

**ANPA**

**Agenzia Nazionale per la Protezione dell'Ambiente**

Dipartimento Prevenzione e Risanamento Ambientali

Settore Applicazione Direttiva IPPC

**LA CONTAMINAZIONE DA DDT E DAI SUOI  
DERIVATI NEI COMPARTI ABIOTICI DEL BACINO  
DEL BASSO TOCE E DEL LAGO MAGGIORE**

Dott. Riccardo Viselli

ROMA, 28.10.1999

## **Agenzia Nazionale per la Protezione dell'Ambiente**

Lo stage svolto dal Dott. Riccardo Viselli, geologo, presso l'Agenzia Nazionale per la Protezione dell'Ambiente nel periodo compreso tra i mesi di maggio e ottobre dell'anno 1999, ha riguardato lo studio dello stato della contaminazione da DDT e da suoi derivati nei comparti biotici e abiotici del bacino del basso Toce e del lago Maggiore.

Lo studio, diligentemente condotto, ha comportato l'analisi e l'elaborazione razionale di una notevole quantità di dati slegati tra loro, in quanto prodotti da Istituzioni diverse, ma non si è limitato al riordino delle informazioni in possesso di questa Agenzia.

Il Dott. Riccardo Viselli, infatti, ha cercato, ove possibile, tramite l'elaborazione dei dati e di carte della contaminazione, di individuare l'esistenza di una fonte di tipo puntuale e di determinare l'entità dell'inquinamento rispetto ad uno "status" preesistente.

Si ritiene quindi che lo stage sia stato svolto con notevole impegno ed in maniera proficua.

Roma, 20 ottobre 1999

Il tutor

Ing. Antonino Letizia

## **PREMESSA**

A seguito del riscontro, nelle parti molli di molte specie ittiche del lago Maggiore, di concentrazioni elevate di DDT e di suoi derivati (essenzialmente DDE e DDD), sono state intraprese indagini con prelievi di campioni ed analisi di laboratorio su comparti sia biotici che abiotici pertinenti al bacino del basso Toce e del lago Maggiore, per la determinazione del grado e dell'estensione di un'eventuale contaminazione da composti organoclorurati.

Le indagini condotte essenzialmente dall'ARPA Piemonte, dall'ASL Novara, dalla Commissione per la Protezione delle Acque Italo-Svizzere e da altre importanti Istituzioni locali (Università e CNR) hanno prodotto una serie di dati inerenti essenzialmente ai sedimenti del fiume Toce, del rio Marmazza, del lago Maggiore (limitatamente alla Baia di Pallanza), alle acque di falda superficiale e alle acque del fiume Toce, del rio Marmazza e del lago Maggiore.

Per richiesta del Ministero dell'Ambiente, l'ANPA ha istituito un Gruppo di Lavoro, denominato "Lago Maggiore", avente come compito principale quello di determinare, se possibile, la fonte dell'inquinamento e l'entità del danno ambientale; a tale scopo tutti i dati relativi a prelievi, analisi e controlli effettuati dagli organismi su menzionati, sono stati messi a disposizione dell'Agenzia Nazionale.

Nello studio si riportano dati riorganizzati, a seguito di un lavoro di validazione, e si presentano i risultati delle elaborazioni, nonché delle carte di contaminazione al fine di individuare i punti di origine dell'inquinamento tenendo conto dei valori di fondo imputabili al largo uso di DDT in agricoltura negli anni passati.

# 1. PROPRIETA' DEL DDT E CONVERSIONI BIOTICHE E ABIOTICHE

## 1.1. Proprietà chimico - fisiche del DDT

Con il termine DDT è indicato generalmente il composto 1,1' - (2,2,2 - tricloroetilidene) - bis (4-clorobenzene) (p,p'-DDT). La sua struttura consente l'esistenza di svariate forme isomeriche, tra cui l'1-cloro-2-(2,2,2-tricloro-1-(4-clorofenil/etil) benzene (o,p'-DDT).

Il termine DDT è altresì utilizzato per designare i prodotti commercializzati, costituiti da miscele di isomeri, di cui si riporta un tipico esempio:

à p,p'-DDT	=	77,1%
à o,p'-DDT	=	14,9%
à p,p'-DDD	=	0,3%
à o,p'-DDD	=	0,1%
à p,p'-DDE	=	4,0%
à o,p'-DDE	=	0,1%
à altri componenti	=	3,5%

Tutti gli isomeri del DDT sono di colore bianco, di tessitura cristallina, insapori, inodori e con formula bruta  $C_{14}H_9Cl_5$ . La massa molecolare è pari a 354,5; il punto di fusione del p,p'-DDT è di 108.5-109°C, mentre è indefinito per i preparati tecnici; la pressione di vapore è  $2,53 \cdot 10^{-7}$  Pa ( $1,9 \cdot 10^{-7}$  mmHg) a 20°C.

Il DDT è solubile nei solventi aromatici e clorati; moderatamente solubile in solventi organici polari ed in petrolio. La solubilità (espressa in g/l a 27°C) assume i seguenti valori: cicloesano (1000), dioxano (1000), diclorometano (850), benzene (770), tricloroetilene (720), xylene (600), acetone (500), cloroformio (310), etere dietilico (270), etanolo (60), metanolo (40). E' altamente insolubile in acqua.

In condizioni atmosferiche simulate, sia il DDT che il suo derivato DDE, si decompongono e formano diossido di carbonio e acido cloridrico. Il pp'-DDT, sottoposto a deidroclorazione in soluzione alcalina e a temperature prossime ai punti di fusione, si trasforma in una forma non insetticida (DDE).

Questa reazione è catalizzata dal cloruro ferrico, dal cloruro di alluminio, dai raggi UV, e in soluzione, dagli alcali. E' generalmente resistente all'ossidazione.

La sua scarsa solubilità in acqua e la notevole affinità con le particelle solide sospese ( $\log K_{ow}$ ) su cui si adsorbe abbastanza stabilmente, fanno sì che tenderà ad accumularsi, se introdotto in ambienti idrici, soprattutto nei delta e negli estuari (trappole sedimentarie).

## 1.2 Nomenclatura

### Nome IUPAC

del maggior componente (p,p'-DDT): 1,1,1-tricloro-2,2-bis(4-clorofenil)etano  
1,1,1-tricloro-di-(4-clorofenil)etano  
1,1,1-tricloro-2,2-bis(clorofenil)etano

per la miscela:

### Nome C.A.

1,1'-(2,2,2-tricloroetilidene)bis(4-clorobenzene)CAS RN

### Codice ufficiale

OMS 16

ENT 1506

### Altri nomi

diclorodifeniltricloroetano

figura 1 - Struttura del *p,p'*-DDT e dei suoi isomeri

(many of the compounds also exist as *o,p'*-isomers and other isomers)

Name DDT and its major metabolites	Chemical name	R	R'	R''
DDT	1,1'-(2,2,2-trichloroethylidene)-bis[4-chlorobenzene]	-Cl	-H	-CCl <sub>3</sub>
DDE <sup>a</sup>	1,1'-(2,2-dichloroethylidene)-bis[4-chlorobenzene]	-Cl	None	=CCl <sub>2</sub>
TDE(DDD) <sup>a, b</sup>	1,1'-(2,2-dichloroethylidene)-bis[4-chlorobenzene]	-Cl	-H	-CHCl <sub>2</sub>
DDMU <sup>a</sup>	1,1'-(2-chloroethylidene)-bis[4-chlorobenzene]	-Cl	None	=CHCl
DDMS <sup>a</sup>	1,1'-(2-chloroethylidene)-bis[4-chlorobenzene]	-Cl	-H	-CH <sub>2</sub> Cl
DDNU <sup>a</sup>	1,1'-bis(4-chlorophenyl)ethylene	-Cl	None	=CH <sub>2</sub>
DDOH <sup>a</sup>	2,2-bis(4-chlorophenyl)ethanol	-Cl	-H	-CH <sub>2</sub> OH
DDA <sup>a</sup>	2,2-bis(4-chlorophenyl)-acetic acid	-Cl	-H	-COOH
Some related insecticides				
Bulan <sup>c</sup>	2-nitro-1,1-bis-(4-chlorophenyl)butane	-Cl	-H	NO <sub>2</sub>   -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>
Protan <sup>c</sup>	2-nitro-1,1-bis-(4-chlorophenyl)propane	-Cl	-H	NO <sub>2</sub>   -CHCH <sub>3</sub>
DMC	4-chloro-α-(4-chlorophenyl)-α-(methyl)benzenemethanol	-Cl	-OH	-CH <sub>3</sub>
dicoccol (Kelthane <sup>®</sup> )	4-chloro-α-(4-chlorophenyl)-α-(trichloromethyl)benzenemethanol	-Cl	-OH	-CCl <sub>3</sub>
chlorobenzilate <sup>c</sup>	ethyl 4-chloro-α-(4-chlorophenyl)-α-hydroxybenzeneacetate	-Cl	-OH	-C(O)OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
chloropropylate <sup>c</sup>	1-methylethyl 4-chloro-α-(4-chlorophenyl)-α-hydroxybenzeneacetate	-Cl	-OH	-C(O)OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
methoxychlor <sup>c</sup>	1,1'-(2,2,2-trichloroethylidene)-bis[4-methoxybenzene]	-OCH <sub>3</sub>	-H	-CCl <sub>3</sub>
Perthane <sup>c</sup>	1,1'-(2,2-dichloroethylidene)-bis[4-ethylbenzene]	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-H	-CHCl <sub>2</sub>
DFDT	1,1'-(2,2,2-trichloroethylidene)-bis[4-fluorobenzene]	-F	-H	-CCl <sub>3</sub>

<sup>a</sup> Recognized metabolite of DDT in the rat.

<sup>b</sup> As an insecticide, this compound has the ISO approved name of TDE, and it has been sold under the name Rothane<sup>®</sup>; in metabolic studies the same compound has been referred to as DDD; as a drug, it is called mitotane.

<sup>c</sup> Common name approved by the International Organization for Standardization (ISO).

### 1.3 Trasformazioni abiotiche del DDT

*La degradazione del DDT è altamente dipendente dalla presenza della luce del sole, soprattutto di alcune componenti dello spettro, come i raggi ultravioletti. In pratica la fotolisi del p,p'-DDT porta ad un prodotto principale, il DDE, ed uno secondario, il DDD.*

Più in particolare, è stata studiata la fotolisi del p,p,1-DDT e del suo prodotto primario di degradazione, il DDE, a seguito di irradiazione (260 nm) nel metanolo. I prodotti formati sono il DDMU, il diclorobenzofenone ed il diclorobifenile. Il diclorobenzofenone ha un ruolo di composto intermedio nella formazione del diclorobifenile. La presenza dei bifenili policlorati ha posto il problema di sapere se il DDT potesse essere una fonte di questi prodotti diffusi nell'ambiente.

Studi improntati sulla ricerca delle modalità di origine di tali sostanze hanno mostrato che il DDE si trasforma in dicloro-3,6 fluorenone che, tramite fotossidazione, passa allo stato d'acido dicloro-3,3' bifenicarbossilico-2. Una decarbossidazione ulteriore può dare delle tracce di dicloro-3,3' bifenile. La decarbossidazione di un altro prodotto della fotolisi del DDT, il triclorobenzofenone, può fornire delle tracce di triclorobifenile, il che dimostra che è egualmente possibile ottenere dei bifenili policlorati con più di 2 atomi di cloro.

L'irradiazione nei solventi organici non fornisce necessariamente una buona idea di quello che accade nell'ambiente, benché siano stati confermati i risultati ottenuti con i solventi irradiando dei vapori di DDT alla luce del sole. Nella figura 2 sono indicate le modalità proposte per la fotolisi nelle condizioni ambientali.

In studi ulteriori, si è irradiato, con raggi UV di differenti lunghezze d'onda, del DDE in soluzione, allo stato solido ed in fase gassosa. I risultati ottenuti sono espliciti in figura 3. Oltre ai prodotti della fotolisi già conosciuti è stato identificato un DDMU-tricloro e due composti con delle catene laterali più lunghe.

Queste due ultime sostanze non si formano tuttavia che con il DDE in soluzione, e sono il risultato di una reazione con il solvente.

In un lavoro recente sulla fotoisomerizzazione e la fotodegradazione del DDE nelle condizioni naturali simulate (solventi inerti più un solvente buon produttore di idrogeno, UV circa 300 nm), si è individuato il composto VIII (fig. 3) con i suoi 3 atomi di cloro legati al gruppo fenile e si è constatato che si trattava di un insieme di isomeri E e Z, che si è potuto separare e isolare.

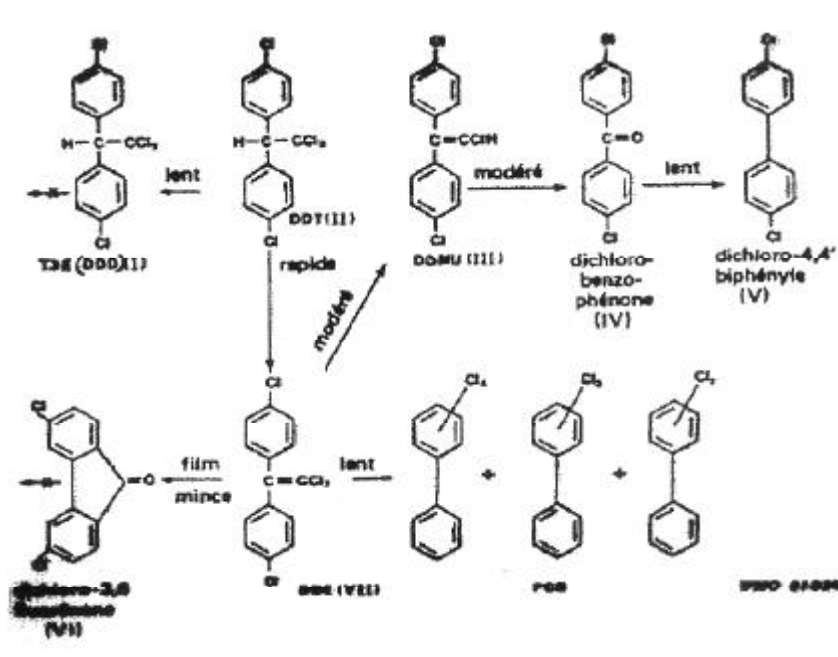
Questi due isomeri sono stati ritrovati in prodotti naturali come il tabacco e gli aghi di pino. Nel corso di queste ricerche si è ugualmente riscontrato il DDMU e, piuttosto che le due sostanze fin qui sconosciute, sono stati trovati un fenentrene tetraclorato e un difeniletilene tetraclorato.

Infine, la formazione dei bifenili tri e tetraclorati è stata confermata.

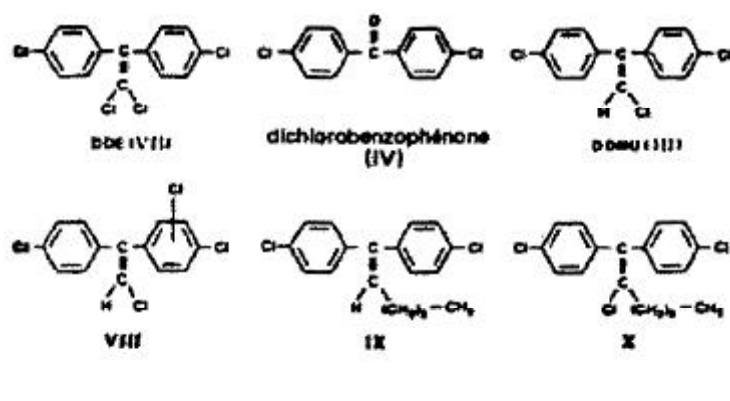
I composti adsorbiti hanno un comportamento intermedio tra il loro comportamento torochimico allo stato gassoso e quello allo stato solido. L'irradiazione del DDE adsorbito su un gel di silice con delle lunghezze d'onda superiori ai 230 nm ha condotto alla formazione di dicloro e di triclorobenzofenone. L'irradiazione del DDT e del DDE allo stato solido in una corrente d'ossigeno sotto una lunghezza d'onda superiore ai 230 nm ha condotto ad una mineralizzazione parziale dando del diossido di carbonio e dell'acido cloridrico.

I risultati qui presentati mostrano che è necessario tenere in considerazione un gran numero di composti clorati derivati dal DDT affinché possano essere esaminati gli effetti eventuali dei residui di quest'ultimo sull'ecosistema.

**Figura 2 - Schema proposto per la degradazione di vapori di DDT in presenza di luce solare**



**Figura 3** - *Prodotti di reazione del DDE irradiato con luce ultravioletta in differenti condizioni.*



## 1.4 Biotrasformazioni nel metabolismo dei mammiferi

***Vi sono due vie principali di trasformazione:***

1. perdita di una molecola di acido cloridrico con trasformazione in DDE;
2. degradazione in DDA attraverso il DDD.

La natura chimica del metabolita principale eliminato per via urinaria è stata chiarita per la prima volta da White e Sweeney nel 1945. Dopo aver somministrato a dei conigli, per 6 giorni a settimana, dosi di 100 mg/Kg per giorno di un DDT fondente a 107-108°C, gli autori hanno trovato nell'urina di questi animali una quantità considerevole di cloruro organico, mentre l'urina normale non ne contiene.

Gli autori hanno potuto isolare una sostanza cristallina contenente il 25,37% di cloro e fondente a 166-166,5°C, che hanno identificato come DDA. Il prodotto estratto dall'urina era identico a quello sintetizzato a partire dall'acido glyoxalico e dal clorobenzene, e a un prodotto ottenuto dalla degradazione chimica del DDT. L'identità delle tre sostanze e, di conseguenza, la loro natura chimica, è stata stabilita determinando il

punto di fusione dei prodotti e quello delle miscele, procedendo con un'analisi elementare e studiando le diffrazioni (sotto forma pulverulenta) e dimostrando la similitudine dei composti ottenuti per decarbossidazione. Si è constatato che il cloruro organico totale estratto dall'urina dei conigli non era solubile che all'80-85% in basi e in bicarbonato.

Si ritiene, inoltre, che il DDA non è il solo composto organoclorurato presente nelle urine.

Lavori posteriori dovuti a numerosi ricercatori hanno confermato che il DDA è il metabolita principale delle vie urinarie in tutti i mammiferi, compreso l'uomo. Si può aggiungere che, malgrado grandi progressi, la chimica analitica non ha ancora permesso di delucidare pienamente la natura degli altri metaboliti urinari.

Sono stati Pearce et al. nel 1952 a dimostrare per primi, a partire dai grassi umani, che il DDE si accumula nei tessuti. Gli autori hanno fatto notare che essi ignoravano se i composti rilevati provenissero dalla degradazione parziale dei residui di DDT sulle piante o se erano stati formati nell'organismo durante la digestione o dopo l'assorbimento. Si sa ora che certi alimenti contengono DDE, ma che l'uomo può anche metabolizzarlo a partire dal DDT. Il meccanismo esatto di questa biotrasformazione è ancora poco conosciuto.

Pearce et al (1952) hanno identificato il DDE comparando il comportamento colorimetrico e cromatografico (su colonna) del campione studiato. In un altro studio lo stesso laboratorio fornisce dettagli supplementari miranti a confermare l'identificazione dei composti, il che è stato ancora una volta confermato da ricerche ulteriori utilizzando la spettrometria infrarossa e la cromatografia in fase gassosa.

La parte del metabolismo del DDT che conduce al DDA è stata chiaramente spiegata da Peterson & Robinson che hanno messo in evidenza lo svolgimento delle trasformazioni rappresentate in figura 4.

Procedendo a dei trapianti d'organi, hanno potuto dimostrare che il fegato è capace di compiere la trasformazione del DDT, del DDE, del DDD, del DDMU e del DDMS, mentre i reni trasformano il DDMS, il DDNU e il DDOH. Culture di cellule embrionali di polmoni sono capaci di metabolizzare il DDT in DDA attraverso il DDD.

A seguito della scoperta del DDA si è postulato, per ragioni di ordine chimico, che il DDE rappresenta uno degli stadi della sua formazione. Tuttavia, secondo Peterson e Robinson, se si può produrre contemporaneamente DDE e DDA a partire dal DDT, il ratto è incapace di produrre del DDA, dopo somministrazione di DDE. Questa osservazione è contraddetta da Datta e da Datta & Nelson che affermano che alcuni ratti hanno trasformato del DDE in DDMU e che un metabolismo ulteriore ha condotto al DDA. Datta suggerisce che la predominanza della detossicazione attraverso il DDE o il DDD può dipendere sia dalla reazione fisiologica sia dalla quantità di tossico utilizzata. Quale che sia la ragione, il DDE resta stoccato più durevolmente del DDT.

Dosi per via orale di DDT tecnico o di p,p'-DDT non si accumulano che poco o nulla in DDE, benché possa essere perfettamente stoccato se lo si fornisce direttamente. Il modo con cui lo stock di DDE dell'organismo diminuisce è stato per lungo tempo oscuro. Nell'uomo e nelle foche, se una parte del DDE è espulsa tale e quale, l'eliminazione è facilitata tramite enzimi microsomici, il che suggerisce fortemente che il composto subisce un metabolismo, una coniugazione o entrambe. L'intervento del metabolismo è stato messo per la prima volta in evidenza con la scoperta di due derivati idrossidati del DDE negli escrementi di foche selvagge e nella bile delle foche. Facendo assumere del p,p'-DDE a dei ratti, si è scoperto che tre metaboliti rappresentavano, dopo 6 giorni, il 5% della dose assorbita. In seguito, è stato identificato un quarto derivato idrossidato nei ratti riceventi del p,p'-DDE. I derivati sono i seguenti: il più importante è il m-idross-p,p'-DDE, quindi l'o-idrossi-p,p'-DDE, poi il p-idross-m,p'-DDE ed infine il p-idross-p'-DDE. Per la formazione di questi quattro metaboliti e di un quinto, Sundstom ha proposto uno schema che utilizza il m,p-eposs-p,p'-DDE e l'o,m-epossi-p,p'-DDE. Ma non si è potuto isolare il quinto metabolita, né l'intermediario ipotetico.

Il DDE è trasformato in fenoli di facile eliminazione e anche in m-metilsuflone-p,p'-DDE. Si è trovato quest'ultimo composto nel lardo delle foche del Baltico in ragione di 4 mg/Kg con una concentrazione di 138 mg/Kg di DDE, di 10 mg/Kg di DDD, di 78 mg/Kg di DDT e di 150 mg/Kg di vari difenili policlorati e dei loro metaboliti.

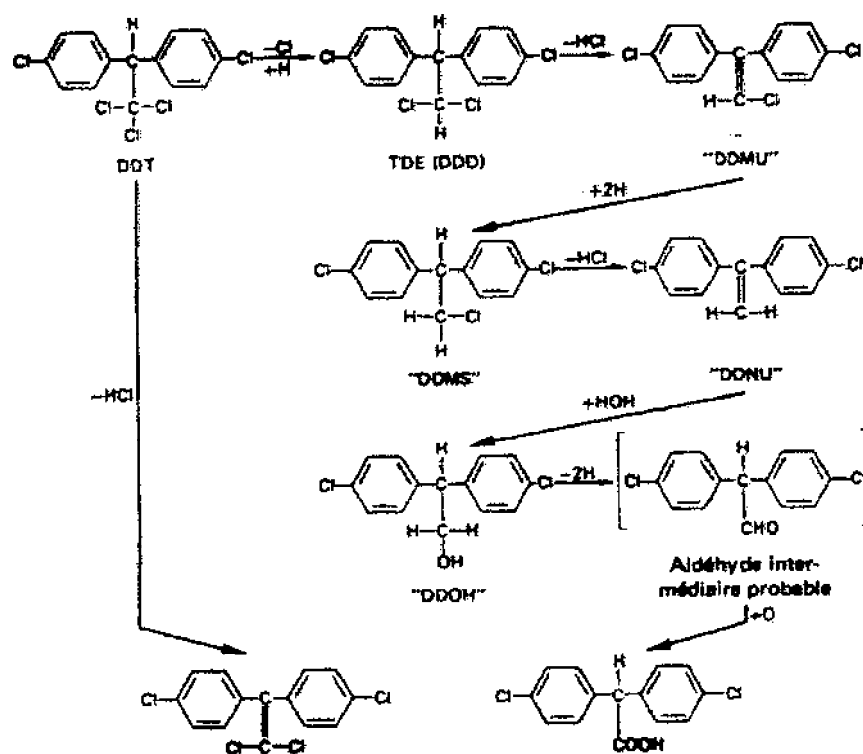


Vari autori hanno illustrato la conversione dell'o,p'-DDT in p,p'-DDT, ma quando hanno ripreso gli studi utilizzando un  $^{14}\text{C}$ -o,p'-DDT questo risultato non è stato confermato. Il picco cromatografico osservato nel corso delle prime ricerche, e che sembrava riconducibile al p,p'-DDT, era senza alcun dubbio dovuto alla presenza di un metabolita del o,p'-DDT, che potrebbe spiegare il metabolismo più rapido degli isomeri o,p' osservati nei ratti, nell'uomo e forse in altre specie. Si spiega anche, almeno in parte, la più grande rapidità di eliminazione dell'o,p'-DDT per idrossidazione del derivato iniziale nei ratti e nei polli e quella dell'o,p'-DDD preesistente nei ratti e nell'uomo. Sono stati trovati almeno 13 metaboliti nei ratti e 15 nei polli. L'idrossidazione, che non è stata osservata né con il p,p'-DDT né con il p,p'-DDD, è presente in tutte le specie, con tuttavia qualche differenza. Si è rilevato dell'o,p'-DDE e tre o,p'-DDE idrossidati negli escrementi dei polli, ma non in quelli dei ratti. In due pazienti affetti da carcinoma delle surrenali e trattati con delle dosi giornaliere di 2000 mg di o,p'-DDD sono stati ritrovati da 46 a 56% di queste dosi nelle urine dopo idrolisi acida. Appena più della metà di prodotti recuperati si presentavano nella forma o,p'-DDA e il resto sotto forma di derivati idrossidati come l'm-idrossi, il p-idrossi, l'm-idrossi-p-metossi e il p-idrossi-m-metossi-o,p'-DDA. Si è anche trovata qualche traccia di altri derivati idrossidati. Tutta l'idrossidazione si è prodotta su un ciclo portante un atomo di cloro in posizione orto.

Il composto che Peterson e Robinson avevano identificato come "aldeide intermedio probabile" è stato sintetizzato in seguito e si dimostrato altamente instabile, confermando quello che i primi autori avevano presunto, cioè che vi sono poche possibilità di potere essere stoccato nei tessuti in quantità misurabili.

Dei composti che appaiono nella figura 4, solo il DDT, il DDD, il DDE e il DDA sono correntemente rilevati nei tessuti e negli escrementi animali ed umani.

**Figura 4 - Biotrasformazioni del DDT nei mammiferi**



### 1.5 Biotrasformazioni nel metabolismo degli uccelli

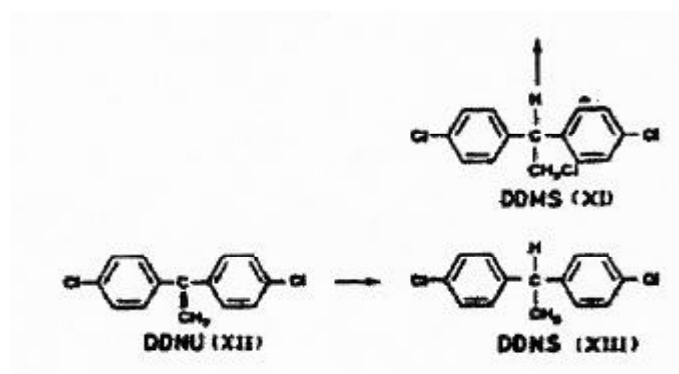
Il metabolismo comporta delle vie differenti secondo la specie. Dei lavori improntati sulla somministrazione di

dosi acute o ripetute a piccioni, quaglie e merli hanno mostrato che il DDE costituisce il metabolita primario in piccioni e quaglie ed il DDD nei merli.

La produzione di DDD è possibile anche nei piccioni, ma essa è secondaria e non passa attraverso il DDMU, contrariamente a ciò che accade nei mammiferi.

Anche il DDA, prodotto dalla degradazione del DDMU nei mammiferi, non si forma nei piccioni. Somministrando a dei piccioni il DDMS e il DDNU, si osserva che questi sono trasformati molto velocemente: il DDMS passa allo stato di DDMU ed il DDNU è rapidamente metabolizzato per essere espulso sotto forma di DDS, metabolita che non è stato trovato nei mammiferi, e vie metaboliche del DDT nei piccioni sono indicate in figura 5.

**Figura 5 - Biotrasformazioni del DDT nei piccioni**



## 1.6 Biotrasformazioni nel metabolismo degli insetti

Situazione analoga agli uccelli, con metabolizzazione di DDE nella *mosca domestica* e di DDD nella *Stomoxys calcitrans*. Alcune specie di insetti procedono alla detossicazione del DDT (*Triatoma infestans*, *Drosophila melanogaster*, *Culex tarsalis*).

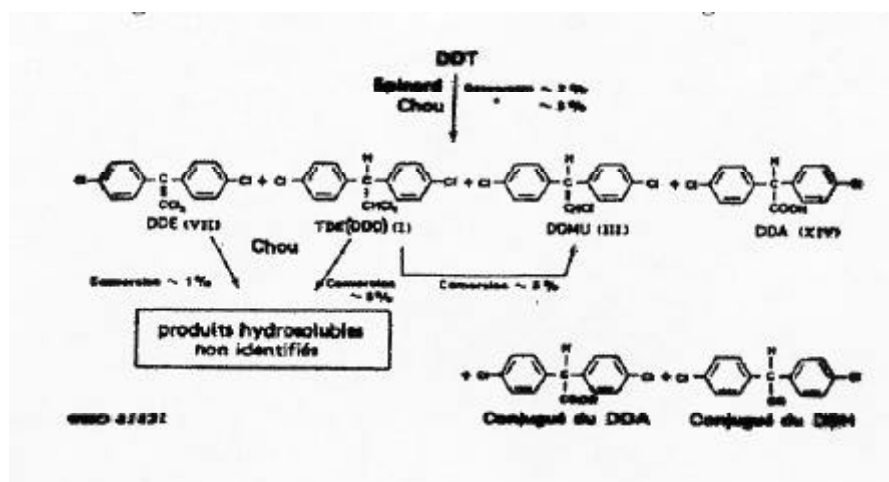
Le ricerche sul meccanismo di detossicazione del DDT negli insetti presentano un interesse molto particolare. In generale, il fenomeno di resistenza negli insetti è legato alla detossicazione dell'insetticida tramite una metabolizzazione in prodotti non tossici. Le vie di questo metabolismo negli insetti sono numerose e dipendenti dalle specie. La figura 6 non indica che i principali metaboliti.

Il primo prodotto di conversione identificato nella *mosca domestica resistente* è stato il DDE, in cui la conversione è catalizzata dal DDT-desidroclorase, che è stato già isolato allo stato puro negli anni 50.

Altri metaboliti sono il DDD (isolato per esempio nella *Stomoxys calcitrans*), il DDA (isolato per esempio nei *Quiscula quiscula*, *Heliothis virescens* e *Coleomegilla maculata*) e il diclorobenzofenone (isolato in *Leucophaea*). La detossicazione del DDT in *Triatoma Infestans*, *Drosophila melanogaster*, *Culex Tarsalis* e altre specie è realizzata tramite idrossidazione e conduce al keltano (figura 6), sostanza che è un acaricida commerciale. In numerose specie si è osservato un gran numero di prodotti di conversione idrosolubili non identificati, che sono stati passati in rassegna da Klein e Korte nel 1970.

Benchè non sia stato osservato il DDD come metabolita del DDT in *Culex tarsalis*, le differenze tra ceppi sensibili e resistenti hanno condotto alla conclusione che questo prodotto costituisce un intermediario nei processi di degradazione del DDT. Applicando a questi insetti del DDD marcato con il  $^{14}\text{C}$ , sono stati trovati come metaboliti principali il DDMU e il DDOH; inoltre, si è rilevata un'identità cromatografica tra 3 composti polari ed il DDA, il DBH e il PCBA, prodotti che sono stati ugualmente osservati dopo applicazione di DDMU contrassegnato al  $^{14}\text{C}$ . La comparsa del PCBA indica la rottura completa di uno dei due cicli del DDT e, anche, la possibilità di una biodegradazione completa della molecola.

Figura 6 - Prodotti della conversione del DDT negli insetti

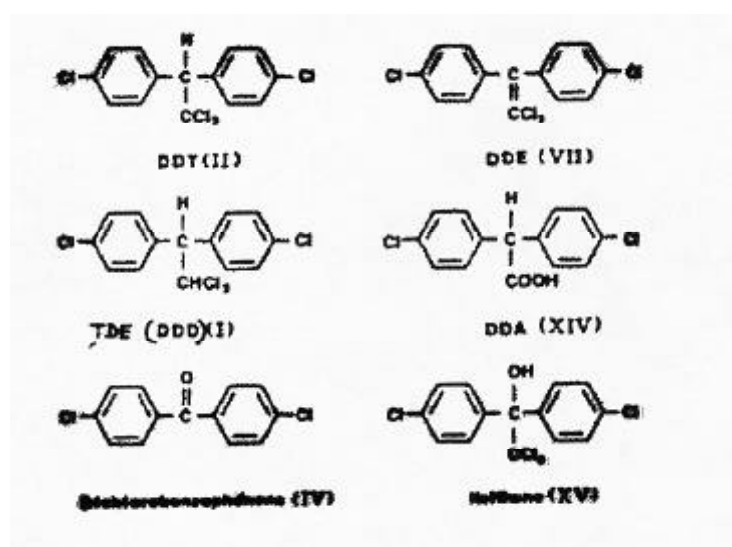


### 1.7 Biotrasformazioni nei vegetali superiori

Benché la trasformazione del DDT nei vegetali superiori sia un fenomeno limitato (2% dopo 18 giorni negli spinani, 5% dopo 14 settimane nei cavoli), non si può trascurarla poiché una frazione considerevole di DDT utilizzato a scala mondiale è applicato alle piante, intenzionalmente o non. I prodotti di conversione identificati sono la DDE, il DDD, il DDMU, il DDA, dei coniugati del DDA ed un coniugato del DBH. Questo significa che i metaboliti nelle piante non sono chimicamente differenti da quelli che sono stati rilevati negli altri organismi.

In un frutteto di meli trattati ogni anno, è stato misurato l'accumulo e la distribuzione del p,p'-DDT sopra e nelle radici, le foglie, la scorza ed i frutti oltre che su e nelle radici e le parti aeree dell'erba circostante. Durante 13 anni, si sono verificati aumenti, nelle scorze delle mele, del contenuto percentuale di DDE, DDD e DDMU in rapporto al DDT, senza dubbio in seguito ad una decomposizione di quest'ultimo sulla scorza (<10%). Si è ugualmente rilevato del DDE e del DDD dopo applicazione di p,p'-DDT su del cotone. Queste due sostanze sembrano essere dei metaboliti correnti del DDT nelle piante. E' stato attualmente osservato dell'o,p'-DDT nelle ultime due esperienze, ma sembra che si trattasse di un'impurità del DDT e non di un metabolita.

Figura 7 - Conversione del p,p'-DDT nei cavoli e negli spinaci



## 1.8 Biotrasformazioni nel suolo e nei microrganismi

La reazione metabolica più diffusa del DDT nei microrganismi sembra essere una dechlorazione riduttrice che conduce alla formazione di DDD. Ciò è stato dimostrato in *Escherichia coli* (nell'intestino dei ratti), in *Aerobacter aerogenes*, in *Proteus vulgaris* e in alcuni lieviti.

Contrariamente a ciò che accade negli animali superiori, la dechlorazione è un fenomeno anaerobico, catalizzato dal citocromo-ossidasi ridotto. La Fe(II)-citocromo-ossidasi isolata in *Aerobacter* trasforma il DDT in DDD, in vitro. La conversione del DDT in DDD in masse d'acqua e in altri ambienti riduttori caratteristici di ambienti ricchi in materia morta o in decomposizione è mediata dalle ferroporfirine ridotte. Questa scoperta ha un significato ambientale considerevole, poiché la maggior parte della materia vivente contiene ferroporfirine legate a delle proteine nelle molecole complesse. La decomposizione della materia organica libera le ferroporfirine, che possono dunque essere considerate come degli agenti ambientali largamente diffusi, capaci di trasformare, su vasta scala, i residui di DDT in DDD meno persistente, poiché suscettibile di degradazioni biotiche e abiotiche ulteriori.

Ciononostante, la formazione del DDE e del DDA a partire dal DDT attraverso i microrganismi è ugualmente possibile. Stenersen ha isolato del DDE e del DDD a partire dal *Serratia marcescens* e dall'*alkaligenes faecalis*. Patil et al. hanno isolato del DDA da colture microbiche estratte dai suoli coltivati.

In seguito ad un'esperienza su un modello con dei fanghi attivati anaerobici e del p,p'-DDT contrassegnato al  $^{14}\text{C}$ , si è rilevato, tra i prodotti di conversione, del DDD, del p,p'-diclorobenzofenone, del DDMU e un metabolita sconosciuto, il DDCN. Quest'ultimo prodotto, non minore, è stato ugualmente scoperto in uno strato dei sedimenti del lago Malaren, in Svezia (0,2 mg per Kg di materia secca). Il DDCM non si forma attraverso l'intermediario del DDD né del DDE, ma direttamente a partire dal DDT.

## 1.9 Conclusioni

Una volta introdotto nell'ambiente, il DDT è suscettibile di una vasta gamma di trasformazioni con possibilità di formazione di una moltitudine di prodotti. Ne sono stati identificati circa 20 (compresi metaboliti che si formano nei mammiferi), ma la struttura chimica di numerosi altri resta ancora sconosciuta. Si sa molto poco delle proprietà tossicologiche di tutti questi derivati, ad eccezione dei principali come il DDE e il DDD. E' un punto di cui bisogna tenere conto per la valutazione degli effetti indesiderabili del DDT sull'ambiente. Tuttavia si sa ancora meno sul divenire nell'ambiente, di numerosi altri pesticidi compresi quelli utilizzati al posto del DDT.

L'utilizzo agricolo dell'insetticida noto con il termine di DDT consisteva nello spargimento, sui suoli coltivati, di preparati industriali in cui la somma dei due isomeri p,p'-DDT e o,p'-DDT raggiungeva circa il 92%. Il persistere del composto clororganico nei vari comparti ambientali comporta, però, una progressiva alterazione del p,p'-DDT soprattutto in DDE (in ambiente aerobico) ad opera sia del metabolismo animale che della luce solare e in minor misura da parte di processi vegetali. Qualora si instaurassero condizioni anaerobiche prevarrebbe l'azione dei microrganismi e dei prodotti della decomposizione di organismi superiori (ferroporfirine) con conseguente maggiore produzione di DDD rispetto al DDE.

In ogni caso, la percentuale di DDT tenderebbe progressivamente a diminuire a vantaggio del contenuto in DDD e DDE. Ciò consente di farsi un'idea, almeno qualitativa, sull'età della contaminazione: infatti, più la composizione percentuale dei 3 isomeri è sbilanciata verso DDD e DDE, più la contaminazione è "antica", viceversa, si può considerare recente se la percentuale relativa di DDT si avvicina al 90%. Inoltre, qualora predominasse il DDD sul DDE, si potrebbe affermare che l'inquinante ha subito processi di trasformazione anaerobici; viceversa, se il DDE è più abbondante del DDD, l'alterazione del DDT è avvenuta ad opera di organismi superiori in ambienti fotici e aerobici.

**E' importante ribadire che i preparati industriali, quali quelli generalmente utilizzati in agricoltura, hanno percentuali di DDT s.s. prossime al 92%, quindi, qualora in qualche comparto ambientale venisse riscontrata una percentuale di p,p'-DDT + o,p'-DDT superiore a detta percentuale, si dovrebbero considerare le seguenti 3 ipotesi:**

- le analisi non sono state precise;
- esistono processi ambientali, a noi sconosciuti, che possono condurre ad un arricchimento del

**p,p'-DDT e dell'o,p'-DDT rispetto al DDE e al DDD;**

**- sono state immesse nell'ambiente miscele con percentuali di p,p'-DDT + o,p'-DDT superiori al 92%.**

Nel presente documento, verrà considerata recente una contaminazione in cui il DDT è prossimo al 90%, non recente se il DDT scende al di sotto del 50% e di età intermedia per percentuali comprese tra il 50% ed il 90%. Quanto detto vale in "condizioni medie" dal punto di vista dell'attività dell'ambiente fisico-chimico in cui il composto si trova e di cui, allo stato, non si hanno notizie.

Da non trascurare è, infine, il fatto che l'uso agricolo del DDT, in Italia, è vietato dalla metà degli anni 70; per cui qualsiasi fenomeno di contaminazione recente rilevato in seguito a tale data è da attribuire a fonti diverse da quella agricola (stabilimenti industriali di produzione del pesticida per esportazione, discariche incontrollate ecc.).

## **2. STATO DI CONTAMINAZIONE DEI COMPARTI ABIOTICI**

### **2.1 Introduzione**

Per determinare qualitativamente il grado di contaminazione è stato considerato il rapporto tra il valore del contenuto in  $\text{DDT}_{\text{tot}}$  nelle aree inquinate ed il "valore di fondo", determinato per tutti i comparti analizzati e considerato come tenore "normale" attribuibile all'uso diffuso che si è fatto del DDT in agricoltura nei decenni passati.

In base a questa metodologia, sono state stabilite le seguenti classi:

<b>Rapporto tra valore area inquinata e valore di fondo</b>	<b>Classe di contaminazione relativa</b>
<b>0-1</b>	<b>bassa</b>
<b>1-2,5</b>	<b>medio-bassa</b>
<b>2,5-5</b>	<b>medio-alta</b>
<b>5-10</b>	<b>alta</b>
<b>10-15</b>	<b>molto alta</b>
<b>&gt; 15</b>	<b>molto grave</b>

Inoltre, è stata calcolata l'estensione areale delle contaminazioni procedendo ad una misura approssimata delle superfici proiettate sul piano orizzontale.

In tal modo, ogni sito contaminato è stato identificato da una coppia di valori: lo scostamento dal valore di fondo e l'estensione areale in pianta. Ciò ha consentito, per quanto riguarda la contaminazione dei sedimenti del Lago Maggiore, di definire, in prima approssimazione, la percentuale di fondale lacustre inquinato.

### **2.2 Stato dell'inquinamento delle acque della falda idrica superficiale**

L'acquifero è a circa 6 dal p.c., nei sedimenti su cui sorge, a Pieve Vergonte, uno stabilimento industriale ex-produttore di DDT, e circola in sabbie e ghiaie recenti con limite impermeabile di flusso a circa 43 m di profondità. Il livello di base idraulico della falda è costituito dal fiume Toce, verso cui drenano le acque con un gradiente che, al di sotto del sito industriale, è pari a circa 0,4%, per diminuire progressivamente fino a 0.25%.

Uno studio compiuto dalla Dames&Moore dall'agosto 1997 all'agosto 1998, mette in evidenza la presenza di un inquinamento dell'acquifero nei settori immediatamente a valle dello stabilimento.

Infatti le analisi sui contenuti in DDT ed isomeri nelle acque della falda superficiale sono spazialmente molto dettagliate e coprono il periodo che va dall'agosto 1997 all'agosto 1998. I prelievi sono stati effettuati da piezometri collocati all'interno dello stabilimento industriale ed a valle idraulica di esso; inoltre, il campionamento è stato effettuato anche in un pozzo sito a monte idraulico. L'uso diffuso che si è fatto del DDT in agricoltura nei decenni passati conduce ragionevolmente a pensare che un certo tenore in DDT nelle acque di falda sia da considerarsi come "normale"; per poter individuare eventuali episodi di contaminazione recenti e di diversa tipologia è quindi necessario definire il "valore di fondo".

In base ai dati a disposizione e volendo valutare la possibilità che gli apporti di DDT provengano dallo stabilimento, è stato assunto come valore normale quello riscontrato, mese per mese, nel pozzo P2 situato a monte del sito industriale sopracitato. Tale valore è stato sottratto ai contenuti riscontrati in tutti gli altri piezometri e nelle tabelle seguenti sono riportati i risultati del calcolo: in neretto sono evidenziati i casi più eclatanti di contaminazione.

La comparazione delle analisi mensili, mette in evidenza la presenza di picchi di concentrazione negli ultimi mesi equinoziali nei pozzi 951, 952, 953, 954, 956, 958, DMW1, DMW2, PE1, PE4, PE5, PE6, PE7, PE8, P2; l'andamento è invece più irregolare nei pozzi 955, 957, PE2, PE3, PE9; il pozzo DMW3 presenta invece un picco in tarda estate e fine autunno. La variabilità del contenuto mensile lascia intendere che la sorgente inquinante potrebbe essere costituita dai suoli contaminati, lisciviati in occasione delle precipitazioni. A questo proposito sarebbe opportuno conoscere i dati meteorologici relativi al periodo dei prelievi e le date di apertura e chiusura dell'impianto.

Quindi si conclude che una porzione della falda (considerata in proiezione sulla superficie del suolo) stimata pari a circa a  $264 \cdot 10^3 \text{ m}^2$  risulta essere contaminata dal DDT e dai suoi isomeri con contenuto medio annuale superiore a  $0,0002 \text{ mg/l}$ ; di questi,  $11 \cdot 10^3 \text{ m}^2$  con contenuto compreso tra  $0,0004 \text{ mg/l}$  e  $0,0005 \text{ mg/l}$ ;  $10 \cdot 10^3 \text{ m}^2$  con contenuto compreso tra  $0,0005 \text{ mg/l}$  e  $0,001 \text{ mg/l}$ ;  $39 \cdot 10^3 \text{ m}^2$  con contenuto compreso tra  $0,001 \text{ mg/l}$  e  $0,005 \text{ mg/l}$ . Chiaramente le aree sono state calcolate in maniera approssimativa, considerando raggi soggettivi di uguale contaminazione attorno ai piezometri; tuttavia, l'area di  $264 \cdot 10^3 \text{ m}^2$  con contenuto superiore a  $0,0002 \text{ mg/l}$  e quella di  $39 \cdot 10^3 \text{ m}^2$  con superiore a  $0,001 \text{ mg/l}$ , possono essere considerate abbastanza vicine alla realtà dell'area esaminata.

Lo scostamento dal "valore di fondo" nell'area maggiormente contaminata è pari a circa 46 volte, mentre quelle relative alla più vasta area contaminata è circa il triplo.

Le conclusioni sono riassunte nella tabella seguente:

Area contaminata (Km <sup>2</sup> )	Contenuto medio DDT tot (mg/Kg)	Rapporto tra valore area contaminata (medio) e Valore di fondo	Grado di contaminazione relativa
0.039	$0.001 < x < 0.005$	46	Molto grave
0.010	$0.0005 < x < 0.001$	12	Molto alto
0.011	$0.00044 < x < 0.0005$	7	Alto
0.204	$0.0002 < x < 0.0004$	5	Medio-alto

Inoltre, in base all'analisi dei rapporti percentuali tra i tre isomeri principali (DDT, DDE, DDD), è possibile individuare picchi di contaminazione recente da parte dell'insetticida laddove la percentuale del p,p'-DDT si avvicina al 90% o addirittura supera tale valore percentuale (**tenendo presente quanto detto in precedenza riguardo a valori percentuali di DDT s.s. superiori al 92%**). Ciò è stato verificato per diversi mesi del periodo di osservazione per 8 pozzi posti all'interno del sito industriale o immediatamente a valle dello stesso; si è verificato lo stesso fenomeno, inspiegabilmente ad una prima analisi, anche in 2 pezzi posti a monte idraulico (di cui uno però all'interno del perimetro dello stabilimento) ed in 2 posti molto a valle dello stesso (vedi tabelle allegate).

Inoltre, sempre analizzando la carta della contaminazione della falda, si può asserire che vi sia apporto di  $\text{DDT}_{\text{tot}}$  da parte della falda alle acque del fiume Toce, con concentrazioni comprese tra  $0,0002$  e  $0,0004 \text{ mg/l}$ , cioè con un media di  $\text{DDT}_{\text{tot}}$  5 volte superiore rispetto al valore di fondo attribuibile al Toce (assumendo un valore di fondo uguale per le acque di falda e per le acque di ruscellamento superficiale).

L'affermazione contenuta nello studio della Dames&Moore, secondo cui le acque del Toce sarebbero già ecologicamente compromesse a molte dello stabilimento, è tutta da dimostrare. Le acque del Toce, tenendo conto del "valore di fondo" rilevato nel pozzo P2 (situato a monte dello stabilimento) e dei risultati delle analisi, non appaiono inquinate nei tratti a monte del sito ove si produceva DDT.

Consideriamo ora le singole analisi mensili per mettere in risalto eventuali episodi di maggiore contaminazione. Nel dicembre 1997, nel piezometro 954, è stato misurato un contenuto di  $\text{DDT}_{\text{tot}}$  pari a 0,030 mg/l, mentre nell'aprile 1998, nel piezometro 956, è stato rilevato un contenuto di DDT pari a 0,018 mg/l. Questi due picchi, come si può verificare nella carta allegata, sono stati riscontrati in 2 piezometri posti all'interno dello stabilimento ed immediatamente a valle idraulica della falda superficiale. I due valori critici si discostano rispettivamente di 500 e 300 volte rispetto al valore di fondo, evidenziando quindi fenomeni localizzati, nel tempo e nello spazio, di inquinamento oggettivamente ben al di sopra del livello denominato come "molto grave".

### 2.3 Stato dell'inquinamento delle acque del fiume Toce e del lago Maggiore

Non avendo altri dati a disposizione, si è assunto, in via prudenziale, come "valore di fondo" per le acque di ruscellamento superficiale (Toce, Marmazza e Lago Maggiore), quello rilevato nel pozzo captante la falda superficiale e situato a monte dello stabilimento (P2), pari a 0,00006 mg/l.

Com'era logico attendersi, data la scarsissima solubilità del DDT in acqua, in tutti i controlli effettuati su questo comparto non sono mai stati riscontrati valori superiori ai limiti di rilevabilità nei numerosi siti del lago Maggiore presso i quali sono stati effettuati prelievi e analisi di laboratorio (quelli cioè antistanti le città di Ghiffa, Cannobbio, Pallanza, Locarno e Belgirate); anche per il fiume Toce le analisi hanno dato esiti negativi (perché, laddove è stato riscontrato DDT, il valore è risultato confrontabile con il "fondo").

Situazione diversa invece si è verificata, nel giugno del 1996, per le acque del rio Marmazza, per il quale, a monte del sito industriale, non è stato rilevato DDT, mentre a valle la concentrazione netta è stata pari 0,00674 mg/l, con una percentuale di DDT pari al 70,6% e di DDE pari al 29,4%, quindi relativamente recente. Considerata la scarsissima solubilità del DDT in acqua, si può affermare che la sua presenza nel rio Marmazza a valle dello stabilimento deve essere necessariamente il risultato di un rilascio recente (dilavamento di suoli contaminati o sversamenti di miscele invecchiate, altrimenti la percentuale del p,p'-DDT sarebbe prossima al 90%). Lo spostamento percentuale dal "valore di fondo" è pari a circa 110 volte.

Per le acque superficiali si può quindi affermare che l'inquinamento è praticamente assente nel Lago Maggiore, nel rio Marmazza a monte dell'attraversamento dello stabilimento industriale e nel fiume Toce; le concentrazioni riscontrate invece nel rio Marmazza a valle dello stabilimento inducono a ipotizzare che un apporto puntuale di inquinante esiste proprio da parte della suddetta industria (sia direttamente che indirettamente attraverso lisciviazione di suoli inquinati o apporti dalla falda).

Tuttavia, la scarsa solubilità del DDT fa ritenere che la diffusione dell'inquinamento nelle masse acquatiche sia circoscritta a quelle site immediatamente a valle dello stabilimento e sia limitato ai tempi immediatamente successivi all'apporto, per trasferirsi poi rapidamente ad altri comparti biotici e/o abiotici, che fungono da vettori dell'inquinamento.

### 2.4 Stato dell'inquinamento dei sedimenti del fiume Toce, del rio Marmazza e del lago Maggiore

Per determinare il "valore di fondo" relativo alla contaminazione dei sedimenti, imputabile all'uso che si è fatto del DDT in agricoltura, sono stati analizzati i dati relativi a 3 carote prelevate, nel 1991, nei laghi di Como, di Garda e nel **bacino meridionale** del Lago Maggiore (Ispra). In base alle analisi (vedi tabella 4 e grafici 1 e 8) sono stati stabiliti graficamente, per i sedimenti dei tre laghi, i seguenti contenuti imputabili a sorgenti diffuse che verranno considerati come "fondo locale":

à Lago Maggiore	=	0.075 mg/Kg $\text{DDT}_{\text{tot}}$
à Lago di Garda	=	0.003 mg/Kg $\text{DDT}_{\text{tot}}$
à Lago di Como	=	0.015 mg/Kg $\text{DDT}_{\text{tot}}$



In prima approssimazione, verrà considerato il “valore di fondo” rilevato ad Ispra per tutto il bacino di sedimentazione del Lago Maggiore e delle aree di deposizione fluviale del Toce e del rio Marmazza (in quanto appartenenti allo stesso bacino idrografico); tale operazione appare legittima anche in base alle seguenti considerazioni, relative al Toce ed al Marmazza.

Per quanto riguarda i sedimenti del fiume Toce, i prelievi e le analisi del giugno 1996 sul primo centimetro superficiale, mostrano una uniformità di risultati sia per il sito a monte della confluenza con il Marmazza che per quello a valle (quindi a valle dell’impianto industriale): *entrambi i contenuti di DDT rilevati sono da considerarsi come “valore di fondo” e quindi normali per l’area esaminata.* E’ da precisare che la litologia non è ottimale per l’adsorbimento di eventuali inquinanti clororganici, trattandosi di terreni molto permeabili (sabbie grossolane). Per questo motivo questo risultato si considera poco attendibile.

*Viceversa, le analisi sui campioni prelevati nel febbraio del 1998 mostrano una sostanziale differenza tra il sito a monte, dove non è stato rilevato DDT e quello a valle, dove il contenuto netto è risultato pari a 0,915 mg/Kg.* Queste analisi sono state condotte dopo aver effettuato una setacciatura del sedimento con maglie di 0,063 mm di luce, in modo da sottoporre ad analisi solo il materiale fine che può trattenere gli inquinanti; si considera questa procedura maggiormente precisa e ciò fa sì che verranno considerati attendibili i risultati che da essa discendono. Si conclude che il sedimento del fiume Toce, in un settore a valle dello stabilimento, risulta contaminato da DDT con percentuali di scostamento dal valore di fondo di 12 volte.

Inoltre, il confronto tra il contenuto percentuale dei 3 isomeri emte in evidenza che il DDT è al 55,6%, il DDE al 15,1% ed il DDD al 29,3%, mostrando quindi che la contaminazione non può considerarsi recentissima.

Per quanto riguarda il rio Marmazza (giugno 1996), il sedimento a monte del sito industriale non mostra alcuno spostamento dal valore di fondo, mentre quello a valle mostra una grandissima contaminazione (valore netto di 20,125 mg/Kg); diverse sono però le litologie, visto che a monte trattasi di sabbie grossolane e a valle di sabbie limose. Tuttavia, una differenza così netta difficilmente si può imputare alla sola diversa litologia, come già affermato da tecnici e funzionari della ASL competente. Lo spostamento percentuale dal valore di fondo è pari a circa 270 volte, indicando una grave contaminazione dei sedimenti del rio Marmazza a valle dell’impianto industriale.

Il confronto tra i rapporti percentuali dei 3 isomeri mette in risalto che il DDT è al 63.4%, il DDE al 20.6%, il DDD al 16.0%, quindi la contaminazione si può considerare né recente né antica.

Per quanto riguarda i sedimenti del Lago Maggiore, dati ed informazioni riguardano esclusivamente la Baia di Pallanza, trappola sedimentaria che riceve soprattutto il trasporto solido del sistema fluviale avente come asta principale il Toce.

Da notare che la superficie indagata è di soli 18 Km<sup>2</sup> a fronte di una superficie totale del lago di 212 Km<sup>2</sup> (8,5%).

Le carote sono state prelevate in 6 siti che sono (vedi carte allegate e tabelle 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8):

- à SUNA (tabl. 5)
- à FERIOLO TOCE (tab.2)
- à DINO BAVENO (tab. 6)
- à STRESA RENO (tab. 8)
- à STRESA (tab. 7)
- à INTRA FORTE (tab. 3)

Studi su isotopi radioattivi mettono in evidenza che il tasso di sedimentazione per il sito di Feriolo Toce è di circa 1 cm/mese, mentre per le aree più lontano al delta del Toce è di circa 0,067 cm/anno (1 cm/ 15 anni). Considereremo quindi dapprima una carta della contaminazione dei sedimenti del lago Maggiore per gli anni che vanno dal 1966 al 1981 e poi dal 1982 ai giorni nostri; solo in seguito si porrà l’attenzione

sulla carota prelevata in Feriolo Toce, visto che fornisce informazioni molto più dettagliate sull'evoluzione dell'inquinamento, mese per mese, dall'ottobre del 1994 al maggio del 1996.

Per quanto riguarda il periodo 1966-81 i dati sono i seguenti (detratto sempre il fondo):

à	SUNA	=	0.061 mg/l DDT <sub>tot</sub>
à	DINO BAVENO	=	0mg/l DDT <sub>tot</sub>
à	STRESA	=	0,070 mg/l DDT <sub>tot</sub>
à	STRESA RENO	=	0 mg/l DDT <sub>tot</sub>
à	INTRA FORTE	=	0.031 mg/l DDT <sub>tot</sub>

Il confronto tra il contenuto percentuale dei 3 isomeri mette in evidenza quanto segue:

Località	DDT %	DDD %	DDE %
Suna	8.8	47.1	55.1
Dino Baveno	21.9	34.4	43.7
Stresa	71.2	19.9	8.9
Stresa Reno	70.7	20.7	8,6
Intra Forte	30.2	50.9	18.9

Per quanto riguarda invece il periodo 1982-1996 i dati sono i seguenti:

w	SUNA	=	0.036 mg/l DDT <sub>tot</sub>
w	DINO BAVENO	=	0.129 mg/l DDT <sub>tot</sub>
w	STRESA	=	0 mg/l DDT <sub>tot</sub>
w	STRESA RENO	=	0.146 mg/l DDT <sub>tot</sub>
w	INTRA FORTE	=	0.139 mg/l DDT <sub>tot</sub>
w	FERIOLO TOCE	=	0.328 mg/l DDT <sub>tot</sub> (valore medio su 20 cm di sedimento)

Il confronto tra il contenuto percentuale dei 3 isomeri mette in evidenza quanto segue:

Località	DDT %	DDD %	DDE %
Suna	29.2	40.7	30.1
Dino Baveno	42.2	341.3	23.5
Stresa	21.2	51.5	27.3
Stresa Reno	55.9	31.1	13.0
Intra Forte	23.0	55.9	21.1

Si nota come, tranne per i siti di Suna e Stresa, per gli altri vi è un aumento del contenuto totale di DDT<sub>tot</sub> nei sedimenti relativi al periodo più recente. Inoltre i confronti percentuali tra i vari isomeri non consentono di individuare una sorgente di contaminazione molto recente per nessun sito considerato.

Dalla mappa della contaminazione (vedi allegati) relativa al periodo 1966-81 si nota che il picco della contaminazione da DDT<sub>tot</sub> è localizzato lungo l'allineamento NNW-SSE (Suna-Stresa), con diminuzione procedendo verso W (Baveno) e verso SE (Stresa-Reno); purtroppo non si hanno dati relativi a questi anni per il sito di Feriolo-Toce, per cui la carta è da considerarsi fortemente incompleta. Tuttavia, si può affermare che i sedimenti risalenti al quindicennio 1966-81 risultano contaminati su un'area (almeno per quanto si può dire con i dati in nostro possesso) pari a circa 10 Km<sup>2</sup>, con spostamento dal valore di fondo pari al circa il 72%, quindi non molto marcato (praticamente il valore massimo riscontrato in Stresa è circa il doppio del valore di fondo).

Essendo la superficie totale del lago pari a 212 Km<sup>2</sup>, la percentuale di sedimenti inquinati, almeno per quanto si può affermare dalle informazioni disponibili, risulta essere pari al 4,7%.

Al contrario, la carta della contaminazione relativa al quindicennio recente (1981-96) mostra un picco di contaminazione in prossimità della foce del Toce con progressiva diminuzione procedendo verso SE con un minimo in una vasta area allineata N-S in corrispondenza delle località Suna e Stresa; tale zona di minimo funge da elemento di simmetria tra due aree in cui la contaminazione è compresa tra 0,1 e 0,2 mg/Kg. Infatti, in corrispondenza di Stresa-Reno ed Intra-Forte, si riscontra un aumento della contaminazione, fatto probabilmente dovuto alla deposizione di particelle argilloso-limose sfuggite alla trappola sedimentaria costituita dalla Baia di Pallanza.

L'analisi areale locale, mostra approssimativamente che le zone contaminate con quantità di DDT superiori ai 0,3 mg/Kg hanno una superficie di 0,5 Km<sup>2</sup>, quindi con una percentuale dello 0,2% ed uno spostamento medio dal valore di fondo 4 volte maggiore. L'area contaminata con concentrazioni comprese tra 0,2 e 0,3 mg/Kg risulta essere pari a circa 2 Km<sup>2</sup>, con una percentuale dello 0,9% rispetto all'areale lacustre; lo spostamento medio dal valore di fondo è pari a 3 volte.

L'area con contaminazione tra 0,1 e 0,2 Mg/Kg risulta essere pari a circa 8 Km<sup>2</sup> (3,8%) con spostamento medio dal valore di fondo di circa 2 volte.

Infine l'aree contaminate con concentrazioni <0,1 mg/kg risulta essere pari a 8 km<sup>2</sup> (3,8%), con spostamento medio del valore di fondo di circa il 67%.

In totale, l'area contaminata risulta essere pari a 18.5 Km<sup>2</sup> (8.8%) con spostamento medio ponderato dal valore di fondo pari al 163%.

I risultati sono riassunti nella tabella seguente:

Area contaminata (Km <sup>2</sup> )	Percentuale rispetto alla superficie lacustre	Contenuto di DDT tot (mg/Kg)	Scostamento percentuale dal valore di fondo	Grado di contaminazione (scost. %)
0.5	0.2 %	>0.3	437%	medio-alto
2	0.9 %	0.2<X<0.3	333.3%	medio-alto
8	3.8 %	0.1<X<0.2	200%	medio-bassoc
8	3.8 %	<0.1	67%	basso
Totale= 18.5	8.8 %	0.122 (media ponderata)	163% (media ponderata)	medio-basso

Discorso completamente a parte merita il sito di Feriolo, per il quale si hanno analisi più dettagliate (in allegato tabella 2), posto in un'area sotto la diretta influenza del trasporto solido da parte del fiume Toce. In base al tasso di sedimentazione calcolato nella fascia di delta dell'immissario, i dati a disposizione consentono di ricostruire la storia mensile della contaminazione fino all'ottobre del 1994 (il campionamento è stato effettuato nel maggio-giugno del 1996).

Il dato dell'ottobre 1994 è abbastanza sorprendente: infatti la percentuale del p,p'-DDT (90%) fa ritenere che il rifornimento di inquinante sia di origine recente. E' difficile avanzare ipotesi sulla provenienza di questo apporto diversa da quella del rilascio puntuale. La sorgente potrebbe quindi essere di tipo industriale, un sito cioè dove viene prodotto DDT in composizione "commerciale" (con l'isometro DDT sopra il 90%).

Dal novembre 1994 all'aprile 1995 il contenuto di DDT si mantiene tra il 55% ed il 65% con la sola eccezione del febbraio 1995 (DDT all'80%), facendo ritenere che la sorgente sia un sito (suoli contaminati da agricoltura?) in cui il DDT ha potuto subire il processo di degradazione essendo stato deposto in data anteriore al 1994-95, con quindi abbastanza tempo a disposizione; in alternativa si dovrebbe pensare ad uno sversamento di materiale "vecchio", immagazzinato per molto tempo e rilasciato nell'ambiente accidentalmente o intenzionalmente.

Nuova situazione anomala nel maggio del 1995 con il DDT di nuovo vicino al 90%, con conclusioni analoghe a quelle fatte per l'ottobre 1994 e febbraio 1995.

Dal giugno 1995 al gennaio 1996 la percentuale di DDT si mantiene bassa oscillando tra il 30% ed il 65%.

Nel febbraio del 1996 si ha il picco percentuale più pronunciato con il DDT prossimo al 100% ed un altro picco si ha nel maggio 1996 con DDT vicino al 95%.

Inoltre, considerando il contenuto totale di DDT, nei picchi individuati negli strati di sedimento, si è riscontrato il valore massimo di 1,886 mg/K nel centimetro più superficiale, con quindi uno spostamento dal valore di fondo pari a 25 volte, rapporto elevatissimo indizio di una contaminazione episodicamente grave. Altri picchi elevati sono stati: 1,487 mg/Kg (circa 9 volte rispetto al fondo) (0,922 mg/Kg circa 12 volte rispetto al fondo), 0,655 mg/Kg (circa 9 volte rispetto al fondo) e 1,051 mg/Kg (circa 14 volte).

Volendo individuare nello stabilimento di Pieve Vergonte il responsabile di questi sversamenti recenti si deve tenere presente che il Ministero dell'Ambiente ha emesso ordinanze che imposero il blocco delle attività della suddetta azienda nel giugno e nel settembre del 1966, permettendo così di non avere date contrastanti.

Al momento, non è possibile stabilire quanto possa protrarsi nel tempo l'inquinamento, ma il rischio ecologico collegato alla presenza di pp'-DDT è comunque chiaramente dimostrato dall'alto bioaccumulo osservato nei pesci.

### **3. CONCLUSIONI**

#### **3.1 Premessa**

E' necessario premettere che i dati e le informazioni disponibili per la redazione del presente documento sono lacunosi, non precisi, non coordinati tra loro e poco recenti. A quest'ultimo proposito vi è da aggiungere che vi sono dati più recenti e si dice, più esaurienti, ma il Ministero dell'Ambiente non ha accordato l'autorizzazione alla loro visione.

Per quanto riguarda le valutazioni sul decadimento del DDT in DDE e DDD, utili per valutare se e quanto un rilascio sia recente, è necessario tenere conto che tutto quanto si può dire in proposito è assolutamente qualitativo ed indicativo poiché sia le cinetiche delle reazioni che il loro percorso dipendono da una moltitudine di fattori poco noti e/o poco investigati.

Per ciò che concerne le valutazioni delle superfici interessate all'inquinamento anche esse sono ese-

guite in maniera artigianale e hanno carattere indicativo.

E' da sottolineare quanto già detto (par. 1.9) riguardo quei risultati della analisi che riportano valori percentuali dei p,p' + o,p'-DDT maggiori del 92%: sulla base delle informazioni disponibili è un dato non spiegabile se non considerando errori analitici.

### **3.2 Valutazioni**

#### *3.2.1. Falda idrica superficiale (rif. Par. 2.2)*

Si è riscontrata una progressiva e rapida diminuzione delle concentrazioni di insetticida, com'era logico attendersi data la scarsa solubilità del DDT in acqua, procedendo dallo stabilimento verso valle idraulica. Si può quindi affermare che esiste un inquinamento, seppure localizzato, della risorsa idrica sotterranea con picchi in prossimità ed all'interno del perimetro dell'impianto industriale.

La comparazione delle analisi mensili, mette in evidenza la presenza di picchi di concentrazione negli ultimi mesi equinoziali in alcuni pozzi. La variabilità del contenuto mensile farebbe pensare che la sorgente inquinante possa essere costituita da suoli contaminati, lisciviati in occasione delle precipitazioni. A questo proposito sarebbe opportuno conoscere i dati meteorologici relativi al periodo dei prelievi e le date di apertura e chiusura dell'impianto.

Per le ulteriori considerazioni si rimanda allo specifico paragrafo (2.3).

#### *3.2.2. Acque del fiume Toce e del Lago Maggiore (rif. Par. 2.3).*

Per le acque superficiali si può affermare che l'inquinamento è praticamente assente nel Lago Maggiore, nel rio Marmazza a monte dell'attraversamento del sito industriale e nel fiume Toce; le concentrazioni riscontrate invece nel rio Marmazza a valle dello stabilimento inducono a ipotizzare che un apporto puntuale di inquinante esiste proprio da parte del suddetto stabilimento (sia direttamente che indirettamente attraverso lisciviazione di suoli inquinati a apporti dalla falda).

Tuttavia, la scarsa solubilità del DDT fa ritenere che l'inquinamento nelle masse acquatiche sia circoscritto a quelle site immediatamente a valle dello stabilimento e sia limitato ai tempi immediatamente successivi all'apporto, per trasferirsi poi rapidamente ad altri comparti biotici e/o abiotici, che fungono da vettori dell'inquinamento.

#### *3.2.3 Sedimenti del fiume Toce, del rio Marmazza e del Lago Maggiore (rif. Par. 2.4)*

Si è riscontrato che il sedimento del fiume Toce, in un settore a valle dello stabilimento, risulta contaminato da DDT con uno scostamento dal valore di fondo di 12 volte.

Inoltre, il confronto tra il contenuto percentuale dei 3 isomeri mette in evidenza che il DDT è al 55,6%, il DDE al 15,1% ed il DDD al 29,3%, mostrando quindi che la contaminazione non può considerarsi recentissima.

Per quanto riguarda il rio Marmazza (giugno 1996), il sedimento a monte dello stabilimento non mostra alcuno scostamento dal valore di fondo, mentre quello a valle mostra una grandissima contaminazione (valore netto di 20,125 mg/Kg); diverse sono però le litologie, visto che a monte trattasi di sabbie grossolane e a valle di sabbie limose. Tuttavia, una differenza così netta difficilmente si può imputare alla sola diversa litologia, come già affermato da tecnici e funzionari della ASL competente. Lo spostamento dal valore di fondo è a circa 270 volte, indicando una grave contaminazione dei sedimenti del rio Marmazza a valle del sito industriale.

Il confronto tra i rapporti percentuali dei 3 isomeri mette in risalto che il DDT è al 63,4%, il DDE al 20,6%, il DDD al 16,0%, quindi la contaminazione si può considerare né recente né troppo antica.

Per quanto riguarda i sedimenti del Lago Maggiore, i dati e le informazioni riguardano esclusivamente la Baia di Pallanza, trappola sedimentaria che riceve soprattutto il trasporto solido del sistema fluviale avente come asta principale il Toce.

Da notare che la superficie indagata è di soli 18 Km<sup>2</sup> a fronte di una superficie totale del lago di 212 Km<sup>2</sup> (8,5%). Questo fatto rende molto difficile, se non impossibile, una valutazione globale dello stato di compromissione dell'intero lago.

Si può affermare che i sedimenti risalenti al quindicennio 1996-81 risultano contaminati su un'area (almeno per quanto si può dire con i dati in nostro possesso) pari a circa 10 Km<sup>2</sup>, con spostamento dal valore di fondo pari a circa il 72%, quindi non molto marcato (praticamente il valore massimo riscontrato in Stresa è circa il doppio del valore di fondo).

Essendo la superficie totale del lago pari a 212 Km<sup>2</sup>, la percentuale dei sedimenti inquinati, almeno per quanto si può affermare dalle informazioni disponibili, risulta essere pari al 4,7%.

Per quanto concerne il quindicennio recente (1981-96) si nota un picco di contaminazione in prossimità della foce del Toce con progressiva diminuzione procedendo verso SE con un minimo in una vasta area allineata N-S in corrispondenza delle località Suna e Stresa.

In totale, l'area contaminata risulta essere pari a 18,5 Km<sup>2</sup> (8,8%) con spostamento medio ponderato dal valore di fondo pari a 163%.

Per quanto riguarda il sito di Feriolo, per il quale si hanno analisi più dettagliate, che è posto in un'area sotto la diretta influenza del trasporto solido da parte del fiume Toce, i dati a disposizione consentono di ricostruire la storia mensile della contaminazione fino all'ottobre del 1994 (il campionamento è stato effettuato nel maggio-giugno del 1996).

Il dato dell'ottobre 1994 è abbastanza sorprendente: infatti la percentuale del p,p'-DDT (90%) fa ritenere che il rifornimento di inquinante sia di origine recente. E' difficile avanzare ipotesi sulla provenienza di questo apporto diversa da quella di un rilascio puntuale. La sorgente potrebbe quindi essere di tipo industriale, un sito cioè dove viene prodotto DDT in composizione "commerciale" (con l'isomero DDT sopra il 90%).

Dal novembre 1994 all'aprile 1995 il contenuto di pp'-DDT si mantiene tra il 55% ed il 65% con la sola eccezione del febbraio 1995 (DDT all'80%); ciò fa ritenere che la sorgente sia tale (agricoltura?) che il DDT abbia potuto subire il processo di degradazione essendo stato apparentemente rilasciato in data anteriore al 1994-95, con quindi abbastanza tempo a disposizione; in alternativa si dovrebbe pensare ad uno sversamento di materiale "vecchio", immagazzinato per molto tempo e rilasciato nell'ambiente accidentalmente o intenzionalmente.

Nuova situazione anomala nel maggio del 1995 con il DDT di nuovo vicino al 90%, con conclusioni analoghe a quelle fatte per l'ottobre 1994 e febbraio 1995.

Dal giugno 1995 al gennaio 1996 la percentuale di DDT si mantiene bassa oscillando tra il 30% ed il 65%.

Nel febbraio del 1996 si ha il picco percentuale più pronunciato con il DDT prossimo al 100% ed un altro picco si ha nel maggio 1996 con DDT vicino al 95%.

Inoltre, considerando il contenuto totale di DDT, nei picchi individuati negli strati di sedimento, si è riscontrato il valore massimo di 1,886 mg/Kg nel centimetro più superficiale, con quindi uno spostamento dal valore di fondo pari a 25 volte, rapporto elevatissimo indizio di una contaminazione episodicamente grave. Altri picchi elevati sono stati: 1,487 mg/Kg (circa 20 volte rispetto al fondo), 0,922 mg/Kg (circa 12 volte rispetto al fondo), 0,655 mg/Kg (circa 9 volte rispetto al fondo) e 1,051 Mg/Kg (circa 14 volte).

Volendo individuare nello stabilimento di Pieve Vergonte il responsabile di questi sversamenti recenti si

deve tenere presente che il Ministero dell'Ambiente ha emesso ordinanze che imposero il blocco delle attività della suddetta azienda nel giugno e nel settembre del 1996, permettendo così di non avere date contrastanti.

Al momento, non è possibile stabilire quanto possa protrarsi nel tempo l'inquinamento, ma il rischio ecologico collegato alla presenza di pp'-DDT è comunque chiaramente dimostrato dall'alto bioaccumulo osservato nei pesci

#### *3.2.4 Considerazioni finali*

Quanto detto conduce a fare le seguenti considerazioni:

- è necessario estendere le analisi del sedimento del lago a tutta la superficie;
- è necessario stabilire la velocità di rilascio dell'inquinante dai sedimenti all'acqua;
- è necessario verificare se e quale sia la capacità di risospensione solida dal fondo al corpo liquido.

Con i dati a disposizione si può dire che l'ambiente lacustre è ecologicamente compromesso dalla presenza di DDT, in alcuni punti anche in maniera grave, in un'area di circa 18 Km<sup>2</sup>, sita nella Baia di Pallanza, e l'inquinamento sembra essere dovuto alla presenza di un impianto industriale, ex produttore di DDT, di Pieve Vergonte.

(Inserire tabelle e grafici)

## **BIBLIOGRAFIA**

- ASL 13 Novara (1996-97) - *Analisi di acque e sedimenti del fiume Toce, del rio Marmazza e del Lago Maggiore. Analisi di acque di scarico delle linee di produzione della ditta XXXXX di Pieve Vergonte*;
- Commissione Internazionale per la Protezione delle acque italo-svizzere (1998) - *Ricerche sulla distribuzione e sugli effetti del DDT nell'ecosistema del Lago Maggiore: stato di avanzamento al 15 maggio 1998*
- A cura del CNR Istituto Italiano di idrobiologia;
- Commissione tecnico-scientifica per valutare l'entità della contaminazione da DDT e da suoi derivati nei vari comparti ambientali del lago Maggiore (1997) - *Sintesi dell'attività svolta* - Documento predisposto per conto della Commissione da Enzo Funari e Romano Pagnotta;
- Dames & Moore (1998) - *Monitoraggio della falda presso lo stabilimento XXXXX di Pieve Vergonte (VB)*;
- L. Guzzella, L. Patrolecco, R. Pagnotta, L. Langone, P. Guilizzoni - *DDT and other organochlorine compounds in the Lake Maggiore sediments: a recent point source of contamination*;
- World Health Organization Geneva (1979) - *DDT and its derivatives* - Environmental health criteria vol. 9.

(Inserire 3 piantine)