

SESSIONE 1

TREND E BIOACCUMULO DI MICROINQUINANTI NEI LAGHI MAGGIORE E LUGANO

Stefano Novati, Licia Maria Guzzella, Nadia Casatta, Claudio Roscioli, Lucia Valsecchi, Andrea Binelli, Marco Parolini, Nicola Solcà, Roberta Bettinetti, Marina Manca, Michela Mazzoni, Roberta Piscia, Pietro Volta, Aldo Marchetto, Andrea Lami, Laura Marziali

Stefano Novati, Licia Maria Guzzella, Nadia Casatta, Claudio Roscioli, Laura Marziali, Lucia Valsecchi, *CNR-IRSA, Brugherio, Italia*

Roberta Bettinetti, Michela Mazzoni, *DiSTA, Università degli Studi dell'Insubria, Como, Italia*

Andrea Binelli, Marco Parolini, *Dipartimento di Bioscienze, Università degli Studi di Milano, Milano, Italia*

Nicola Solcà, *SPAAS-UGRAS, Bellinzona, Svizzera*

Marina Manca, Roberta Piscia, Pietro Volta, Aldo Marchetto, Andrea Lami, *CNR-ISE, Pallanza, Italia*

ABSTRACT

In questo lavoro è stata valutata la contaminazione da DDX, PCB, PBDE, Hg e As in sedimenti e organismi acquatici appartenenti a diversi livelli trofici (zooplancton, molluschi, pesci) nel Lago Maggiore e nel Lago di Lugano, due grandi laghi alpini profondi, utilizzando dati derivanti dalle attività di monitoraggio finanziate dal CIP AIS (Commissione Internazionale della Protezione delle acque italo-sizzere). I dati relativi al periodo 2001-2015 sono stati analizzati per costruire trend spaziali e temporali delle classi di inquinanti considerate al fine di rilevare potenziali fonti di contaminazione e studiare il processo di bioaccumulo/biomagnificazione attraverso un approccio che si basa sulla tecnica degli isotopi stabili (SIA). La forte contaminazione da DDX e Hg nel Lago Maggiore è risultata dovuta alle attività industriali svolte in passato nella Baia di Pallanza, evidenziando potenziali rischi per l'ecosistema acquatico. I PCB, proibiti nell'Unione europea dal 1985, hanno presentato valori residuali bassi, mentre i picchi recenti di concentrazione di PBDE sono probabilmente dovuti a attività industriali ancora presenti in tutta l'area. Al contrario, per l'arsenico le fonti risultano essere principalmente geochimiche. L'analisi della biomagnificazione delle sostanze tossiche lungo la catena trofica pelagica del Lago Maggiore (zooplancton-pesci) è stata effettuata calcolando sia il Trophic Magnification Factor (TMF) che il Trophic Level-adjusted BioMagnification Factor (BMF_{TL}); per questi fattori è emersa l'importanza dell'effetto della stagionalità e la maggior capacità di biomagnificazione di Hg rispetto a DDX e PBDEs. Al contrario, è stato rilevato un basso tasso di bioaccumulo di PCB nel biota.

INTRODUZIONE

Il Lago Maggiore e il Lago di Lugano sono due grandi laghi alpini profondi situati al confine tra Italia e Svizzera con un importante ruolo per il turismo, il commercio e la pesca. Il Lago Maggiore è caratterizzato da un grave inquinamento, che riguarda sia composti inorganici, in particolare il mercurio (Hg), sia inquinanti organici persistenti, come il DDT e i suoi metaboliti. Al contrario, il Lago di Lugano mostra una condizione meno inquinata: nell'ultimo secolo questo ecosistema è stato meno compromesso dalle attività industriali, anche se nelle acque lacustri si è registrato un inquinamento diffuso, derivante forse dal trasporto atmosferico di particelle contaminate. I POPs (Persistent Organic Pollutants) considerati sono stati scelti in base al loro utilizzo nei bacini lacustri: il DDX è stato per molto tempo prodotto dagli anni '40 in un sito industriale situato lungo il fiume Toce (un affluente del Lago Maggiore) fino al 1996; i PCB sono stati comunemente utilizzati nell'industria dei trasformatori, fino a quando sono stati vietati nell'Unione Europea (UE) nel 1985; i PBDE sono una classe di ritardanti di fiamma alogenati ampiamente utilizzati in prodotti di consumo, commerciali e industriali. Le miscele contenenti Penta- e Octa-bromodifenilietere sono state vietate in Europa nel 2003, mentre la Direttiva UE sulla restrizione delle sostanze pericolose ha vietato l'uso del Deca-bromodifenilietere nel settore dell'elettronica dal 2006. Per quanto riguarda i metalli in tracce, Hg è una sostanza pericolosa prioritaria ai sensi della Direttiva Europea 2013/39/UE per la sua persistenza, la sua capacità di bioaccumulare e biomagnificare lungo le reti trofiche. L'arsenico (As) è invece ampiamente presente in ambienti acquatici e la sua origine nei sedimenti e negli organismi può essere associata principalmente a processi naturali litologici, anche se è possibile il contributo antropogenico dovuto ad applicazioni metallurgiche e agricole e alla produzione di preservanti del legno. Al fine di studiare in particolare la catena trofica e i fenomeni di biomagnificazione negli ecosistemi indagati, sono stati presi in considerazione tre differenti livelli trofici: zooplancton, *Dreissena polymorpha* e tre specie di pesci pelagici/litorali (agone, coregone e persico). Il valore del TMF (Trophic Magnification Factor) indica la capacità di una sostanza chimica di biomagnificare lungo le reti trofiche, mentre il BMF_{TL} (Trophic Level-adjusted BioMagnification Factor) fornisce una visione più approfondita delle singole relazioni predatore-preda. L'aumento della concentrazione di una

sostanza chimica nei diversi livelli trofici (cioè la biomagnificazione) si traduce in un BMF_{TL} e/o TMF superiore a 1, mentre concentrazioni decrescenti in livelli trofici crescenti ($TMF < 1$) indicano una diluizione trofica.

Gli obiettivi del presente lavoro sono stati: i) analizzare le tendenze temporali e spaziali di DDX, PCB, PBDE, Hg e As in sedimenti e organismi acquatici appartenenti a tre diversi livelli trofici del Lago Maggiore e del Lago di Lugano; ii) verificare gli effetti di bioaccumulo/biomagnificazione dei contaminanti presenti nella rete trofica acquatica.

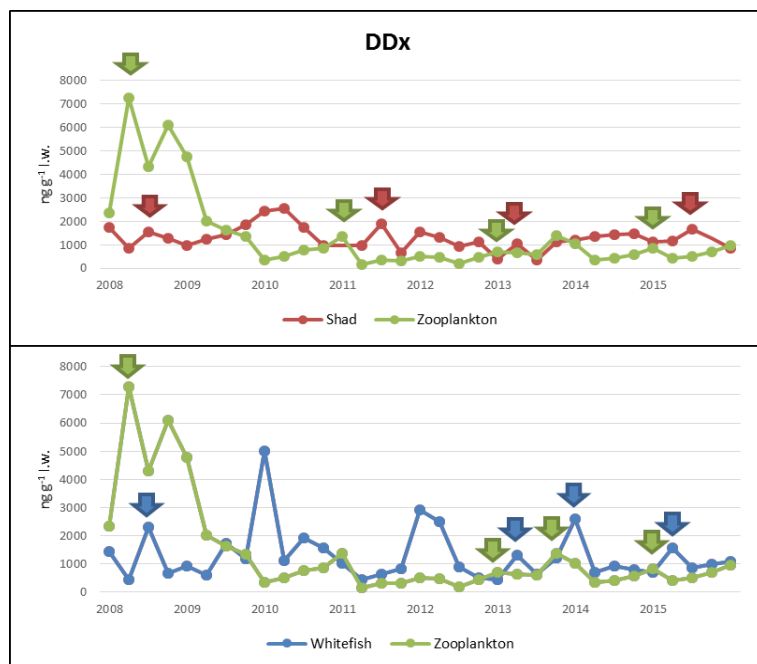
AZIONI E METODI

Per quanto riguarda i sedimenti, 8 carote di sedimento sono state prelevate nel Lago Maggiore e due nel Lago di Lugano; i siti di campionamento sono stati selezionati sulla base di precedenti studi di screening al fine di essere rappresentativi dello stato di contaminazione delle diverse aree. Per le analisi sono stati considerati gli strati più recenti, che riguardano un periodo compreso tra il 1999 e il 2014 per il Lago Maggiore e tra il 2009 e il 2011 per il Lago di Lugano. Lo zooplancton è stato campionato stagionalmente dal 2008 al 2015, utilizzando una rete di nylon; i campioni di *D. polymorpha* sono stati raccolti ogni anno tra il 2008 e il 2015. Nel Lago Maggiore sono state campionate due specie ittiche: l'agone (*Alosa fallax lacustris*) e il coregone (*Coregonus lavaretus*); campagne di campionamento sono state effettuate stagionalmente ogni anno tra il 2001 e il 2015. Nel Lago di Lugano sono state condotte cinque campagne di campionamento nel periodo 1993-2015, prelevando dal lago agoni e persici (*Perca fluviatilis*).

Per l'analisi dei composti organici, tutti i campioni sono stati sottoposti a processi di liofilizzazione, di estrazione a caldo e di purificazione su colonna. La quantificazione delle concentrazioni è stata effettuata mediante gascromatografia e spettrometria di massa (GC-MS/MS). Le concentrazioni totali di Hg, sono state determinate mediante spettrometria di assorbimento atomico secondo il metodo US-EPA 7473, utilizzando un Analizzatore Automatico di Mercurio. Le concentrazioni di As, sono state misurate utilizzando la spettrometria di assorbimento atomico (AAS) con un sistema di atomizzazione della grafite (GF-AAS), come riportato in Guzzella et al. (2016). Per la determinazione del Trophic Level su tutti i campioni è stata effettuata una analisi degli isotopi stabili (SIA) mediante spettrometria di massa isotopica a flusso continuo (CF-IRMS), ed è stato stimato per lo zooplancton e tutte le specie ittiche considerate, come riportato in Poma et al. (2014).

RISULTATI

Per analizzare i trend temporali degli inquinanti le concentrazioni nel biota sono state normalizzate sul contenuto lipidico per ridurre le differenze nella capacità di bioaccumulo degli organismi in funzione delle loro caratteristiche fisiologiche e specifiche.



Nel Lago Maggiore, l'analisi temporale del DDX e dei PCB in sedimenti e zooplancton ha evidenziato una significativa tendenza decrescente nel periodo considerato (2008-2016), dopo l'avvenuta chiusura delle attività industriali di Pieve Vergonte. Analogamente, tra il 2001 e il 2015 è stata osservata una significativa tendenza alla diminuzione nei pesci sia per il DDX che per i PCB. Al contrario, nello stesso periodo, le concentrazioni di PBDE e Hg non hanno mostrato un simile trend decrescente. In 4 casi i picchi di DDX nel coregone hanno evidenziato un ritardo di 3-6 mesi rispetto ai picchi osservati nello zooplancton, sottolineando un possibile ruolo dello zooplancton come bioindicatore di allarme precoce per quanto riguarda contaminazioni localizzate (vedi figura di fianco riportata).

Inoltre, dato che il coregone è principalmente zooplanctivoro, questo spostamento temporale potrebbe essere attribuito al tempo necessario per il trasferimento di DDX dallo zooplancton al pesce. Questo fenomeno è meno evidente nell'agone, forse a causa del cambiamento di dieta stagionale di questa specie. Per quanto riguarda le differenze stagionali, non è stata riscontrata alcuna variabilità significativa nell'agone; al contrario, nel coregone è emersa una variabilità stagionale significativa, con concentrazioni più contenute di PCB e DDX nei campioni estivi. Ciò può essere

correlato all'elevato tasso di crescita dei coregoni in questa stagione, con conseguente diluizione dei contaminanti presenti negli organismi.

Per il Lago di Lugano, il trend temporale è stato analizzato per agone e persico, considerando i dati raccolti negli anni 1993, 2000, 2007 e 2009: le concentrazioni di DDX e PCB sono diminuite nel tempo, ma non sono risultate significativamente differenti, probabilmente a causa del limitato numero di dati a disposizione. Nessun trend statisticamente significativo è stato osservato in *D. Polymorpha*.

Confrontando i due laghi, sono emerse importanti differenze di concentrazioni per quasi tutti i composti analizzati; i campioni di sedimenti, di *D. polymorpha* e di pesci del Lago Maggiore presentano infatti un maggior grado di contaminazione rispetto ai campioni provenienti dal Lago di Lugano, specialmente per quanto riguarda DDX, PCB e Hg, probabilmente a causa del trasporto di queste sostanze da parte di alcuni affluenti del lago (ad esempio Toce, Boesio e Bardello). Al contrario, è emersa una differenza significativa dei livelli di contaminazione da PBDE nei pesci campionati nel Lago di Lugano rispetto al Maggiore nel 2015: questo risultato preliminare può rappresentare una criticità relativamente allo stato di salute generale dell'ecosistema del Lago di Lugano. Questa situazione potrebbe essere causata da fonti industriali o civili locali, anche se si evidenzia la necessità di effettuare ulteriori indagini di conferma e di adottare un programma di monitoraggio specifico per identificare con precisione le fonti di inquinamento e l'effettiva entità della contaminazione.

I valori di BMF_{TL} e il TMF sono stati calcolati in questo studio per DDX, PCB e Hg nel Lago Maggiore, utilizzando le equazioni riportate rispettivamente da Conder et al. (2012) e da Borgå et al. (2012) e considerando lo zooplankton come preda e i pesci come predatori. Per il calcolo dei due indici sono stati presi in considerazione solo i pesci pelagici, direttamente legati ai campioni di zooplankton. Sono stati osservati comportamenti differenti nelle due specie di pesci considerate: valori di BMF_{TL} e TMF superiori a 1 sono stati misurati per la maggior parte dei metaboliti del DDT nell'agone, ma non nel coregone, evidenziando una maggiore capacità di biomagnificazione per la prima specie rispetto alla seconda. Analogamente, i valori di questi indici per i PCB sono più elevati nell'agone, sebbene non superano mai il valore di 1, mentre sono risultati significativamente più elevati per il Hg (superiori a 6 per l'agone e a 3 per il coregone). Inoltre, una correlazione significativa tra i valori di BMF_{TL} e TMF è stata ottenuta per entrambe le specie ittiche; ciò suggerisce un possibile utilizzo dei valori BMF_{TL} come alternativa al TMF per studiare il potenziale di biomagnificazione delle sostanze chimiche organiche e inorganiche nelle reti trofiche.

CONCLUSIONI

Anche se le concentrazioni di inquinanti diminuiscono nel tempo nei campioni di sedimenti, nel biota non sono state osservati gli stessi trend per tutti i contaminanti. Per esempio, l'Hg non ha mostrato alcun trend decrescente nei pesci, sottolineando che questo inquinante è ancora biodisponibile per gli organismi acquatici. Inoltre, per entrambi i laghi emergono problematiche legate all'attuale uso industriale dei PBDE, specialmente per quanto riguarda il Lago di Lugano, e all'uso passato di DDX e PCB.

Attraverso l'analisi della biomagnificazione nella catena trofica pelagica del Lago Maggiore, si è evidenziato il ruolo cruciale del tempo di trasferimento della contaminazione ai livelli trofici più elevati. I valori di BMF_{TL} e TMF sono infatti risultati elevati per Hg, DDX e PBDE; al contrario, è stata rilevata un basso tasso di bioaccumulo di PCB nel biota, probabilmente a causa del fatto che non è stato ancora raggiunto un simile equilibrio fisiologico nei pesci di giovane età.

BIBLIOGRAFIA

- Borgå, K., K.A. Kidd, D.C.G. Muir, O. Berglund, J.M. Conder, F.A.P.C. Gobas, J. Kucklick, O. Malm & D.E. Powell, 2012. Trophic Magnification Factors: considerations of ecology, ecosystems, and study design. *Integrated Environmental Assessment and Management* 8: 64-84.
- Conder, J.M., P.C. Fuchsman, M.M. Grover, V.S. Magar & M.H. Henning, 2015. Critical review of mercury sediment quality values for the protection of benthic invertebrates. *Environmental Toxicology and Chemistry* 34: 6-21.
- Guzzella, L.M., S. Novati, N. Casatta, C. Roscioli, L. Valsecchi, A. Binelli, M. Parolini, N. Solcà, R. Bettinetti, M. Manca, M. Mazzoni, R. Piscia, P. Volta, A. Marchetto, A. Lami, L. Marziali, 2018. Spatial and temporal trends of target organic and inorganic micropollutants in Lake Maggiore and Lake Lugano (Italian-Swiss water bodies): contamination in sediments and biota. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10750-017-3493-7>.
- Poma, G., P. Volta, C. Roscioli, R. Bettinetti & L. Guzzella, 2014. Concentrations and trophic interactions of novel brominated flame retardants, HBCD, and PBDEs in zooplankton and fish from Lake Maggiore (Northern Italy). *The Science of the Total Environment* 481: 401-408.