

RIASSUNTO

Aldo Marchetto, CNR-ISE, Verbania Pallanza

Come già ricordato nei precedenti rapporti, il programma di indagini 2013-2015 sulle sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore presenta due aspetti complementari. Da una parte, esso contiene un aggiornamento delle serie storiche e delle conoscenze acquisite in passato su alcuni parametri di valutazione, come l'analisi quali-quantitativa di sostanze pericolose e di elementi in traccia nei pesci e lo studio del percorso di queste sostanze lungo la rete trofica, attraverso lo zooplankton, e della loro presenza nei molluschi filtratori, tipici organismi litorali. Dall'altra parte, il programma 2013-2015 contiene alcuni elementi di novità, come lo studio della dinamica di sostanze pericolose e degli elementi in traccia nell'ecosistema fluviale del Fiume Toce nel suo tratto terminale e un approfondimento della presenza di DDT e metaboliti, mercurio, rame ed arsenico in diversi comparti dell'ecosistema (sedimenti, acqua interstiziale, organismi macrobentonici indigeni).

Per comprendere l'origine dei microinquinanti organici e dei metalli in traccia presenti nel Lago Maggiore, sono state svolte analisi dei sedimenti in una selezione di **tributari** e nel Ticino Emissario. Il Ticino Immissario non è stato incluso, in quanto nello scorso quinquennio ha mostrato un livello di contaminazione molto ridotto.

I DDT sono stati misurati solo nel Toce e nel Ticino Emissario, e hanno mostrato valori meno variabili, superiori a quelli del 2014, ma in linea con quelli misurati nel 2011-2013, con una prevalenza del p,p'-DDT ad aprile (e a luglio nel Toce) e del p,p'-DDE a luglio nel Ticino e a ottobre in entrambi i fiumi. La presenza del composto parentale nel campione di aprile indica la presenza di nuovi apporti di DDT dai siti contaminati.

Per quanto riguarda gli IPA, il fiume più contaminato risulta essere il Tresa, con un aumento della concentrazione nel campione di luglio di diversi ordini di grandezza rispetto ai campioni precedenti, evento mai registrato prima in alcun emissario. Valori molto elevati sono stati registrati anche nel Ticino emissario ad ottobre, con valori simili a quelli misurati ad aprile 2014.

Nel caso dei PCB e dei PBDE le misure del 2015 confermano sostanzialmente quelle degli anni precedenti, con concentrazioni più elevate nei fiumi Boesio e Bardello che indicano chiaramente la presenza di sorgenti locali di contaminazione. Come negli anni precedenti, Boesio e Bardello sono caratterizzati da una prevalente contaminazione da BDE-209, il composto decabromurato principale componente della miscela tecnica Deca-BDE, la sola miscela commerciale ancora in uso in Europa anche se con limitazioni di impiego.

Come per il quinquennio precedente, il fiume Ticino emissario supera la soglia di 0,1 del Q-PEC (Q-PEC di 0,19) soprattutto a causa degli elevati valori degli IPA nel campionamento di ottobre 2015. Le concentrazioni riscontrate nel Fiume Ticino emissario nell'anno 2015 potrebbero quindi avere effetti tossici e influire negativamente sulla fauna macrobentonica residenziale. Nel caso del Fiume Tresa, un Q-PEC di 2,32 indica un'elevata probabilità di effetti tossici sui macroinvertebrati bentonici.

Per quanto riguarda i metalli in traccia, si confermano le evidenze degli anni precedenti di indagine. In particolare, Cu e Hg mostrano le concentrazioni più elevate nel Ticino emissario, per effetto del trasporto dei sedimenti fini verso la chiusura del bacino. Per quanto riguarda l'arsenico, invece, si confermano i valori elevati nel Tresa, che sono però legati alla presenza di rocce ricche di questo elemento nel bacino. Tutti i valori sono in linea con quelli registrati nel precedente anno di attività, con l'eccezione del mercurio nel Boesio a marzo 2015 e nel Tresa a luglio ed ottobre 2015. Quest'ultimo valore può probabilmente essere messo in relazione con l'aumento di IPA nel Tresa e nel Lago Maggiore.

Il quadro sopra delineato viene confermato dalle analisi del **mollusco filtratore** *Dreissena polymorpha*, un tipico organismo filtratore litorale in grado di bioaccumulare rapidamente i contaminanti lipofili contenuti nella matrice acquosa.

La tendenza alla diminuzione delle concentrazioni di DDx totali nei tessuti del mollusco registrata nello scorso quinquennio si interrompe già nel 2013 da un evidente aumento delle concentrazioni in tutte le stazioni, confermato anche nel 2015. Le stazioni del Bacino di Pallanza mostrano come di consueto i valori più elevati, e quelle della parte settentrionale del lago valori più modesti. I valori misurati nel 2015 sono ancora inferiori a quelli misurati a cavallo del secolo e nel 2009, ma almeno nella stazione di Baveno sono stati rilevati valori paragonabili a quelli misurati nel 2008.

Nel 2015 i rapporti isomerici indicano una prevalenza dei metaboliti del DDT rispetto al composto parentale nel Bacino di Pallanza, mentre nel 2014 erano state rilevate elevate percentuali di p,p'-DDT che avevano fatto ipotizzare un rilascio recente di DDT.

Per quanto riguarda gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA), le concentrazioni misurate nel 2015 sono state molto elevate in tutto il lago e decisamente superiori a quelle misurate in precedenza, confermando un aumento già notato nel 2014 nella stazione di Luino. Anche nel caso dei PCB, la concentrazione totale è ancora aumentata rispetto ai valori del 2013 e del 2014 in tutte le stazioni. Si deve tener conto il campionamento dei molluschi è avvenuto nel mese di maggio e quindi i campioni del 2015 possono aver risentito degli effetti delle piene del novembre 2014.

Per quanto riguarda i polibromodifenileteri (PBDE), anche nel 2015 è stato possibile analizzare anche il PBDE 209, congenere presente nella miscela Deca-PBDE vietata solo recentemente, che ha confermato di essere quello maggiormente presente nel Verbano. Questo congenere presenta valori molto più elevati a Laveno e soprattutto a Ranco, le stazioni maggiormente influenzate dagli immissari Bardello e Boesio dove questo composto è maggiormente presente.

L'analisi delle sostanze pericolose nello **zooplancton**, in corso dal 2009, è proseguito anche in questo programma triennale. Lo zooplancton, cioè l'insieme di organismi animali flottanti nella massa d'acqua, rappresenta un punto cruciale nella rete trofica che trasferisce materia, energia e contaminanti dall'acqua e dai produttori primari (principalmente alghe microscopiche) verso la fauna ittica.

Anche nel 2015 lo zooplancton è stato campionato, come da programma, nella sola stazione di Ghiffa, nel punto di massima profondità del lago, privilegiando lo studio della contaminazione di diverse frazioni dimensionali per una maggiore comprensione della dinamica stagionale degli inquinanti veicolati dalle diverse componenti zooplanctoniche di rete nella zona pelagica. Nel quinquennio precedente la stazione di Ghiffa era risultata rappresentativa della zona centro-settentrionale del lago, mettendo in luce una modesta variabilità spaziale delle concentrazioni degli inquinanti organici nello zooplancton.

Nel corso del 2015, la successione stagionale dello zooplancton è risultata differente da quella del 2013, e più simile a quella del 2014 e degli anni precedenti, con un picco primaverile di densità, formato prevalentemente da zooplanctonti consumatori primari (erbivori), mentre i più grandi consumatori secondari (predatori) hanno presentato la loro densità massima in agosto come di consueto.

Come già nel 2013 e nel 2014, la concentrazione degli isomeri e metaboliti del DDT (DDx), e in particolare del p,p'-DDE, in regolare diminuzione nel quinquennio scorso, è risalita in modo evidente raggiungendo i valori massimi nei campioni prelevati a novembre 2015 e gennaio 2016. L'aumento delle concentrazioni negli ultimi tre anni rispetto al quinquennio precedente ha riguardato anche i policlorobifenili (PCB) ed è probabilmente da mettere in relazione con le intense piogge registrate nel 2013 e 2014.

L'aumento delle concentrazioni dei DDx totali, evidenziato sia nello zooplancton che nei molluschi filtratori, è solo parzialmente evidente anche in una parte delle analisi della

fauna ittica. Nel corso del 2015, i limiti di buona qualità ecologica ai sensi del Decreto Legislativo 172/2015 che recepisce la Direttiva Europea 2013/39 sono stati superati due volte negli agoni grandi e una volta negli agoni piccoli. Un leggero superamento nei coregoni piccoli non è considerato significativo sulla base dell'incertezza analitica. Questi elevati valori non implicano però il superamento del limite previsto dalla normativa italiana per il consumo umano, perchè in questo caso occorre considerare la variabilità ritenuta accettabile secondo le linee guida dettate dalla Direzione Generale per la Protezione della Salute e dei Consumatori della Commissione Europea (SANCO) per i dati di concentrazione di pesticidi negli alimenti, e di conseguenza i valori misurati rientrano nel limite tollerato.

Le concentrazioni di DDX nel corso del 2015, come negli anni precedenti, sono risultate in media maggiori nei tessuti degli agoni (86 e 77 ng g⁻¹ p.f. negli agoni grandi e piccoli rispettivamente), seguiti dai coregoni (29 e 32 ng g⁻¹ p.f. nei coregoni grandi e piccoli rispettivamente) e infine dai gardon (13 ng g⁻¹ p.f.).

Nel caso dei PCB, invece, si è avuto un deciso aumento dal 2014 al 2015. Come negli anni precedenti, l'agone risulta il pesce più contaminato anche dai PCB con concentrazioni medie di PCB totali pari a 52,4 ng g⁻¹ p.f. e 50,1 ng g⁻¹ p.f. rispettivamente per gli agoni grandi e gli agoni piccoli, mentre dai campioni di coregone grande e coregone piccolo si sono ottenute concentrazioni medie rispettivamente pari a 21,8 ng g⁻¹ p.f. e 18,1 ng g⁻¹ p.f. Anche nel 2015, il valore limite di 125 ng g⁻¹ p.f. fissato dal Regolamento UE 1259/2011 per la somma dei 6 PCB-i per il muscolo di specie ittiche selvatiche d'acqua dolce non è mai stato superato.

Nel caso dei PBDE, le concentrazioni medie totali nel 2015 sono risultate molto simili a quelle del 2014: l'agone risulta sempre la specie più contaminata. In media si sono misurate concentrazioni di PBDE totali pari a 7,0 e 5,1 ng g⁻¹ p.f. rispettivamente per gli agoni grandi e gli agoni piccoli, mentre le concentrazioni medie per i coregoni sono risultate pari a 2,1 e 2,4 ng g⁻¹ p.f. rispettivamente per gli individui adulti e giovani. I congeneri da tri- ad esabromurati sono i composti prevalentemente presenti. Anche nel 2015, in tutti i campioni di fauna ittica prelevata nel Lago Maggiore è stato superato lo standard di qualità ambientale del biota indicato dalla Direttiva 2013/39/UE e pari a 8,5 pg g⁻¹ p.f.

Nel 2015 è proseguita l'indagine volta alla determinazione della contaminazione da PCB *dioxin like* (PCB-dl) su agoni e coregoni del Lago Maggiore appartenenti alle due classi di età. L'attuale normativa (Direttiva 2013/39/UE) pone a 6,5 pg TEQ g⁻¹ p.f. il valore limite per lo standard di qualità ambientale del biota. Sulla base delle analisi dei PCB-dl, nel 2015 il valore soglia di 6,5 pg TEQ g⁻¹ p.f. non è mai stato superato. Tuttavia, questo valore limite dovrebbe comprendere la somma dei PCB-dl più le diossine e i furani, quindi alla concentrazione dei PCB-dl andrebbe aggiunto il valore di diossine e furani che potrebbe eventualmente portare ad un superamento della soglia.

Infine, sia per le misure del 2015 che per l'intera serie di dati dal 2010 al 2015 è risultata una correlazione statisticamente significativa tra le concentrazioni di PCB-dl e di PCB indicatori.

L'analisi del mercurio totale nei pesci nel 2015 ha evidenziato valori simili a quelli del 2014, con valori autunnali e invernali negli agoni di taglia grande superiori a 0,2 mg Hg kg⁻¹ p.f., e valori decisamente più bassi per il coregone e il gardon. Tutti i valori misurati superano lo standard di qualità per il mercurio sul biota previsto dalla Direttiva 2013/39/UE in Europa e dal D.M. 260/2010 in Italia. Va tuttavia considerato che tale soglia è superata per i pesci di molti ecosistemi acquatici italiani ed europei, anche non direttamente influenzati da sorgenti puntuali di contaminazione. Dal punto di vista sanitario, le concentrazioni di mercurio nella fauna ittica risultano sempre al di sotto dei limiti di legge per i prodotti destinati al consumo umano.

La comprensione della dinamica dei microinquinanti nel Lago Maggiore richiede necessariamente una valutazione delle sorgenti, principalmente localizzabili nei principali

immissari, *in primis* il **Fiume Toce**. Perciò nel programma di indagini 2013-2015 sulle sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore è stata inserita un'indagine di approfondimento sul tratto terminale di questo fiume, che comprendeva tre linee complementari: la valutazione della contaminazione dei sedimenti a monte e a valle del sito industriale di Pieve Vergonte, la valutazione della biodisponibilità dei contaminanti mediante l'uso di campionatori passivi e mediante campionamento e analisi del bioaccumulo negli organismi bentonici nativi e, infine, la valutazione della struttura delle comunità macrobentoniche in relazione alla presenza dei fattori inquinanti. Nel 2015 questa attività è stata completata con i test di tossicità e di bioaccumulo di DDT e mercurio con *Chironomus riparius*.

Per i test di bioaccumulo e di tossicità sono state scelte sei stazioni di campionamento del sedimento lungo l'asta del Fiume Toce, due a monte del sito industriale di Pieve Vergonte, sorgente della contaminazione, e quattro a valle e una nel Lago Maggiore direttamente interessata dalla deposizione dei sedimenti del Toce. La stazione denominata "Domo" e immediatamente a valle di Domodossola può essere considerata un sito di controllo. I campioni di sedimento sono stati utilizzati per l'allestimento del test di tossicità cronico a 28 giorni con *Chironomus riparius*, un dittero rappresentativo della fauna macrobentonica. Il test ha mostrato che la qualità del sedimento dei siti a valle del sito di Pieve Vergonte non incide sullo sfarfallamento degli organismi e, dunque, sulla sopravvivenza, mentre il tasso di sviluppo degli organismi esposti ai sedimenti contaminati a valle del sito di Pieve Vergonte è significativamente inferiore rispetto a quello dei siti a monte. Il tasso di sviluppo è significativamente inferiore anche per Prata, situata circa 3 km a monte dell'industria.

La lunghezza delle esuvie pupali è risultata significativamente maggiore a Domo rispetto a tutte le stazioni a valle per le esuvie femminili, ma non per quelle maschili. Una differenza significativa tra la stazione di Domo e tutte le stazioni a valle è risultata evidente anche per il numero di uova per cordone, ma non per la percentuale di schiusa.

La concentrazione di DDT e mercurio è risultata crescente da monte a valle sia nei sedimenti che nei chironomidi e, salvo in un caso, le concentrazioni negli organismi sono risultate maggiori di quelle del sedimento. Questi test hanno permesso di calcolare il *Biota-Sediment Accumulation Factor* (BSAF), ossia il rapporto tra la concentrazione negli organismi normalizzata su base lipidica e quella nei sedimenti normalizzata sul contenuto di carbonio organico, utile per valutare il fattore di bioaccumulo da parte chironomidi dai sedimenti, che nel Toce è risultato compreso tra 0,5 e 6,6. La biodisponibilità del p,p'-DDD, è risultata maggiore quando le concentrazioni nei sedimenti sono inferiori, mentre decresce all'aumentare delle concentrazioni nel sedimento anche in relazione al fatto che alcune stazioni, sono caratterizzate da un elevato valore di carbonio organico che intrappola i composti organici.

Per quanto riguarda il mercurio, il BSAF è risultato compreso tra 1,5 e 9,8, confermando l'elevata biodisponibilità nei sedimenti del Fiume Toce. I valori mostrano un trend decrescente verso valle, indicando una maggiore biodisponibilità nei sedimenti dei siti più a monte.