

2. CONTAMINANTI NELLO ZOOPLANCTON

Roberta Bettinetti, Emanuela Boggio, Silvia Quadroni, Università degli Studi dell'Insubria; Marina Manca, Roberta Piscia, CNR-ISE Verbania;

I campionamenti dello zooplancton sono stati eseguiti in maggio, agosto, novembre 2013 e gennaio 2014 nelle stazioni di Ghiffa a cui corrisponde la massima profondità del lago. Dal punto di vista della contaminazione da DDT e PCB, la stazione di Ghiffa negli anni precedenti è risultata essere rappresentativa della zona centro-settentrionale del bacino.

Ad ogni campionamento sono stati raccolti due campioni con retini da zooplancton a bocca larga (diametro pari a 58 cm) armati rispettivamente con rete in nylon da 450 μm di luce e da 850 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 e i due metaboliti p,p'-DDE e p,p'-DDD e i rispettivi isomeri o,p' e 14 congeneri di policlorodifenili (PCB). Come per l'anno precedente, gli esaclorocicloesani e l'esaclorobenzene non sono stati analizzati poiché le indagini precedenti al 2011 avevano evidenziato livelli sempre vicini al limite di rilevabilità dello strumento.

Per tutti i composti il limite di rilevabilità analitica è pari a 0,1 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 utilizzando una miscela di acetone-n-esano (1:1 v/v) in un ditale di microfibra di vetro (19x9x90 mm, Whatman, England). L'estratto concentrato di ciascun campione è stato purificato ed analizzato in GC con ECD utilizzando per la quantificazione uno standard esterno preparato a partire dai singoli composti in isoottano.

La misura della frazione lipidica è stata effettuata mediante determinazione gravimetrica sul campione estratto, essiccato sotto flusso di azoto e portato a peso costante. Le percentuali lipidiche dello zooplancton delle due frazioni dimensionali nelle diverse stagioni sono riportate nella tabella 2.1.

Tab. 2.1. Percentuale lipidica delle due frazioni dimensionali dello zooplancton campionato a Ghiffa per i quattro campionamenti stagionali, espressa sul peso secco.

	2013			2014
	maggio	agosto	novembre	gennaio
fraz. \geq 450 μm	13,3	11,9	11,0	11,2
fraz. \geq 850 μm	12,3	8,0	7,4	8,1

I risultati relativi alla concentrazione di DDT totali (somma dei p,p' e degli o,p') nelle diverse due frazioni dimensionali dello zooplancton sono riportati nella figura 2.1 e nella figura 2.2.

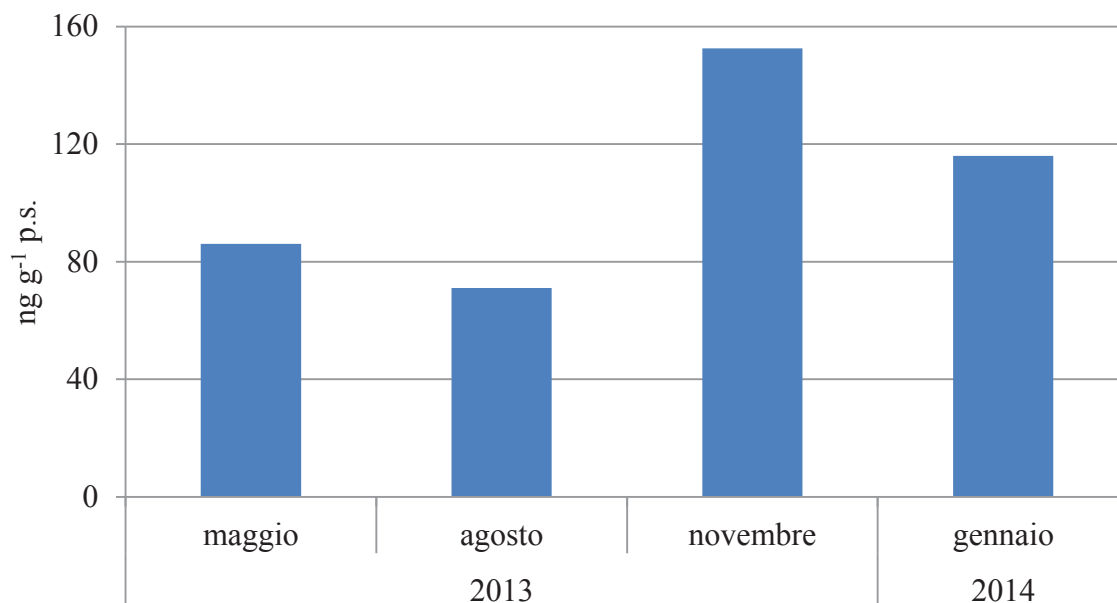


Fig. 2.1. DDT totali nello zooplancton, frazione $\geq 450 \mu\text{m}$. Dati espressi in ng g^{-1} di peso secco.

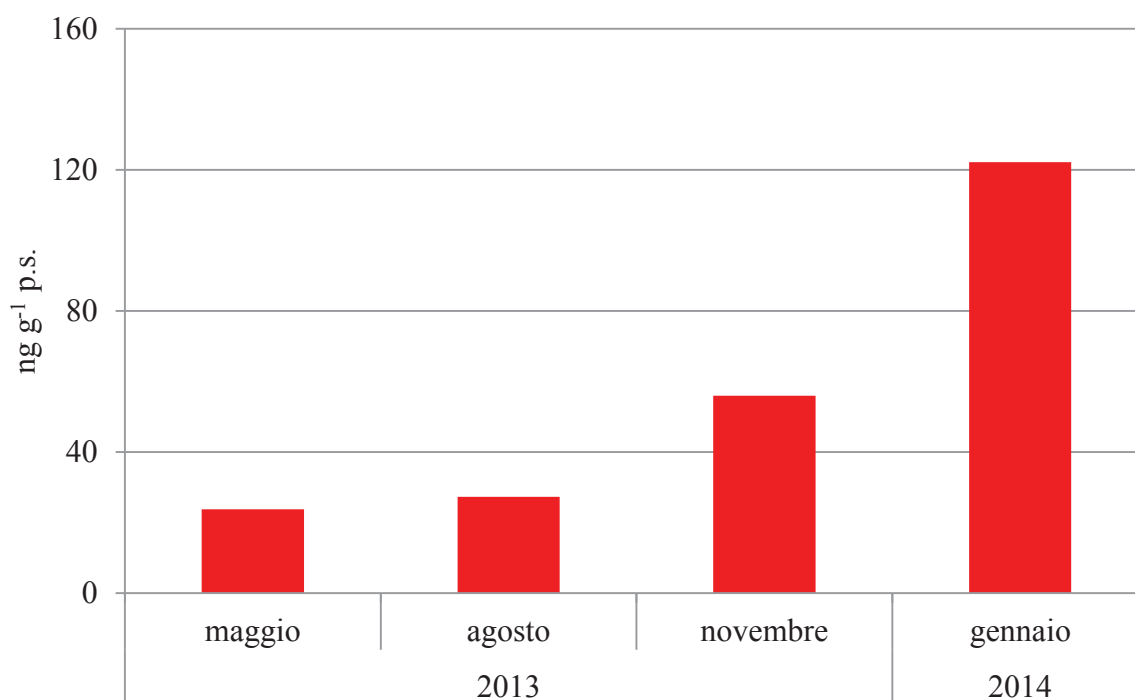


Fig. 2.2. DDT totali nello zooplancton, frazione $\geq 850 \mu\text{m}$. Dati espressi in ng g^{-1} di peso secco.

Nella frazione $\geq 450 \mu\text{m}$ la concentrazione massima è stata misurata a novembre 2013, mentre nella frazione $\geq 850 \mu\text{m}$ è stata registrata a gennaio 2014. La concentrazione massima raggiunta nella frazione $\geq 450 \mu\text{m}$ è comunque superiore a quella della frazione $\geq 850 \mu\text{m}$ che è risultata maggiormente contaminata anche su base annuale. La concentrazione minima è stata misurata nella frazione $\geq 850 \mu\text{m}$ a maggio, seguita da quella di agosto nella stessa frazione dimensionale di zooplancton.

I risultati relativi alla determinazione del o,p'DDD, p,p'DDD, o,p'DDE, p,p'DDE, o,p'DDT e p,p'DDT riferiti al peso secco dei campioni sono riportati nella figura 2.3 e nella figura 2.4, rispettivamente per la frazione dimensionale $\geq 450 \mu\text{m}$ e per quella $\geq 850 \mu\text{m}$.

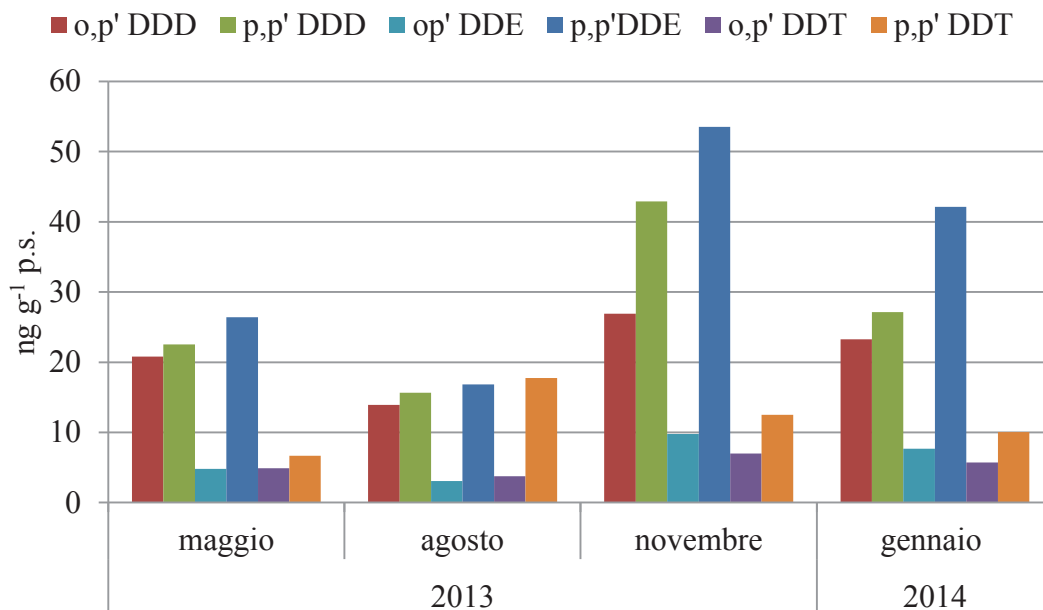


Fig. 2.3. p,p'-DDT, suoi metaboliti e isomeri nello zooplancton (frazione $\geq 450 \mu\text{m}$) nella stazione di Ghiffa nel 2013/14. I dati sono espressi in ng g^{-1} di peso secco.

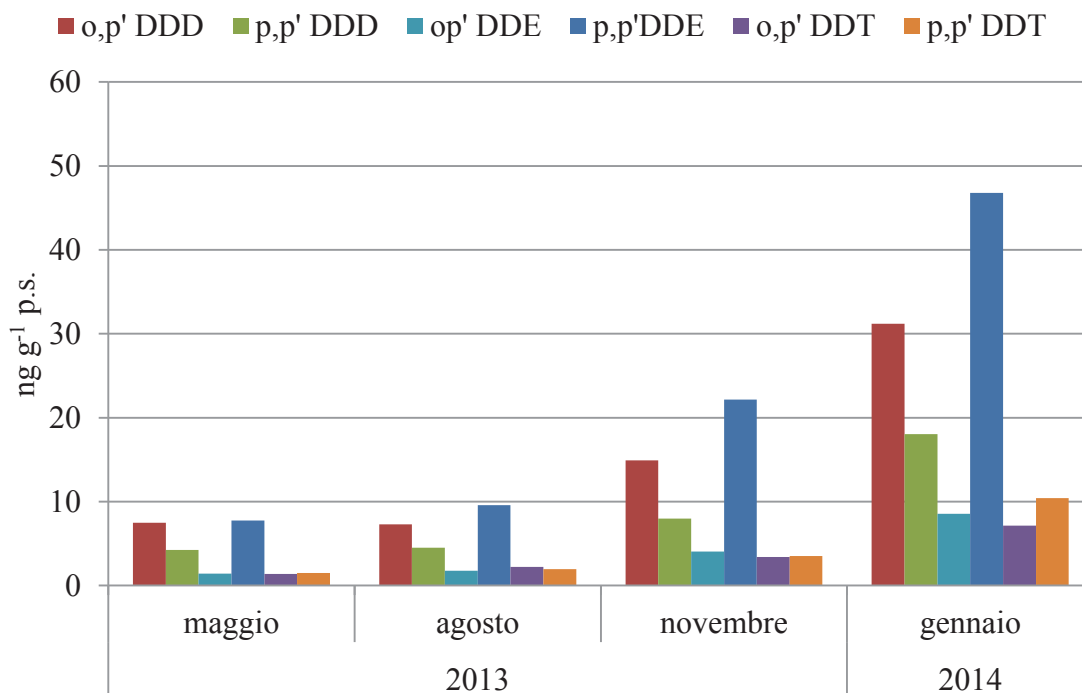


Fig. 2.4. pp'-DDT, suoi metaboliti e isomeri nello zooplancton (frazione $\geq 850 \mu\text{m}$) nella stazione di Ghiffa nel 2013/14. I dati sono espressi in ng g^{-1} di peso secco.

Tra i metaboliti del p,p'-DDT, il p,p'-DDE risulta essere quello prevalente ad eccezione di agosto 2013 per la frazione $\geq 450 \mu\text{m}$, in cui la concentrazione è di poco inferiore al composto parentale p,p'DDT. Considerando solo gli isomeri, quello prevalente è l'o,p'-DDD in entrambe le frazioni di zooplancton. Tra tutti i composti analizzati si riscontra la netta

prevalenza di p,p'-DDE in novembre 2013 e gennaio 2014. Negli altri due mesi di campionamento (maggio e agosto 2013) le concentrazioni di p,p'-DDE risultano simili a quelle di o,p'-DDD e p,p'-DDD. Le concentrazioni degli isomeri o,p' misurati permangono ancora non trascurabili (soprattutto l'o,p'-DDD) e confermano l'origine industriale della contaminazione dal momento che la produzione di p,p'-DDT prevede la formazione dell'isomero o,p'-DDT (in misura del 15-25%), che può essere convertito nel suolo e nei sedimenti nei metaboliti o,p'-DDD e o,p'-DDE.

Nel caso dei PCB totali (Fig. 2.5 e Fig. 2.6) il valore massimo di contaminazione nello zooplancton è stato raggiunto in gennaio 2014 nella frazione dimensionale $\geq 850 \mu\text{m}$ (Fig. 2.6). In media lo zooplancton di questa frazione è generalmente risultato più contaminato di quello della frazione $\geq 450 \mu\text{m}$, ad eccezione di maggio 2013.

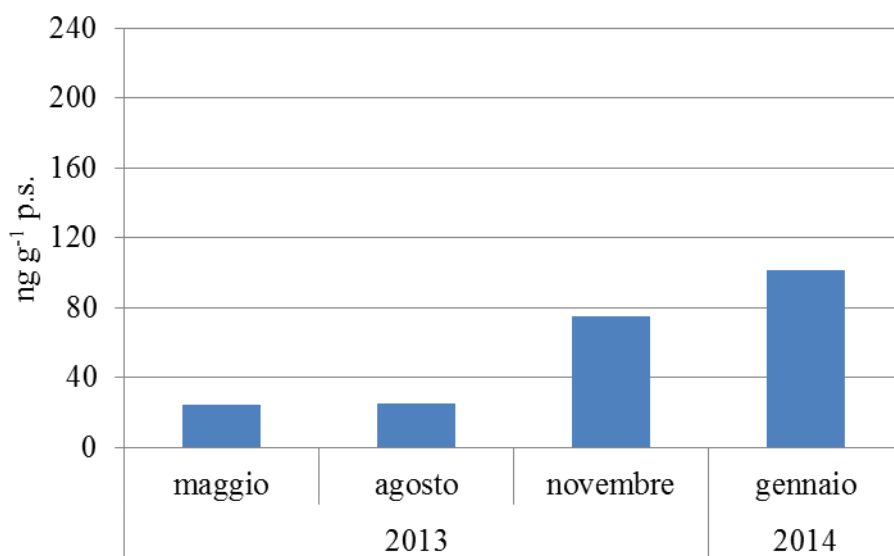


Fig. 2.5. PCB totali nella frazione di zooplancton $\geq 450 \mu\text{m}$ nel 2013/14. Dati espressi in ng g^{-1} di peso secco.

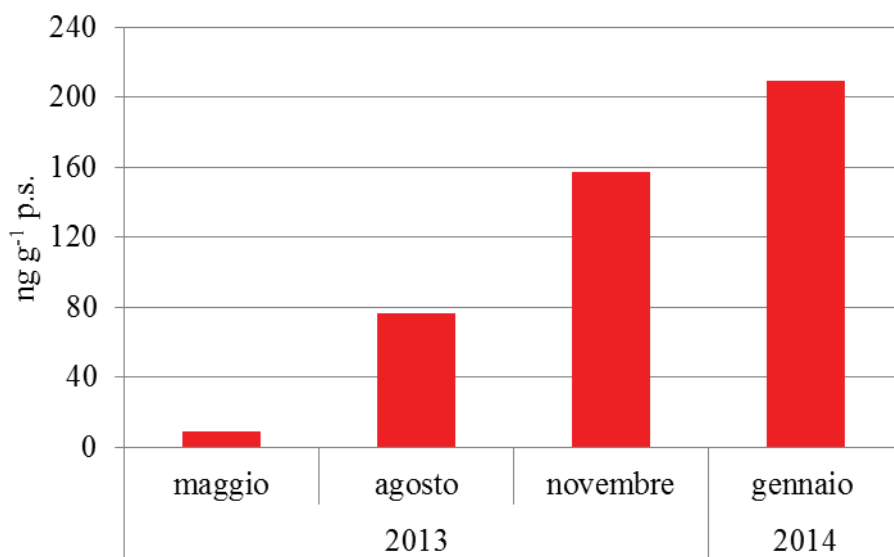


Fig. 2.6. PCB totali nella frazione di zooplancton $\geq 850 \mu\text{m}$ nel 2013/14. Dati espressi in ng g^{-1} di peso secco.

I profili dei congeneri (Fig. 2.7 e Fig. 2.8) sono simili nel tempo e si evidenzia in tutti i periodi di campionamento la prevalenza di PCB 153, PCB 138 e di PCB 180.

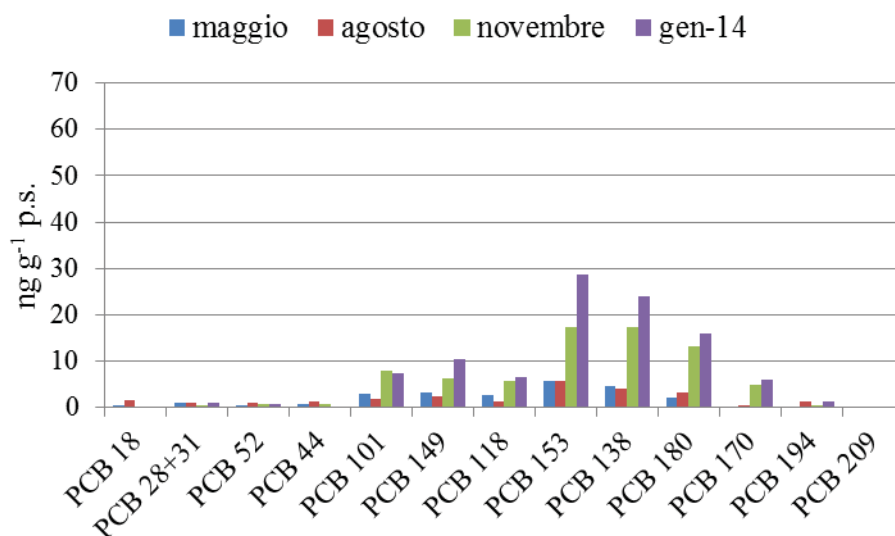


Fig. 2.7. Singoli congeneri di PCB nello zooplancton della frazione dimensionale $\geq 450 \mu\text{m}$ nelle diverse stagioni. Dati espressi in ng g^{-1} di peso secco.

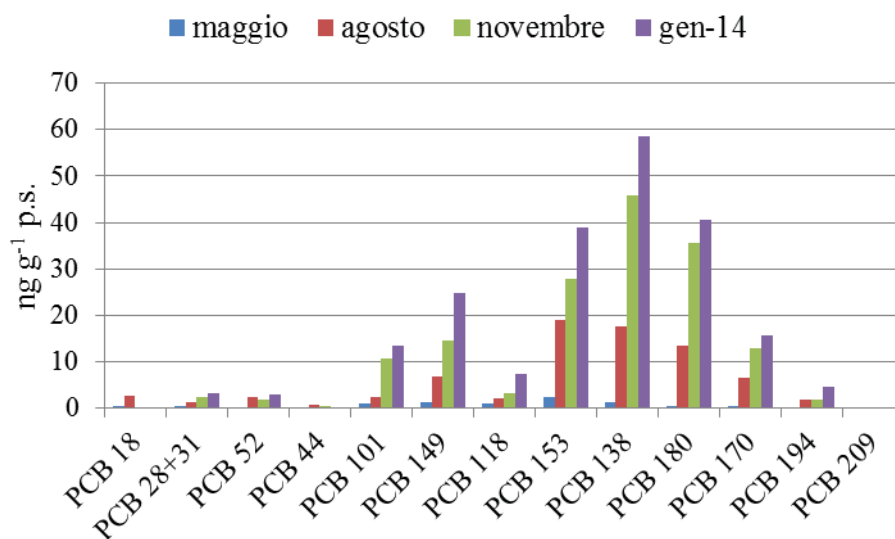


Fig. 2.8. Singoli congeneri di PCB nello zooplancton della frazione dimensionale $\geq 850 \mu\text{m}$ nelle diverse stagioni. Dati espressi ng g^{-1} di peso secco.

Anche se esiste una notevole variabilità delle concentrazioni a livello stagionale per entrambe le frazioni dimensionali dello zooplancton, le concentrazioni dei singoli congeneri sono generalmente più alte nella frazione $\geq 850 \mu\text{m}$; il PCB 118 risulta essere paragonabile nelle diverse stagioni nelle due frazioni mentre a maggio le concentrazioni dei singoli PCB, seppure piuttosto basse, tendono ad essere maggiori nella frazione $\geq 450 \mu\text{m}$.

L'analisi tassonomica ha rivelato come, rispetto all'anno passato, la presenza numerica dello zooplancton sia risultata pressoché uguale in termini di media annuale, benché il consueto picco primaverile fosse dimezzato. L'evoluzione stagionale della componente dimensionale più piccola tra le due da noi considerate (frazione $\geq 450 \mu\text{m}$) è stata caratterizzata da un andamento bimodale, con un primo picco in densità e biomassa a maggio

e un secondo, di simile entità, nella stagione autunnale, a novembre (Fig. 2.9). In entrambi, e questo rappresenta un'eccezione rispetto a quanto solitamente osservato, a dominare è stata la componente dei consumatori primari, *in primis Daphnia*. L'evoluzione stagionale dello zooplancton di dimensioni più elevate è risultata in linea con quanto solitamente rinvenuto, con il picco in densità e biomassa in piena estate, ad agosto. In questo campione, la biomassa totale è risultata equamente ripartita tra il principale consumatore primario, *Daphnia* e i due predatori invertebrati, *Leptodora* e *Bythotrephes*. Questi ultimi, come di consueto, sono stati caratterizzati da una presenza numerica del primo ristretta ai mesi caldi e/o a quelli durante i quali la stratificazione termica delle acque lacustri era abbastanza ben consolidata (da agosto a novembre), quella del secondo, estesa a tutte le stagioni. Il ridimensionamento numerico e quello relativo alla SSB (Standing Stock Biomass) è stato osservato anche a carico di questa componente del popolamento zooplanctonico a dimensioni maggiori.

Il livello di contaminazione dello zooplancton tende ad aumentare nei mesi autunno-invernali, nei quali si raggiungono livelli circa doppi di quelli misurati nei mesi primaverili ed estivi. La generale tendenza all'aumento ben si accorda con il progressivo arricchimento nel segnale isotopico dell'azoto, per il quale su entrambe le frazioni dimensionali si registra un incremento più che doppio nei valori misurati nella stagione più calda.

Un punto fondamentale necessario per il confronto e la comprensione della dinamica stagionale degli inquinanti veicolati dalla componente zooplanctonica di rete, è senza dubbio quello della piena confrontabilità di misure dirette della biomassa e quelle ottenute a partire dai dati di densità numerica, restituiti attraverso il conteggio dei campioni, sul quale si basa l'analisi della struttura del popolamento nelle due diverse frazioni analizzate. Come è possibile evincere dal grafico in figura 2.10, il confronto tra i risultati ottenuti attraverso i due diversi metodi risulta pienamente soddisfacente, tale da legittimare il nostro tentativo di relazionare quanto osservato a carico delle due frazioni dimensionali, relativamente ai fingerprint isotopici, con i valori dei diversi taxa che, nei diversi momenti stagionali, componevano il popolamento zooplanctonico. L'ipotesi da noi avanzata, come sottolineato in precedenti rapporti, era quella di poter comparare il segnale isotopico misurato sul pool di organismi in ciascuna frazione dimensionale con quello dei singoli taxa, utilizzando, per ciascuno di essi, il contributo relativo alla biomassa totale di un dato momento stagionale. Il risultato di questo tipo di elaborazione è mostrato nei grafici in figura 2.11 dai quali è possibile vedere chiaramente come il segnale predetto sulla base di questo tipo di calcolo non si discosti in maniera significativa da quello effettivamente misurato.

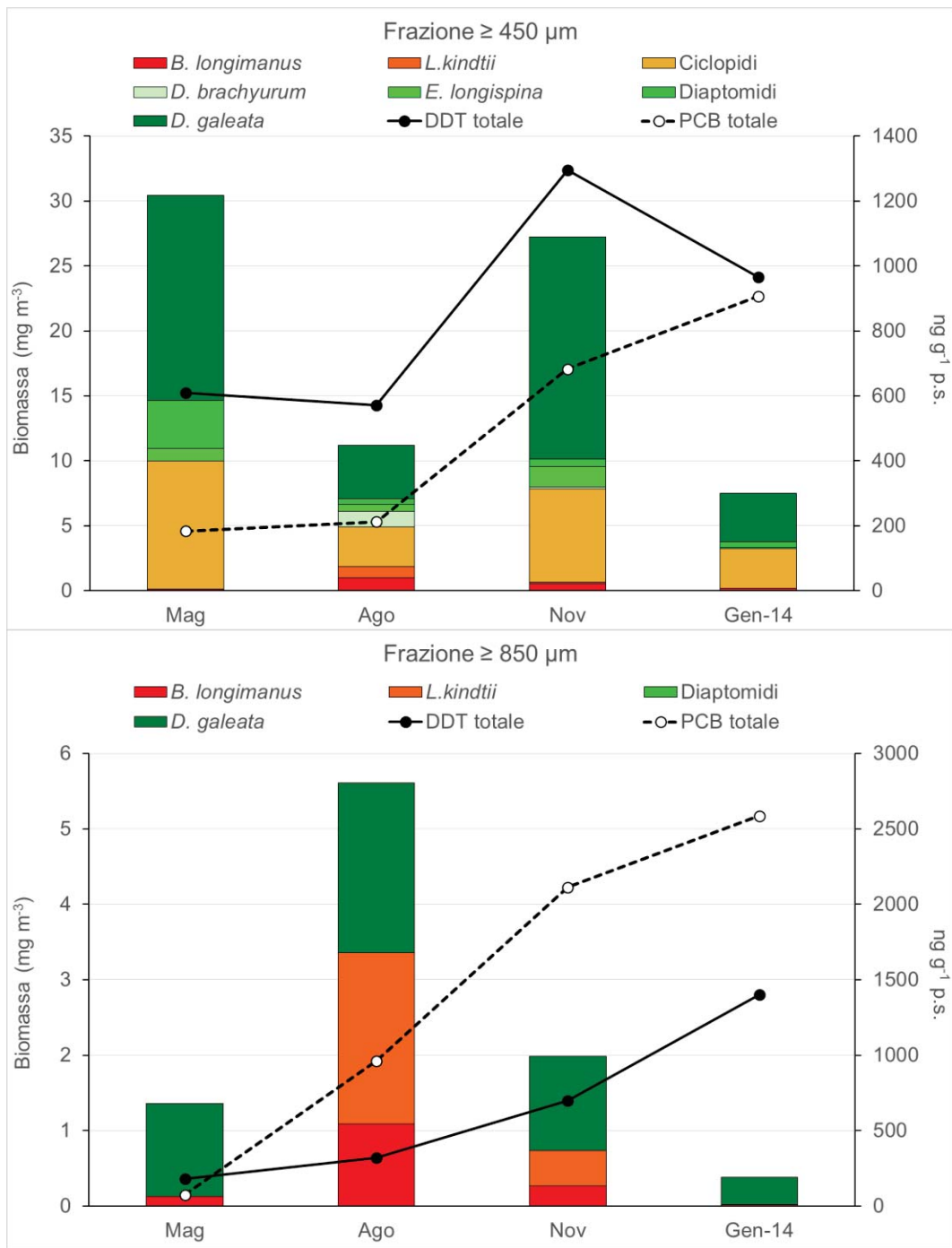


Fig. 2.9. Biomassa e composizione del popolamento zooplanctonico delle 2 frazioni dimensionali e relativa concentrazione totale di DDT e PCB.

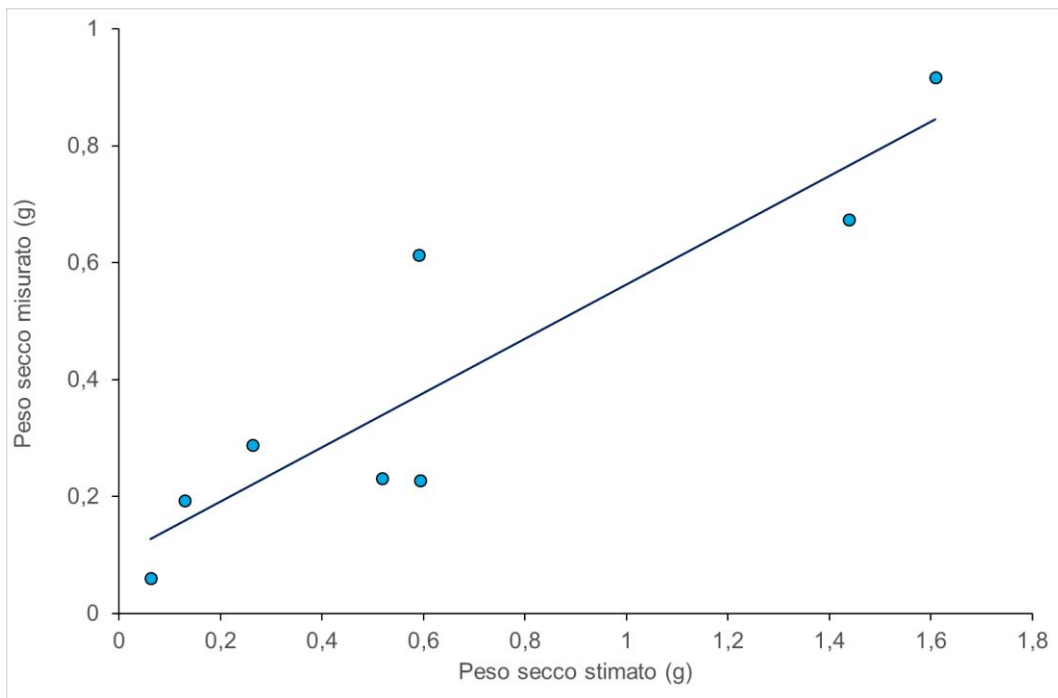
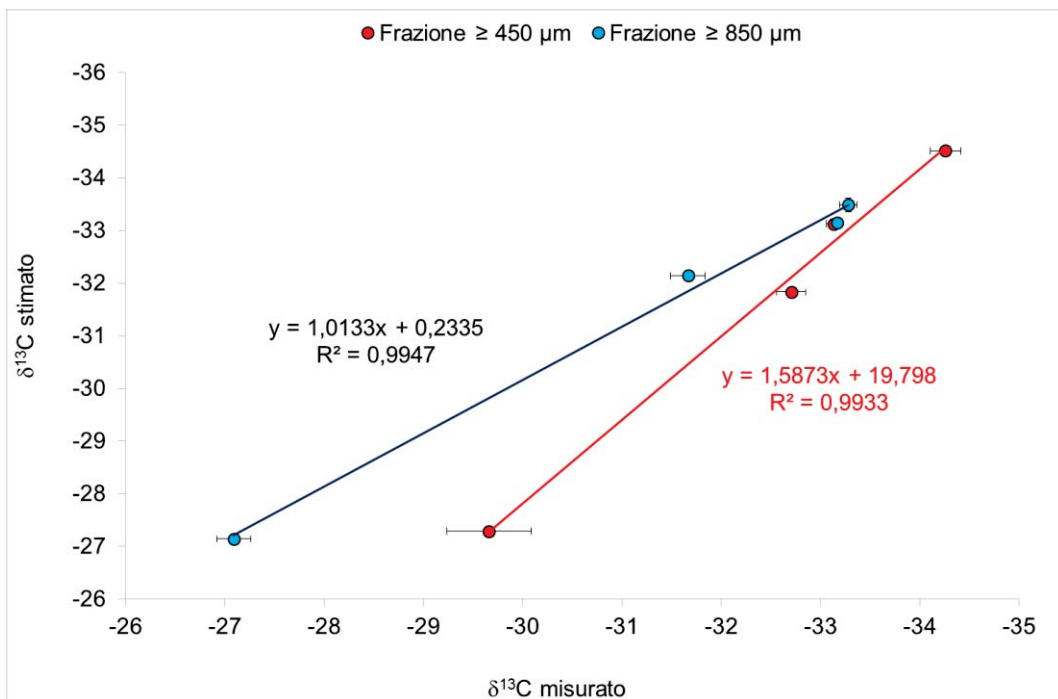


Fig. 2.10. Confronto della misura diretta e indiretta del peso secco dei campioni zooplanctonici utilizzati per la determinazione dei contaminanti organici.



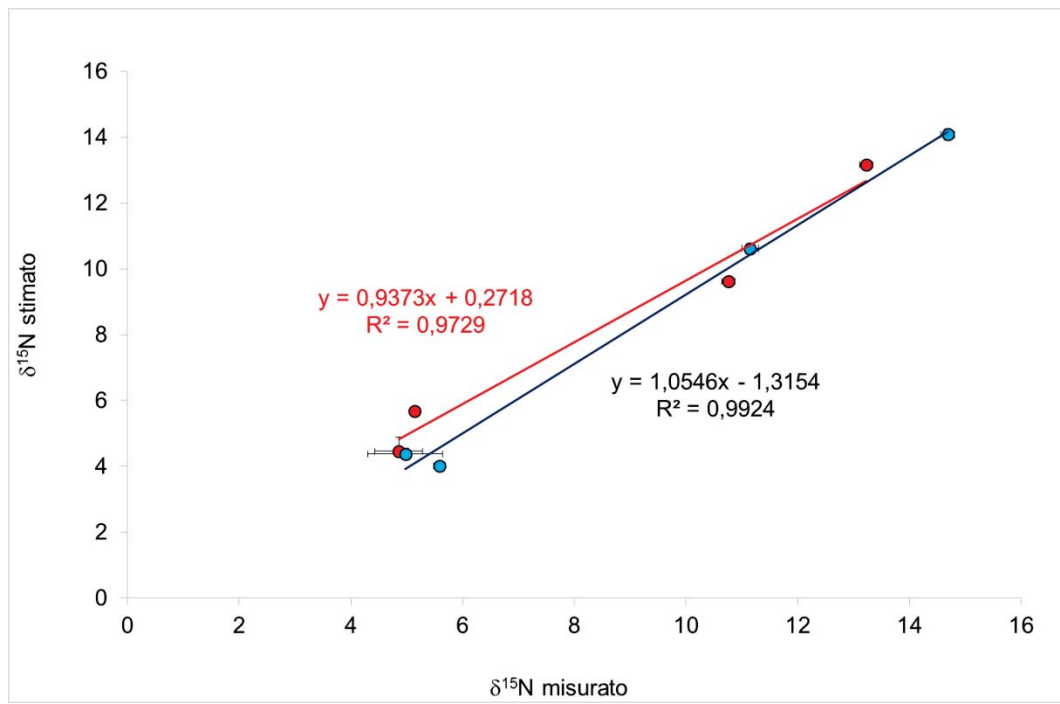


Fig. 2.11. Relazione tra i segnali isotopici determinati sul pool degli organismi (“misurato”) e i valori ricostruiti a partire dai singoli taxa (“stimato”).