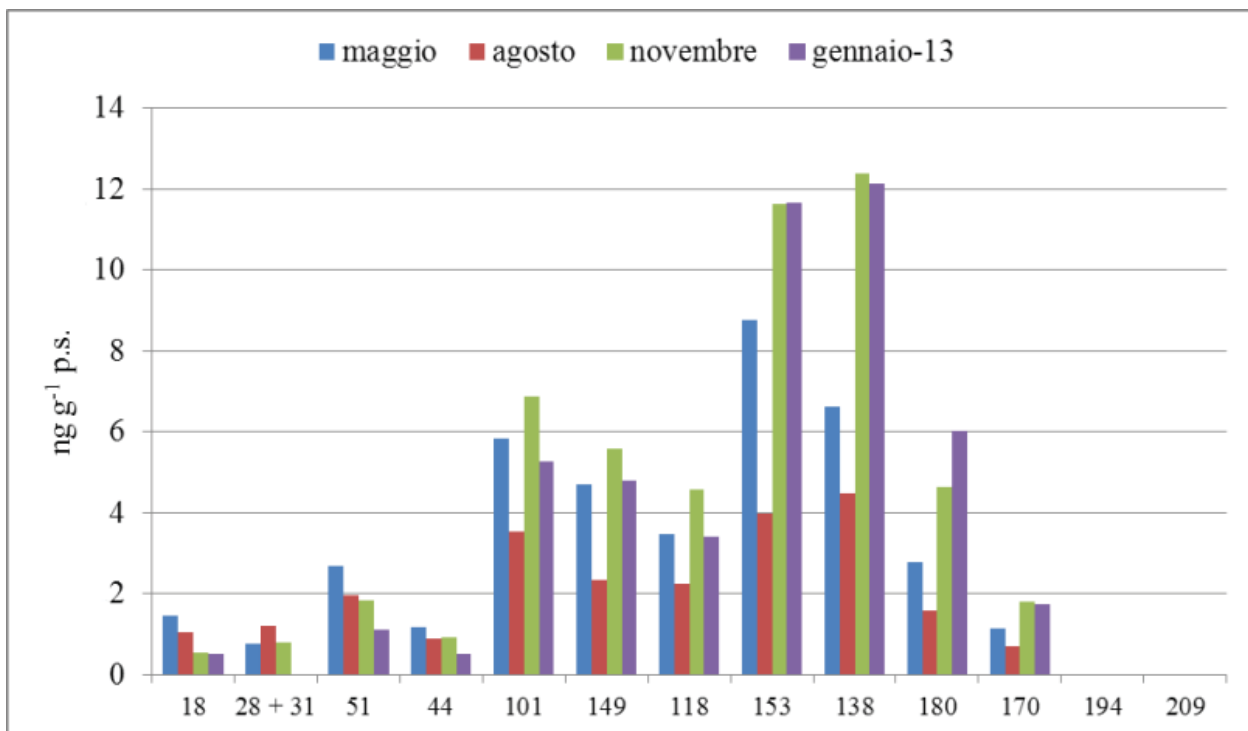


Fig. 2.6. Singoli congeneri di PCB nello zooplancton campionato a Ghiffa nelle diverse stagioni. Dati espressi in ng g^{-1} di peso secco.

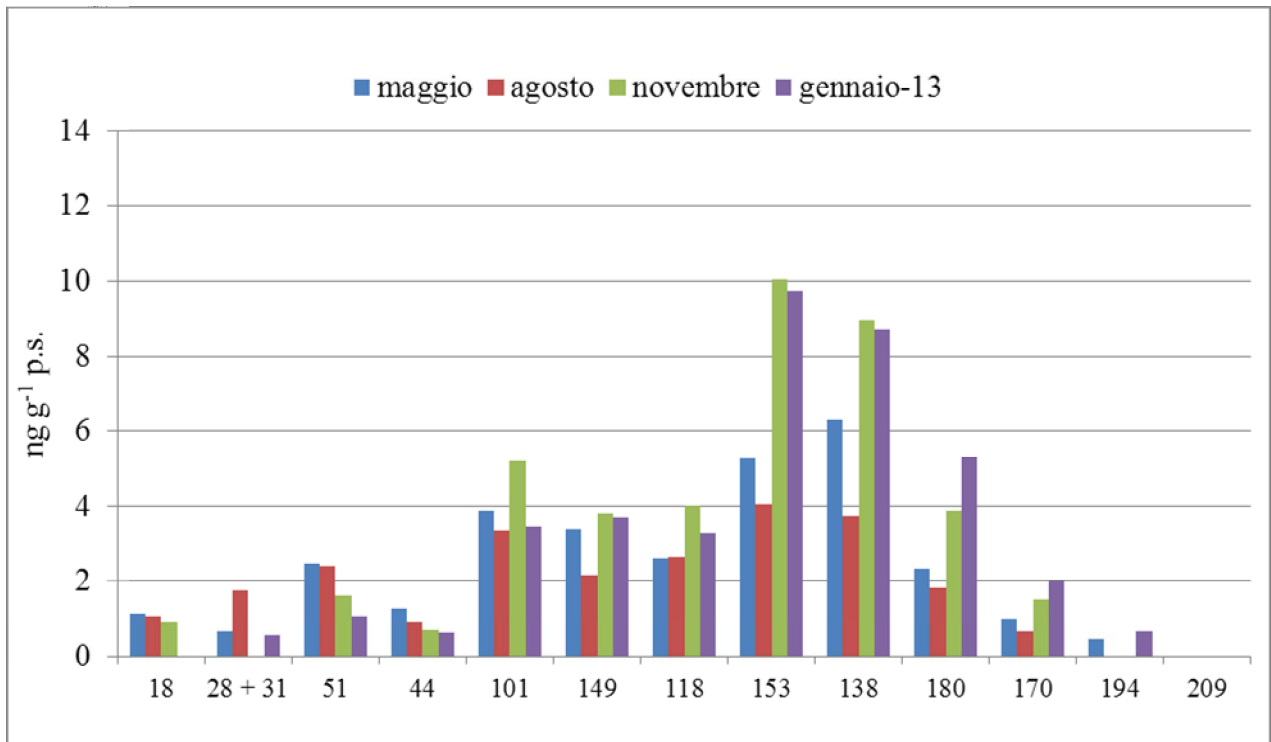


Fig.2.7. Singoli congeneri di PCB nello zooplancton campionato a Lesa nelle diverse stagioni. Dati espressi in ng g^{-1} di peso secco.

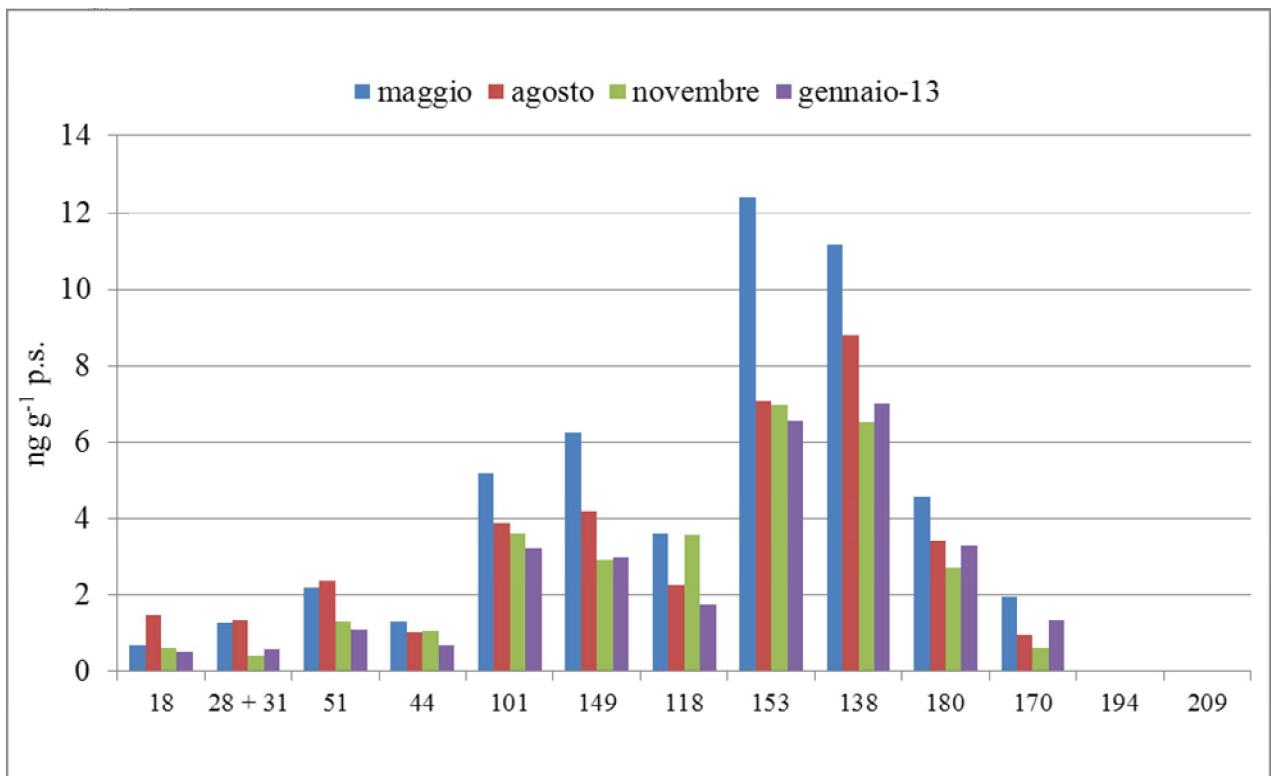


Fig. 2.8. Singoli congeneri di PCB nello zooplancton campionato a Locarno nelle diverse stagioni. Dati espressi in ng g^{-1} di peso secco.

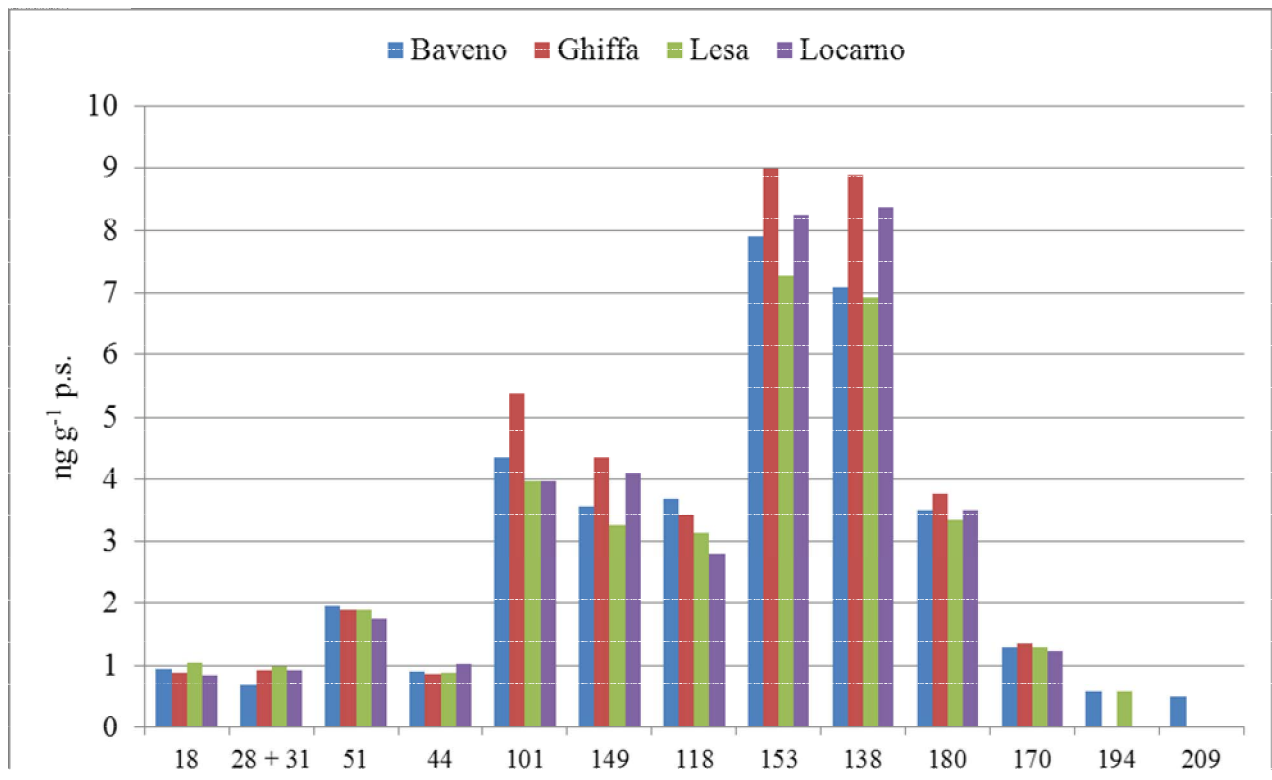


Fig. 2.9. Concentrazione media dei singoli congeneri di PCB nello zooplancton nelle diverse stazioni. Dati espressi in ng g^{-1} di peso secco.

Anche i dati relativi all'analisi del mesozooplancton hanno messo in luce una costante diversità della stazione di Locarno rispetto alle altre stazioni, sia nella biomassa totale (Fig. 2.10) sia nel contributo dei vari taxa (Fig. 2.11), probabilmente perché molto influenzata dall'immissione delle acque del Ticino. Infatti, la biomassa zooplanctonica rilevata nella stazione di Locarno si è attestata intorno a valori inferiori alla metà di quelli registrati nelle altre stazioni, tranne che nel mese di novembre nel quale i valori erano del tutto comparabili. Tuttavia l'analisi del contributo relativo dei vari taxa alla biomassa ha posto in luce come anche nel mese di Novembre questa stazione si differenzi dalle altre a causa di una preponderanza di *Daphnia*.

Nella figura 2.10 appare evidente il picco di biomassa registrato nel mese di maggio, con valori più alti di circa il 30% nella stazione di Ghiffa, dovuto alla coincidenza della data di campionamento con il picco di densità di *Daphnia*. Durante le altre stagioni i valori di biomassa si sono mantenuti sempre inferiori o uguali a $0,03 \text{ g m}^{-3}$.

I dati relativi al contributo dei diversi taxa alla biomassa totale dello zooplancton di rete nel 2012 (Fig. 2.11) hanno messo in luce una prevalenza durante tutto l'anno dei consumatori primari rispetto ai secondari con valori compresi tra il 60 e il 95% (indicati in figura nei diversi toni del verde). Appare evidente tra i consumatori primari la netta predominanza di *Daphnia* ad eccezione del mese di novembre nel quale *Bosmina* acquista un'importanza maggiore o comunque paritaria. Tra i filtratori, *Diaphanosoma* è risultata la specie meno rappresentata, solo ad agosto nella stazione di Locarno, ha raggiunto una biomassa paragonabile a quella dei consumatori secondari (13%).

La biomassa dei consumatori secondari (Fig. 2.10) si è mantenuta pressoché costante in tutti i periodi di campionamento con valori compresi tra 0.001 e 0.008 g m^{-3} . Tra questi ultimi i ciclopidi costituiscono la frazione maggiore, mentre dei due grandi predatori *Leptodora* e *Bythotrephes*, solo per quest'ultimo e in un'unica data sono stati registrati valori paragonabili a quelli dei ciclopidi.

Il confronto dei dati degli inquinanti delle campagne 2011 e 2012 mostra una chiara diminuzione registrata nel 2012 in accordo con la struttura del popolamento zooplanctonico. Come è già stato suggerito negli anni precedenti, i consumatori secondari potrebbero avere un peso

maggiore nel trasferimento di alcuni microinquinanti organici, pertanto la predominanza dei “particle feeders” in tutte le stagioni associato alla diminuzione della concentrazione di inquinanti sembrerebbe confermare questa ipotesi.

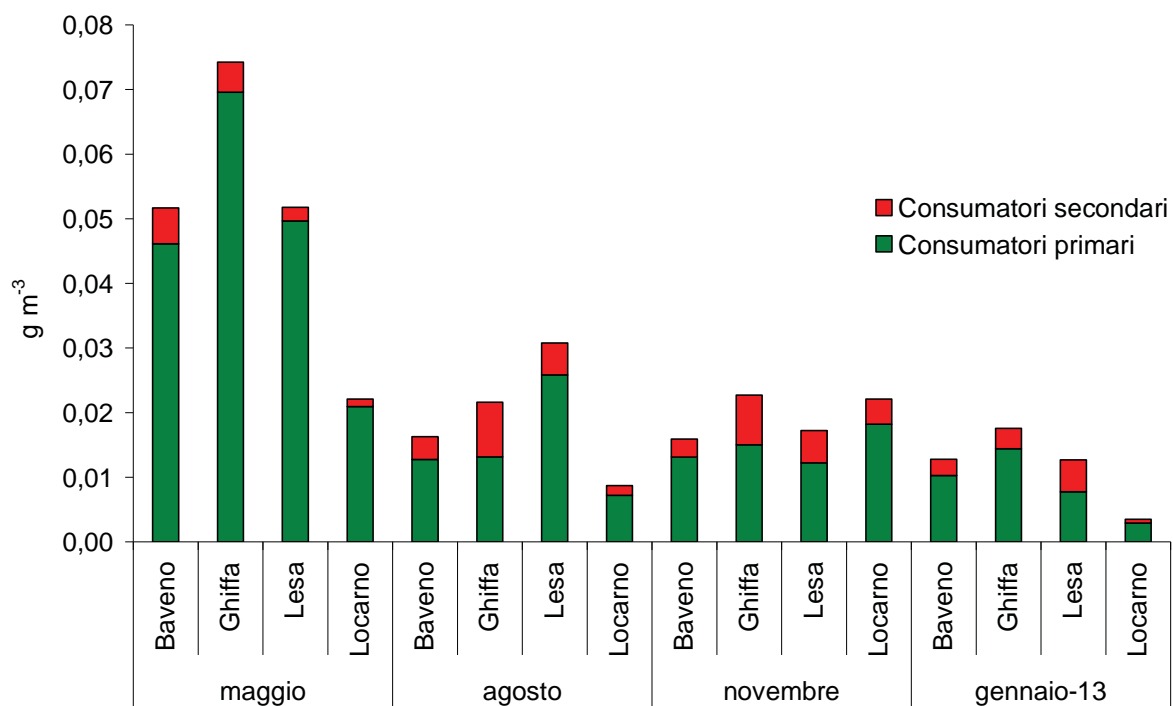


Fig. 2.10. Biomassa dei consumatori primari e secondari del mesozooplancton (>450µm) del Lago Maggiore nelle diverse stagioni.

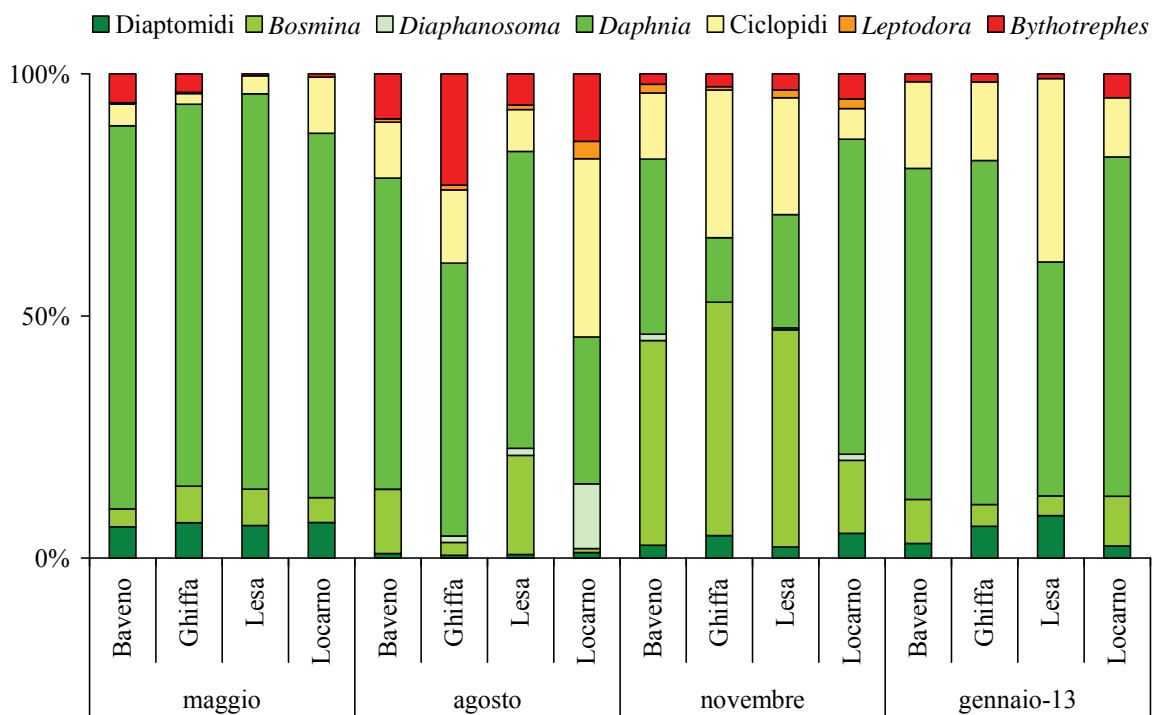


Fig. 2.11. Contributo relativo dei diversi taxa di consumatori primari e secondari alla biomassa totale del mesozooplancton (>450 µm) del Lago Maggiore nelle diverse stagioni.