

Commissione internazionale
per la protezione delle acque italo-svizzere

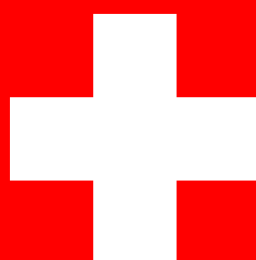
**INDAGINI SU DDT E SOSTANZE PERICOLOSE
NELL'ECOSISTEMA DEL LAGO MAGGIORE**

PROGRAMMA 2008-2012

RAPPORTO ANNUALE 2008

a cura di Piero Guilizzoni

Verbania Pallanza 2009



2. CONTAMINANTI NELLE ACQUE LACUSTRI E SESTON

(Silvana Galassi, Roberta Bettinetti, Silvia Quadroni, Gian Paolo Pontiggia, Pietro Volta)

2.1. Contaminanti nelle acque lacustri

Alla luce dei risultati ottenuti dalle indagini precedenti che avevano dimostrato una tendenza alla diminuzione delle concentrazioni dei DDT in acqua e volendo determinare anche i PCB, sempre risultati al di sotto dei limiti di rilevabilità analitica, si è proceduto ad aumentare il volume dei campioni da 2,5 L a 10 L. Si è pensato di sostituire, quindi, le bottiglie in vetro nelle quali venivano trasportati i campioni d'acqua con recipienti in acciaio inossidabile a chiusura ermetica per alimenti (Fig. 2.1.1).

Il primo campionamento è stato eseguito a Pallanza, Lesa e Ghiffa nel marzo 2008. Per ogni punto di prelievo sono stati eseguiti campioni integrati nella parte più superficiale della colonna d'acqua che di seguito denomineremo epilimnio, anche qualora esso non corrisponda al reale strato epilimnico sovrastante il salto termico, mescolando campioni singoli prelevati a 5, 10, 20, 30, 50 m di profondità e dello strato più profondo (ipolimnio), mescolando campioni prelevati rispettivamente a 70, 90 m a Lesa; a 70, 90, 120 m a Pallanza e a 100, 150, 200, 250, 300 m a Ghiffa.

A questo riguardo si riportano i profili delle temperature e delle concentrazioni di ossigeno della colonna d'acqua misurati a Ghiffa (Figg. 2.1.2, 2.1.3, 2.1.4 e 2.1.5) per valutare il reale stato di stratificazione al momento di ogni campionamento.



Fig. 2.1.1. Contenitori in acciaio inox da 10 L.

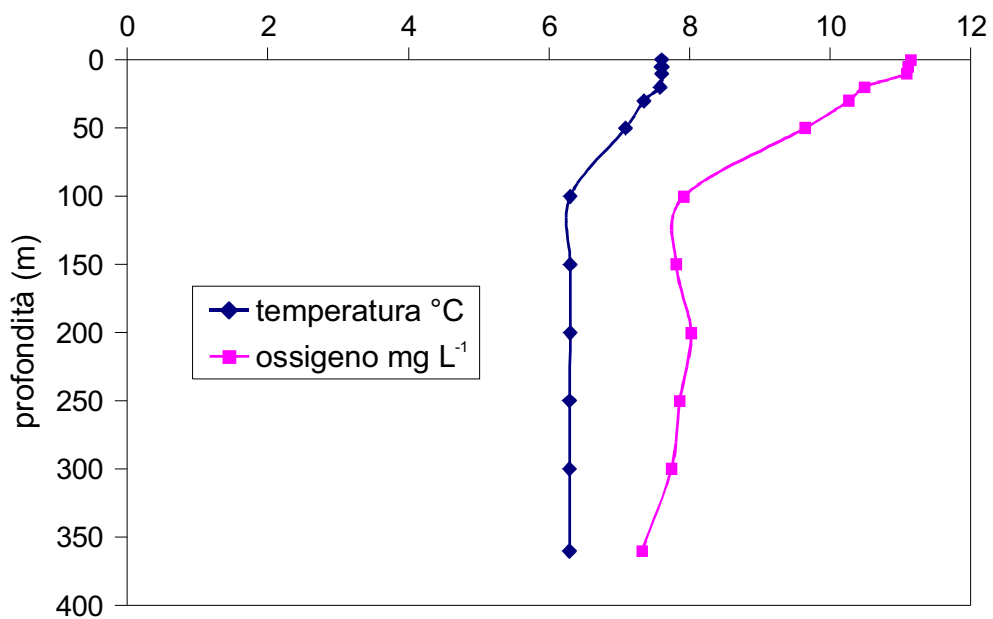


Fig. 2.1.2. Profilo di temperatura e ossigeno a Ghiffa nel marzo 2008.

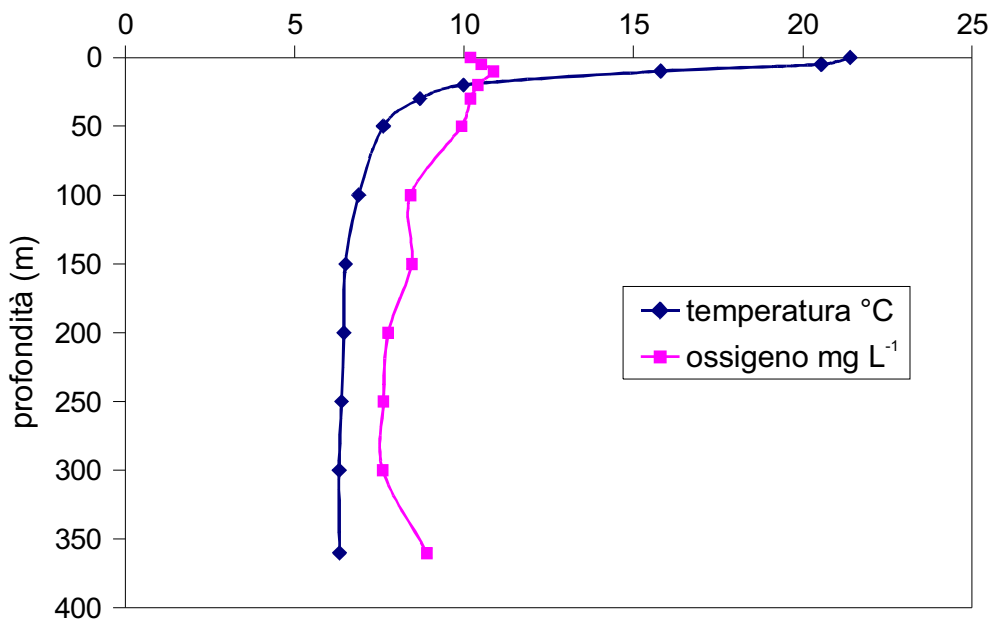


Fig. 2.1.3. Profilo di temperatura e ossigeno a Ghiffa nel luglio 2008.

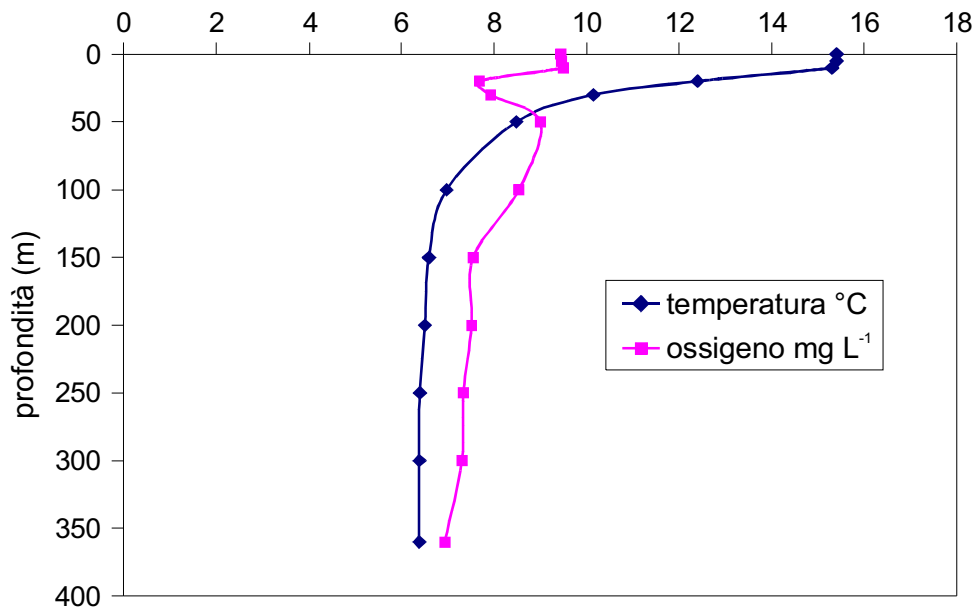


Fig. 2.1.4. Profilo di temperatura e ossigeno a Ghiffa nell'ottobre 2008.

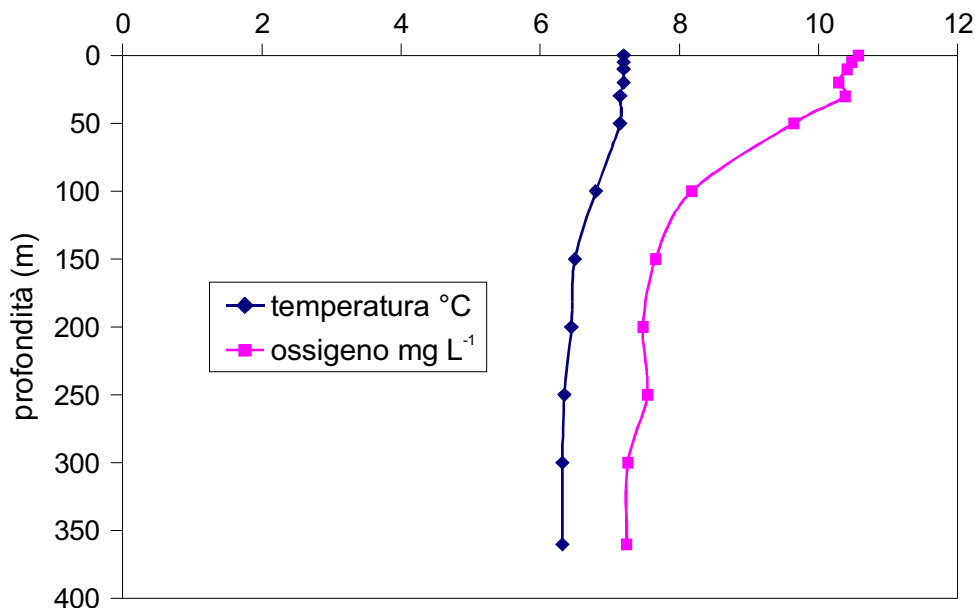


Fig. 2.1.5. Profilo di temperatura e ossigeno a Ghiffa nel gennaio 2009.

I prelievi sono stati eseguiti utilizzando bottiglie di Van Dorn da 5 L e i campioni integrati da 10 L sono stati raccolti e trasportati nei contenitori in acciaio inox (Fig. 2.1.1). Nella stazione di Ghiffa è stato raccolto anche un altro sub-campione (2,5 L) dell'epilimnio, trasportato in bottiglia di vetro, per il confronto della nuova procedura di conservazione ed estrazione dei campioni con quella usata nelle precedenti campagne.

I campioni acquosi da 10 L, appena trasferiti in laboratorio, sono stati sottoposti a filtrazione utilizzando un sistema a pressione con un supporto di filtrazione in acciaio e membrane di acetato di cellulosa di porosità 0,45 µm e diametro di 142 mm (Fig. 2.1.6) per ridurre i tempi di filtrazione e le possibili perdite degli inquinanti per volatilizzazione.



Fig. 2.1.6. Sistema di filtrazione per volumi superiori a 5 L.

Un'aliquota pari a 10 L di campione filtrato è stata estratta con il metodo SPE (Solid Phase Extraction) mediante pre-concentrazione su resine XAD-2, dopo aver verificato che esse garantiscono il recupero quantitativo sia dei pesticidi clorurati sia dei PCB. Tale metodo risulta più conveniente di quello di estrazione liquido-liquido con n-esano, utilizzato nelle campagne precedenti, per volumi di campione acquoso superiori a 5 L (Tan, 1992). Purtroppo, non è stato possibile determinare gli inquinanti nei campioni per la presenza di composti interferenti nella zona del gas-cromatogramma in cui vengono registrati i DDT.

Sebbene l'intera procedura fosse stata preliminarmente verificata con campioni d'acqua addizionata di miscele di composti omologhi dei DDT e dei PCB, ottenendo bianchi accettabili e recuperi quantitativi, essa non è risultata appropriata per i campioni reali. Si ritiene che le sostanze interferenti siano state rilasciate dai punti di saldatura dei contenitori metallici durante il trasporto e la conservazione nei campioni filtrati. Nonostante i recipienti fossero stati ripetutamente lavati con diversi solventi e non avessero dimostrato la presenza di composti rilevabili in gas-cromatografia in campioni d'acqua in essi contenuti per alcune ore, tali sostanze potrebbero essersi disciolte in acqua durante le 48-96 ore che necessariamente precedono la pre-concentrazione SPE. Inoltre, le resine XAD-2 hanno dimostrato la capacità di pre-concentrare dalle acque di lago una gamma di composti molto più ampia di quella recuperata con l'estrazione liquido-liquido, rendendo più difficoltosa l'analisi gas-cromatografica.

Per questi motivi, è stato possibile eseguire analisi quantitative dei pesticidi clorurati nella fase disciolta solo nel campione integrato dell'epilimnio raccolto a Ghiffa (marzo 2008) e conservato nella bottiglia di vetro (Tab. 2.1.1) mentre la frazione particellata è risultata analizzabile per tutti i campioni (Tab. 2.1.2). Nel particolato, infatti, non si è riscontrata la presenza delle sostanze rilasciate dal contenitore metallico sia perché la filtrazione è avvenuta a poche ore di distanza dal prelievo, sia perché, probabilmente, le sostanze interferenti non avevano elevata affinità per il particolato sospeso.

Tab. 2.1.1. Concentrazione (ng L^{-1}) dei pesticidi clorurati nel campione epilimnico di Ghiffa del 10 marzo 2008.

pp'DDE	pp'DDD	pp'DDT	Σ -DDT	α -HCH	γ -HCH	HCB
0,17	0,03	0,06	0,26	0,16	0,25	0,07

Tab. 2.1.2. Concentrazione (ng L⁻¹) dei pesticidi clorurati nella frazione particellata dei campioni del 10 marzo 2008 (tutta la colonna d'acqua).

	pp'DDE	pp'DDD	pp'DDT	Σ-DDT	α-HCH	γ-HCH	HCB
Ghiffa	<0,05	0,07	<0,05	0,07	0,01	0,02	0,02
Pallanza	0,07	0,07	0,08	0,22	0,02	0,02	0,02
Lesa	0,06	0,07	0,07	0,20	0,02	0,03	0,03
media		0,07		0,163	0,017	0,023	0,023
d.s.		0,000		0,081	0,006	0,006	0,006

Per i campionamenti successivi si è deciso quindi di tornare ai contenitori in vetro e all'estrazione esanica che è stata eseguita su 5 L di campione per ogni stazione, distribuiti in due bottiglie da 2,5 L ciascuna. Le estrazioni sono state eseguite in doppio, riunendo successivamente i due estratti prima di portarli a piccolo volume e di sottoporli a purificazione su Florisil. L'esano è stato aggiunto al campione appena filtrato per garantirne la conservazione fino al momento dell'estrazione e dell'analisi. Tale procedura consente di recuperare anche i composti che vengono adsorbiti sulle pareti del contenitore.

Il campionamento estivo è stato eseguito il 25 giugno 2008 a Lesa e Pallanza e il 9 luglio 2008 a Ghiffa. I risultati analitici dei campioni integrati della frazione disciolta sono riportati rispettivamente nella tabella 2.1.3 per l'epilimnio e tabella 2.1.4 per l'ipolimnio.

Tab. 2.1.3. Concentrazione (ng L⁻¹) dei pesticidi clorurati nella frazione disciolta dello strato epilimnico del campionamento estivo 2008.

	pp'DDE	pp'DDD	pp'DDT	Σ-DDT	α-HCH	γ-HCH	HCB
Ghiffa	0,09	0,03	0,02	0,14	0,15	0,15	0,08
Pallanza	0,12	<0,01	0,03	0,15	0,17	0,18	0,12
Lesa	0,16	0,03	0,02	0,21	0,02	0,03	0,03
media	0,123	0,030	0,023	0,167	0,113	0,120	0,077
d.s.	0,035	0,000	0,006	0,038	0,081	0,079	0,045

Tab. 2.1.4. Concentrazione (ng L⁻¹) dei pesticidi clorurati nella frazione disciolta dello strato ipolimnico del campionamento estivo 2008.

	pp'DDE	pp'DDD	pp'DDT	Σ-DDT	α-HCH	γ-HCH	HCB
Ghiffa	0,07	0,03	<0,01	0,10	0,21	0,25	0,06
Pallanza	0,09	0,03	0,02	0,12	0,18	0,20	0,09
Lesa	0,11	0,06	0,04	0,21	0,25	0,30	0,09
media	0,090	0,040	0,030	0,143	0,213	0,250	0,080
d.s.	0,020	0,017	0,014	0,059	0,035	0,050	0,017

I risultati delle analisi eseguite sulla frazione particolata sono riportati nelle tabelle 2.1.5 e 2.1.6 rispettivamente per epilimnio e ipolimnio.

Tab. 2.1.5. Concentrazione (ng L⁻¹) dei pesticidi clorurati nella frazione particolata dello strato epilimnico del campionamento estivo 2008.

	pp'DDE	pp'DDD	pp'DDT	Σ-DDT	α-HCH	γ-HCH	HCB
Ghiffa	0,05	0,03	0,01	0,09	0,25	0,06	0,15
Pallanza	0,09	0,10	0,02	0,19	0,07	0,08	0,13
Lesa	0,14	0,11	0,01	0,26	0,16	0,15	0,19
media	0,093	0,080	0,013	0,180	0,160	0,097	0,157
d.s.	0,045	0,044	0,006	0,085	0,090	0,047	0,031

Tab. 2.1.6. Concentrazione (ng L⁻¹) dei pesticidi clorurati nella frazione particolata dello strato ipolimnico del campionamento estivo 2008.

	pp'DDE	pp'DDD	pp'DDT	Σ-DDT	α-HCH	γ-HCH	HCB
Ghiffa	0,05	0,13	0,01	0,19	0,10	0,13	0,12
Pallanza	0,08	0,09	0,01	0,17	0,17	0,10	0,13
Lesà	0,07	0,10	0,01	0,18	0,11	0,10	0,10
media	0,067	0,107	0,010	0,180	0,127	0,110	0,117
d.s.	0,015	0,021	0,000	0,010	0,038	0,017	0,015

Il campionamento autunnale è stato eseguito il 25 settembre 2008 a Lesa e Pallanza e il 9 ottobre 2008 a Ghiffa. I risultati sono riportati nelle tabelle 2.1.7 e 2.1.8 rispettivamente per la frazione disciolta dei campioni epilimnici ed ipolimnici mentre quelli delle frazioni particolate sono riportate nelle tabelle 2.1.9 e 2.1.10.

Tab. 2.1.7. Concentrazione (ng L⁻¹) dei pesticidi clorurati nella frazione disciolta dello strato epilimnico del campionamento autunnale 2008.

	pp'DDE	pp'DDD	pp'DDT	Σ-DDT	α-HCH	γ-HCH	HCB
Ghiffa	0,03	<0,01	<0,01	0,03	0,14	0,19	0,05
Pallanza	0,02	0,02	<0,01	0,04	0,08	0,16	0,03
Lesà	0,04	0,02	<0,01	0,06	0,12	0,15	0,04
media	0,030	0,020		0,043	0,113	0,167	0,040
d.s.	0,010			0,015	0,031	0,021	0,010

Tab. 2.1.8. Concentrazione (ng L⁻¹) dei pesticidi clorurati nella frazione disciolta dello strato ipolimnico del campionamento autunnale 2008.

	pp'DDE	pp'DDD	pp'DDT	Σ-DDT	α-HCH	γ-HCH	HCB
Ghiffa	0,03	0,04	<0,01	0,07	0,02	0,03	0,05
Pallanza	0,05	0,09	<0,01	0,14	0,04	0,08	0,12
Lesà	0,03	0,05	<0,01	0,08	0,12	0,15	0,04
media	0,037	0,060		0,097	0,060	0,087	0,070
d.s.	0,012	0,026		0,038	0,053	0,060	0,044

Tab. 2.1.9. Concentrazione (ng L⁻¹) dei pesticidi clorurati nella frazione particolata dello strato epilimnico del campionamento autunnale 2008.

	pp'DDE	pp'DDD	pp'DDT	Σ-DDT	α-HCH	γ-HCH	HCB
Ghiffa	0,03	0,04	<0,01	0,07	0,02	0,03	0,05
Pallanza	0,05	0,09	<0,01	0,14	0,04	0,08	0,12
Lesà	0,03	0,05	<0,01	0,08	0,12	0,15	0,04
media	0,037	0,060		0,097	0,060	0,087	0,070
d.s.	0,012	0,026		0,038	0,053	0,060	0,044

Tab. 2.1.10. Concentrazione (ng L⁻¹) dei pesticidi clorurati nella frazione particolata dello strato ipolimnico del campionamento autunnale 2008.

	pp'DDE	pp'DDD	pp'DDT	Σ-DDT	α-HCH	γ-HCH	HCB
Ghiffa	0,03	0,09	<0,01	0,12	0,04	0,07	0,03
Pallanza	0,03	0,10	<0,01	0,13	0,04	0,08	0,03
Lesà	0,05	0,13	<0,01	0,18	0,06	0,09	0,04
media	0,037	0,107		0,143	0,047	0,080	0,033
d.s.	0,012	0,021		0,032	0,012	0,010	0,006

Il campionamento invernale è stato eseguito il 15 gennaio 2009 a Lesa e Pallanza e il 23 gennaio 2009 a Ghiffa. I risultati sono riportati nelle tabelle 2.1.11 e 2.1.12 rispettivamente per la frazione disciolta dei campioni epilimnici ed ipolimnici mentre quelli delle frazioni particolate sono riportate nelle tabelle 2.1.13 e 2.1.14.

Tab. 2.1.11. Concentrazione (ng L⁻¹) dei pesticidi clorurati nella frazione disciolta dello strato epilimnico del campionamento invernale 2009.

	pp'DDE	pp'DDD	pp'DDT	Σ-DDT	α-HCH	γ-HCH	HCB
Ghiffa	0,02	0,01	<0,01	0,03	0,12	0,13	0,03
Pallanza	0,02	0,01	<0,01	0,03	0,10	0,12	0,03
Lesà	0,03	0,02	<0,01	0,05	0,13	0,14	0,04
media	0,023	0,013		0,037	0,117	0,130	0,033
d.s.	0,006	0,006		0,012	0,015	0,010	0,006

Tab. 2.1.12. Concentrazione (ng L⁻¹) dei pesticidi clorurati nella frazione disciolta dello strato ipolimnico del campionamento invernale 2009.

	pp'DDE	pp'DDD	pp'DDT	Σ-DDT	α-HCH	γ-HCH	HCB
Ghiffa	0,03	0,02	<0,01	0,05	0,13	0,16	0,03
Pallanza	0,03	0,03	<0,01	0,06	0,14	0,16	0,03
Lesà	0,03	0,02	<0,01	0,05	0,13	0,15	0,03
media	0,030	0,023		0,053	0,133	0,157	0,030
d.s.	0,000	0,006		0,006	0,006	0,006	0,000

Tab. 2.1.13. Concentrazione (ng L⁻¹) dei pesticidi clorurati nella frazione particolata dello strato epilimnico del campionamento invernale 2009.

	pp'DDE	pp'DDD	pp'DDT	Σ-DDT	α-HCH	γ-HCH	HCB
Ghiffa	0,04	0,03	<0,01	0,07	0,02	0,03	0,04
Pallanza	0,09	0,02	<0,01	0,11	0,03	0,04	0,03
Lesà	0,03	0,03	<0,01	0,06	0,03	0,04	0,04
media	0,053	0,027		0,080	0,027	0,037	0,037
d.s.	0,032	0,006		0,026	0,006	0,006	0,006

Tab. 2.1.14. Concentrazione (ng L⁻¹) dei pesticidi clorurati nella frazione particolata dello strato ipolimnico del campionamento invernale 2009.

	pp'DDE	pp'DDD	pp'DDT	Σ-DDT	α-HCH	γ-HCH	HCB
Ghiffa	0,03	0,07	<0,01	0,10	0,03	0,05	0,03
Pallanza	0,07	0,08	<0,01	0,15	0,04	0,06	0,05
Lesà	0,05	0,06	<0,01	0,11	0,03	0,06	0,05
media	0,050	0,070		0,120	0,033	0,057	0,043
d.s.	0,020	0,010		0,026	0,006	0,006	0,012

I policlorodifenili (PCB) sono risultati sotto il limite di rilevabilità, pari a 0,05 ng L⁻¹ per ogni singolo congenere, nei singoli campioni da 5 L. Per questo motivo, a partire dal terzo campionamento, i campioni epilimnetici e ipolimnetici delle tre stazioni sono stati riuniti e concentrati nuovamente per aumentare la sensibilità analitica.

I risultati così ottenuti sono riportati nelle tabelle 2.1.15 per il campionamento autunnale e 2.1.16 per quello invernale.

Tab. 2.1.15. Concentrazione dei PCB (ng L⁻¹) nei campioni autunnali del 2008.

congeneri		101	138	149	153	180
disciolto	epilimnio	0,01	0,01	0,01	<0,01	0,01
	ipolimnio	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
particolato	epilimnio	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
	ipolimnio	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

Tab. 2.1.16. Concentrazione dei PCB (ng L⁻¹) nei campioni invernali del 2009.

congeneri		101	138	149	153	180
disciolto	epilimnio	0,01	0,02	0,01	<0,01	0,01
	ipolimnio	0,01	0,02	<0,01	<0,01	0,01
particolato	epilimnio	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02
	ipolimnio	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02

Si può concludere che nel corso della presente indagine si è assistito ad una graduale diminuzione dei DDT totali nella frazione disciolta (Fig. 2.1.7). Tale diminuzione si è osservata anche nel particolato (Fig. 2.1.8) ma solo a partire dal campionamento estivo. Per gli HCH e l'HCB l'andamento è più irregolare.

Per i PCB, il volume di 5 L si è dimostrato insufficiente per determinare i singoli congeneri. Riunendo gli estratti delle tre stazioni, che corrispondono ad un volume iniziale di campione di 15 L ciascuno, è stato possibile superare la soglia di rilevabilità analitica (0,01 ng L⁻¹) solo per i congeneri principali.

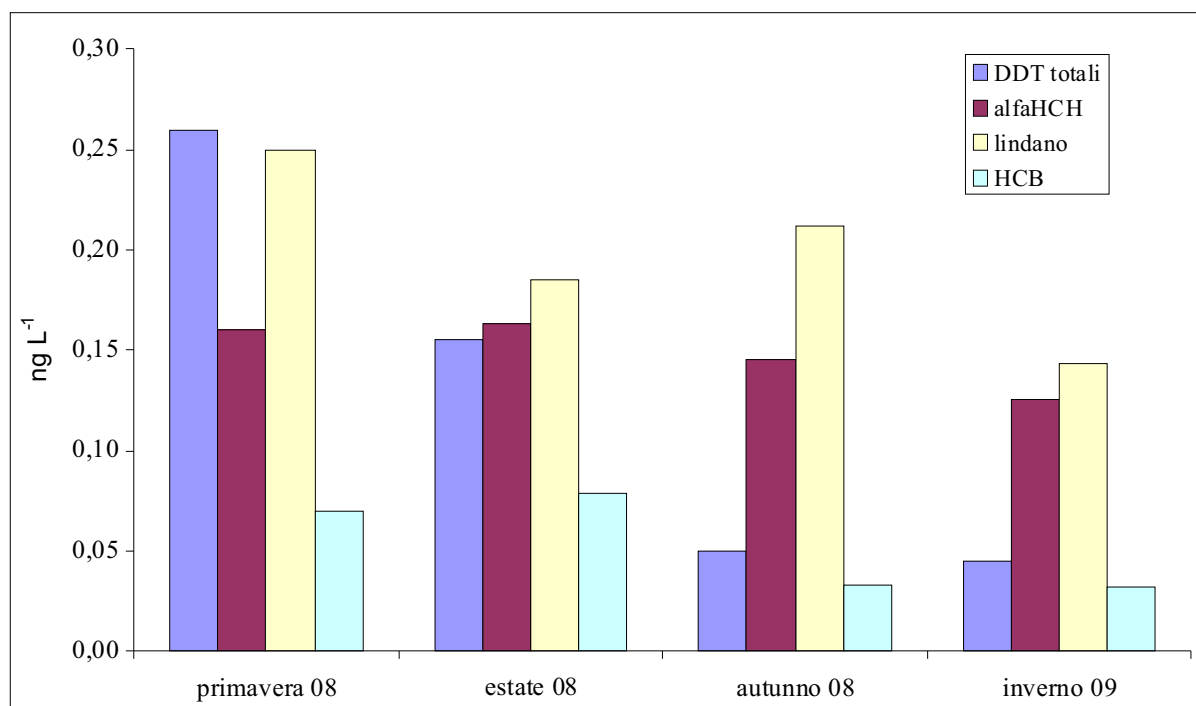


Fig. 2.1.7. Andamento temporale delle concentrazioni di pesticidi clorurati in acqua a Ghiffa.

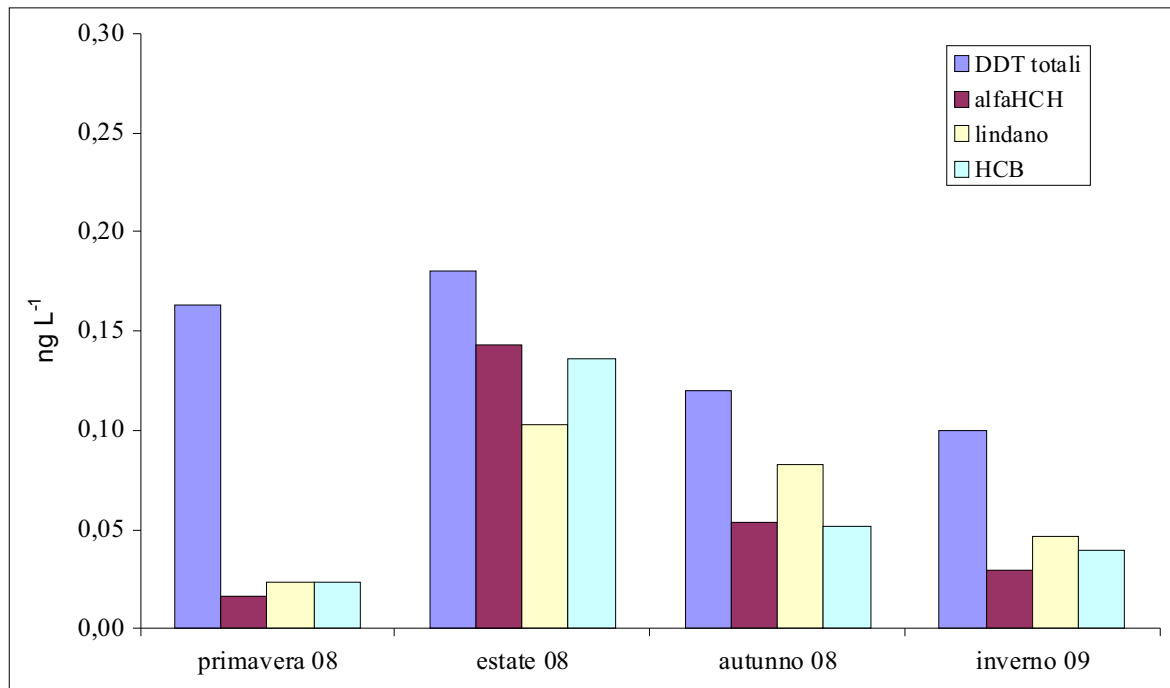


Fig. 2.1.8. Andamento temporale delle concentrazioni dei pesticidi clorurati nel particolato a Ghiffa.

2.2. Contaminanti nel seston

I campionamenti del seston sono stati eseguiti con un campionatore di Clarke-Bumpus con rete avente una maglia di 76 μm di luce. Il cavo su cui era montato il campionatore è stato trascinato dalla barca lungo una traiettoria sinusoidale nello strato tra 0 e 50 m di profondità nella stazione di Ghiffa.

I risultati dei quattro campionamenti sono riportati nella tabella 2.2.1.

Tab. 2.2.1. Concentrazione dei contaminanti nel seston in ng g^{-1} di peso secco.

	Primavera 08	Estate 08	Autunno 08	Inverno 09
% lipidi	6,9	11,3	8,8	9,3
pp'DDE	124,2	602,5	233,4	440,3
pp'DDD	30,8	143,8	102,5	72,3
pp'DDT	6,6	76,0	43,5	54,6
α-HCH	0,2	1,0	0,3	0,6
γ-HCH	0,3	0,7	0,4	1,7
HCB	1,0	1,2	0,6	0,9
PCB tot	31,2	204,8	119,9	100,1

Il pp'DDE è il principale contaminante accumulato nel seston; seguono il pp'DDD e alcuni congeneri molto lipofili dei PCB, i quali, pur essendo presenti in acqua a concentrazioni generalmente inferiori a quelle dei composti omologhi del DDT, si concentrano maggiormente nel materiale biologico per effetto della loro elevatissima lipofilità.

Le concentrazioni misurate nei campioni di seston sono risultate molto superiori a quanto atteso in funzione della potenziale capacità di bioaccumulo dei composti nella componente biologica, che è determinata dalla lipofilità, descritta dal coefficiente di ripartizione n-ottanolo/acqua del composto.

Una possibile spiegazione potrebbe essere ricercata nella natura del materiale raccolto e sottoposto ad estrazione; mentre il sistema di campionamento era stato selezionato per raccogliere prevalentemente zooplancton ed, eventualmente, fitoplancton di grosse dimensioni, è probabile che, filtrando notevoli volumi d'acqua ($3\text{-}6\text{ m}^3$) con il retino da 76 μm si sia verificata (per intasamento) una graduale diminuzione del lume delle maglie, determinando la raccolta anche di materiale di piccole dimensioni. Sia il fitoplancton di piccole dimensioni sia il materiale non biologico in sospensione, possono accumulare gli inquinanti per adsorbimento di superficie raggiungendo concentrazioni più elevate di quelle prevedibile in base alla ripartizione nei lipidi (Jabusch & Swackhamer, 2005).

Dal punto di vista dell'andamento temporale, le concentrazioni massime dei composti omologhi del DDT si sono osservate nel campione estivo, come nel caso della frazione particolata del campione acquoso (Tab. 2.1.5).

Per escludere il materiale di piccole dimensioni si è proposto e la proposta è stata approvata, di proseguire i campionamenti utilizzando retini a maglia più larga che consentono di raccogliere solo una componente dello zooplancton, quella a dimensioni maggiori.

Bibliografia

- Jabusch, T.W. & D. Swackhamer. 2005. Partitioning of polychlorinated biphenyls in octanol/water, triolein/water, and membrane/water systems. *Chemosphere*, 60: 1270-1278.
- Tan, G.H. 1992. Comparison of solvent extraction and solid-phase extraction for the determination of organochlorine pesticide residues in water. *Analyst*, 117: 1129-1132.