



Carlo Dossi,
Damiano Monticelli,
Barbara Giussani
Gruppo di Ricerca
in Chimica Analitica
Dipartimento di Scienze CC.AA.
Università dell'Insubria (Como)
carlo.dossi@uninsubria.it

CONTAMINANTI NEL LARIO

DINAMICA DEGLI ELEMENTI IN TRACCIA NEL BACINO COMASCO

La spettrometria di massa con sorgente al plasma (ICP-MS) e l'analisi multivariata sono state impiegate per indagare le dinamiche di microinquinanti metallici in traccia e ultratraccia nei due principali affluenti del primo bacino del Lago di Como. Ne emerge un quadro complesso e articolato decifrabile unicamente tramite un approccio analitico integrato.

Il lago di Como è il terzo più grande lago italiano, con un'estensione di circa 125 km² e una profondità massima di 425 m. Esso rappresenta un'importante risorsa, sia dal punto di vista paesaggistico che come riserva strategica d'acqua, in un'area altamente popolata sede di importanti attività industriali e agricole, quale la Brianza e la Pianura Padana lombarda.

Il Lario si sviluppa longitudinalmente in direzione nord-sud, estendendosi dalla confluenza della Valtellina con la Valchiavenna fino alle propaggini settentrionali della Pianura Padana. L'origine del lago è presumibilmente fluviale con successiva rimodellazione glaciale negli ultimi due milioni di anni. La sua formazione è legata allo sbarramento tettonico e glaciale del ramo di Como e alla conseguente incisione del ramo di Lecco da cui esce l'emissario, il fiume Adda. Il lago di Como presenta una singolare forma a lambda, con il ramo occidentale, quello che insiste sulla città di Como, privo di emissario. Questa peculiarità idrografica condiziona idrologia e sedimentazione: l'estrema stabilità della colonna d'acqua nel bacino occidentale, caratterizzato da

scarso miscelamento in senso sia verticale che orizzontale, è la causa principale dell'elevato tempo di residenza delle acque e, come conseguenza, dell'accumulo degli inquinanti nel bacino antistante la città di Como.

Il recente interesse per lo studio idrochimico ed ecologico del primo bacino del ramo occidentale del lago di Como trae origine dall'osservazione che le acque del bacino occidentale rappresentano la sede di maggior accumulo di inquinanti, che possono essere presenti in quantità tali da influenzare l'intero sistema pelagico (cfr. le ricerche svolte nell'ambito del recente Progetto Plinius [1] e le pubblicazioni del gruppo di ricerca in Chimica Analitica [2, 3]). Dati di recentissima pubblicazione [4] riguardanti il contenuto di metalli pesanti in carote di sedimento lacustre mediante la tecnica ICP-MS (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry) hanno infatti mostrato come vi sia un significativo accumulo di questi elementi nel bacino antistante la città di Como, se confrontati con i valori misurati in altre aree del ramo occidentale del Lario.

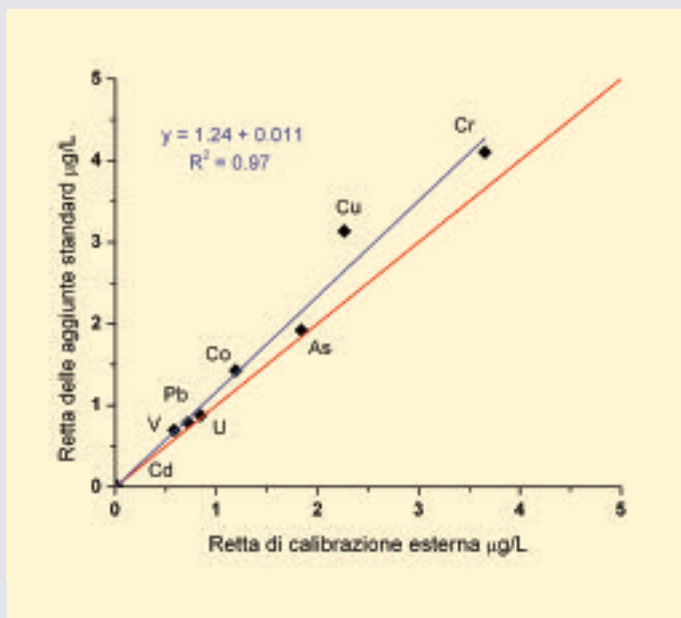


Fig. 1 - Analisi quantitativa di analiti in traccia nelle acque del torrente Cosia: confronto fra il metodo della retta di taratura (in ascissa) e la tecnica delle aggiunte standard (in ordinata)

I principali vettori di inquinamento del bacino antistante il capoluogo lariano sono i due torrenti Cosia e Breggia, che sfociano rispettivamente nel lungolago della città di Como e nel comune di Cernobbio, a circa 2 km di distanza dalla città di Como. Questi corsi d'acqua sono stati ampiamente studiati dal punto di vista chimico ed ecologico per quanto riguarda i micronutrienti e l'alterazione della trofia (si veda [1] e un più recente elaborato di laurea triennale [5]). Vi sono invece pochissime informazioni sul carico di elementi in traccia apportati da questi corpi idrici. Nonostante siano presenti a valori di concentrazione molto bassi, essi rivestono una grande importanza chimica ed ambientale e possono derivare sia da fonti naturali, principalmente il rilascio da parte del substrato roccioso su cui scorrono i corpi d'acqua, sia da fonti antropiche, principalmente di origine industriale.

La ricerca intrapresa dal gruppo di ricerca in Chimica Analitica dell'ateneo comasco ha mirato a colmare questa lacuna, indagando in modo sistematico la concentrazione di elementi in traccia di interesse ambientale (V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb, U) nelle acque dei due torrenti Cosia e Breggia mediante l'utilizzo di un approccio analitico integrato, abbinando una tecnica spettrometrica avanzata quale ICP-MS all'elaborazione chimometrica dei dati mediante l'analisi delle componenti principali. Si è così riusciti ad ottenere importanti informazioni di tipo ambientale, quali l'effetto delle precipitazioni e una prima valutazione delle dinamiche di immissione dei microinquinanti metallici.

Presentazione e discussione dei risultati

La tecnica analitica ICP-MS si è ormai affermata come metodologia di riferimento per l'analisi di elementi a livello di traccia ed ultratraccia in campioni solidi e liquidi (acqua, neve, ghiaccio, sedimenti ecc.), grazie ai bassissimi limiti di rilevabilità, fino a livelli dei ng/L (o ppt, *part per trillion*) che è possibile ottenere in opportune condizioni, alla rapidità di analisi grazie al suo carattere multielementare, e alla capacità di fornire, se necessario, anche informazioni di tipo isotopico [6]. È necessario, tuttavia, porre una grande attenzione allo sviluppo e alla messa a punto del metodo di quantificazione, con lo scopo di minimizzare le interferenze analitiche dovute alla matrice del campione. Le acque dei torrenti Cosia e Breggia vanno considerate come campioni analitici complessi. Scorrendo su un substrato sedimentario di natura carbonatica, i campioni di acqua di entrambi i torrenti esaminati mostrano valori di pH in campo basico, compresi fra 7,5 e 8,5, ed elevati valori di forza ionica e conducibilità, con valori medi intorno a 600 µS/cm per il torrente Breggia e intorno a 1.100 µS/cm per il torrente Cosia [5]. Oltre alla componente naturale, questi due corsi d'acqua sono interessati dall'immissione di scarichi di origine industriale e civile. A complicare ulteriormente lo scenario, entrambi presentano carattere torrentizio, con variazioni di portata fino ad un fattore dieci in occasione di eventi piovosi intensi.

Dopo aver ottimizzato i parametri strumentali della tecnica ICP-MS, è stata effettuata un'attenta valutazione del metodo di quantificazione, considerando sia il metodo della retta di calibrazione esterna che quello delle aggiunte standard. In Fig. 1 si sono confrontati i valori ottenuti tramite le due tecniche di quantificazione per tutti gli analiti considerati nelle acque del torrente Cosia. In assenza di interferenze dovute alla matrice, i valori quantitativi ottenuti da ciascun metodo di quantificazione devono essere uguali e posti su una retta di pendenza unitaria. Questo è il caso dei campioni di acqua prelevati dal torrente Breggia, in cui non sono emersi fenomeni di interferenza analitica sia pur in assenza di qualunque pretrattamento chimico dei campioni. Nel caso dei campioni provenienti dal torrente Cosia, la situazione è invece totalmente differente. Come si può notare in Fig. 1, il metodo analitico della retta di calibrazione esterna fornisce valori quantitativi sistematicamente inferiori, di circa il 25%, a quelli ottenuti con il metodo dell'aggiunta standard, indicando la presenza di effetti di interferenza dovuti alla matrice che la tecnica della retta di calibrazione esterna non è in grado di compensare. In questa situazione, che si incontra frequentemente in campioni di interesse

ambientale, è quindi assolutamente necessario utilizzare il metodo delle aggiunte standard per la misura quantitativa degli analiti. Nell'analisi di elementi metallici in traccia o ultratraccia, il pretrattamento chimico del campione deve essere minimizzato per evitare contaminazioni da parte di elementi mobili in ambiente, quali zinco, cadmio e piombo [7]. A tal fine, i campioni di acqua sono stati filtrati e acidificati con HNO₃ ultrapuro fino ad una concentrazione pari al 2%. L'utilizzo di acido cloridrico è invece da evitare, in quanto la presenza di ioni cloruro potrebbe causare interferenze molecolari in torcia (il caso più tipico è infatti quello dello ione molecolare ArCl⁺ a m/z=75 che si sovrapporrebbe al picco dell'arsenico).

Sono state successivamente determinate le concentrazioni per una serie di elementi in traccia nei campioni di acqua dei due torrenti durante un periodo di circa sei mesi (luglio 2007 - gennaio 2008): i valori minimi, medi e massimi determinati sono riportati in Tabella. Per ciascun elemento analizzato, è anche riportato l'isotopo scelto per l'analisi quantitativa. Si può notare come le concentrazioni si mantengano sempre nell'ambito delle parti per miliardo (ppb o µg/L), con lo zinco che mostra le concentrazioni più eleva-

te, mentre il cadmio è sempre presente a concentrazioni molto basse, sempre inferiore alle centinaia di ng/L (ppt, *part per trillion*). I dati presentano un'elevata variabilità, spesso di oltre un ordine di grandezza, in accordo con quanto ci si aspetta dal campionamento di acque naturali in un lungo periodo di tempo. La causa principale di questo comportamento è sicuramente da ricondursi all'effetto di diluizione dovuto alle precipitazioni; è ben noto, infatti, che i campioni di pioggia presentano sempre valori molto bassi di conducibilità e di concentrazione di elementi in traccia. Questa ipotesi è stata dimostrata analizzando l'andamento delle concentrazioni durante un periodo di intense precipitazioni. In Fig. 2 sono riportati, a titolo di esempio, l'andamento dei valori di concentrazione di uranio e cobalto determinate nel torrente Cosia in funzione delle precipitazioni. Si può immediatamente notare come le concentrazioni sia di uranio che di cobalto diminuiscano bruscamente tra il 9 e il 10 agosto, in corrispondenza di forti precipitazioni, e tornino poi a salire a partire dal giorno 11 agosto una volta esauritosi il fenomeno atmosferico. Valutando poi i dati in maniera più approfondita, si può evidenziare che le concentrazioni di elementi in traccia nel torrente

Tabella - Dati minimi, massimi e medi di concentrazione (in µg/L) per dieci elementi in traccia nei campioni di acqua dei torrenti oggetto di indagine dopo filtrazione. Si riportano anche, come valori di confronto, i valori limite da perseguire entro il 2008 riportati nel D.M. n°367 del 6 novembre 2003, Allegato A										
Torrente Cosia										
	⁵¹ V	⁵² Cr	⁵⁹ Co	⁶⁰ Ni	⁶⁵ Cu	⁶⁶ Zn	⁷⁵ As	¹¹¹ Cd	²⁰⁸ Pb	²³⁸ U
Min										
µg/L	0,33	0,91	0,455	2,18	1,24	13,6	1,45	0,004	0,32	0,30
Max										
µg/L	1,37	4,33	1,99	8,04	8,35	73,6	4,76	0,15	3,53	1,22
Media										
µg/L	0,58	1,95	1,08	4,95	3,01	36,0	2,65	0,036	0,74	0,75
Torrente Breggia										
	⁵¹ V	⁵² Cr	⁵⁹ Co	⁶⁰ Ni	⁶⁵ Cu	⁶⁶ Zn	⁷⁵ As	¹¹¹ Cd	²⁰⁸ Pb	²³⁸ U
Min										
µg/L	0,35	0,12	0,106	0,88	1,02	1,50	0,69	0,001	0,04	0,42
Max										
µg/L	1,14	2,77	0,41	7,14	7,13	40,2	3,32	0,024	1,25	1,76
Media										
µg/L	0,64	0,70	0,20	1,94	2,36	6,70	1,76	0,08	0,17	1,23
Valori limite (µg/L) D. M. n. 367 - 6 novembre 2003										
	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb	U
	N/D	4	N/D	3	N/D	N/D	5	1	2	N/D
(N/D = non dichiarato nel D.M. n°376 del 6/11/2003)										

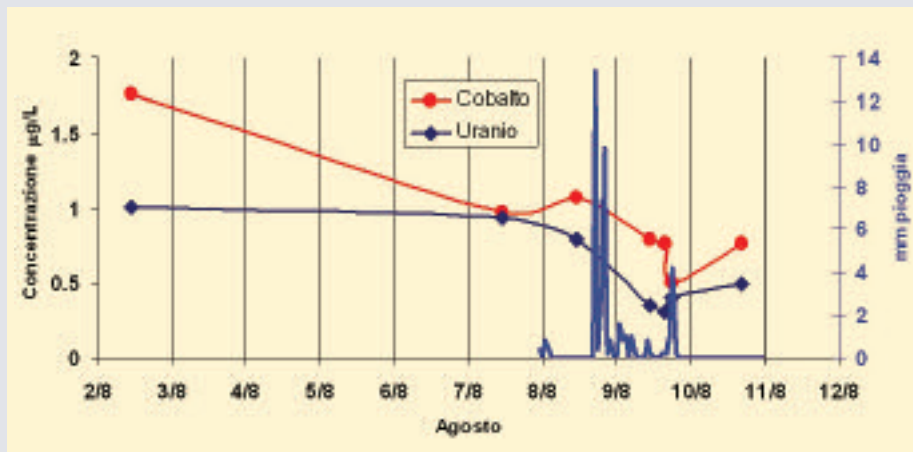


Fig. 2 - Influenza delle precipitazioni sulle concentrazioni di uranio e cobalto nel periodo 2-12 agosto 2007. Le concentrazioni dei due metalli sono riportate sull'asse di sinistra, mentre le precipitazioni (media oraria) sull'asse di destra

Cosia sono sempre superiori a quelle osservate per il torrente Breggia, pur rimanendo, considerando il valore medio, al di sotto dei valori massimi di soglia riportati a termini di legge (D.M. n. 367 del 6 novembre 2003, Allegato A, valori limite da perseguire entro il 2008). È interessante notare come queste differenze fra Cosia e Breggia siano più marcate per quegli elementi generalmente considerati di prevalente origine antropica, quali cobalto, piombo e cadmio, mentre per elementi come l'uranio, di esclusiva origine geochimica, le differenze tra Cosia e Breggia siano molto ridotte (nell'ambito del bacino comasco, si può infatti considerare l'uranio come un tipico elemento di esclusiva origine naturale, in quanto è sempre presente nei calcari, a concentrazioni medie di 2-4 parti per milione [8]).

I dati analitici sono stati elaborati da un punto di vista chemiometrico mediante analisi delle componenti principali (PCA), con l'o-

biiettivo di ottenere informazioni sulle correlazioni degli elementi oggetto di questo studio e, se possibile, indicazioni sulla loro origine. I modelli sono stati costruiti a partire dalla matrice dei dati originali dopo un pre-trattamento di autoscalatura e utilizzando il metodo di *segmented cross validation* come metodo di validazione (software The Unscrambler v. 9.7, CAMO).

Per quanto riguarda il grafico degli *scores*, i dati sono essenzialmente distribuiti intorno all'origine degli assi in entrambi i modelli costruiti per i due torrenti, e non si nota alcun trend evidente di distribuzione.

L'interpretazione del grafico dei *loadings*,

presentati in Fig. 3 per il torrente Breggia e in Fig. 4 per il torrente Cosia, offre invece interessanti spunti.

Nel caso del torrente Breggia, osservando la posizione delle variabili nello spazio delle prime due componenti principali (varianza spiegata PC1 36%, PC2 20% - lo studio di componenti principali successive non aggiunge informazione rilevante dal punto di vista ambientale) si nota come molti elementi pesanti bivalenti tra cui Pb, Ni, Co, Zn, come pure uranio e arsenico, si collochino a valori positivi di PC1, e siano correlati con la conducibilità. Come detto in precedenza, esiste una forte correlazione tra i valori di conducibilità e le precipitazioni atmosferiche. Ciò lascia supporre che anche la concentrazione di questi elementi in traccia nel corso d'acqua sia regolata dalle precipitazioni atmosferiche: nei momenti di pioggia si ha una diminuzione della conducibilità e anche della

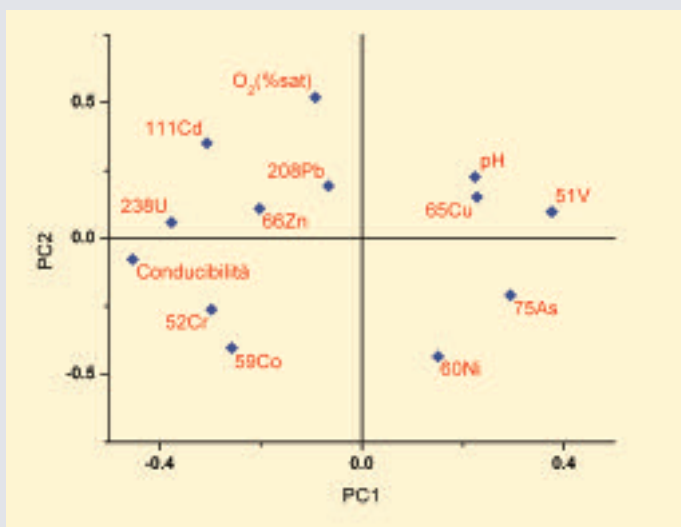


Fig. 4 - Grafico dei loadings per i dati relativi al torrente Cosia

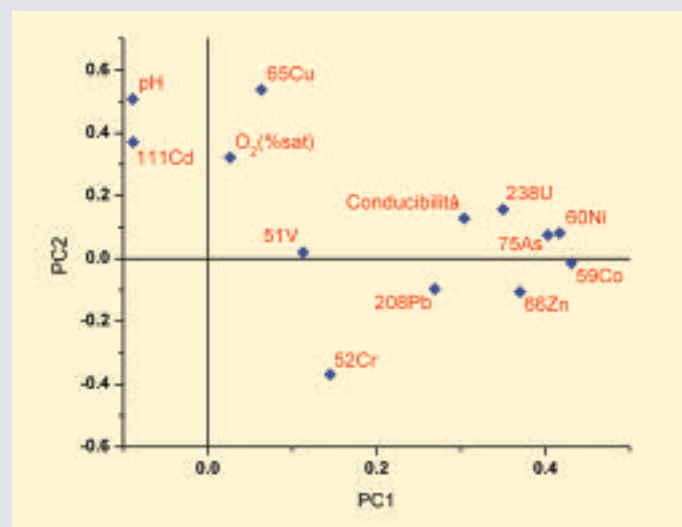


Fig. 3 - Grafico dei loadings per i dati relativi al torrente Breggia

loro concentrazione. Diverso il comportamento di rame e cadmio, che hanno valori positivi di PC2 e non sono correlati alla conducibilità: la loro distribuzione nella fase disciolta dell'acqua del torrente Breggia sembra essere indipendente dalle precipitazioni atmosferiche.

Il modello ottenuto dai dati chimici relativi ai campioni di acqua prelevati dal torrente Cosia si presenta leggermente diverso. La prima componente principale (varianza spiegata PC1 32%, PC2 19%) separa gli elementi indagati essenzialmente in due gruppi. Il primo gruppo, posto a valori negativi di PC1, è formato da analiti che ancora una volta sono correlati alla conducibilità: la loro concentrazione è quindi probabilmente influenzata dalle precipitazioni. Il secondo gruppo, posto a valori positivi di PC1, è composto da elementi la cui distribuzione nella fase disciolta non solo non è direttamente correlata alla conducibilità ma pare esserlo inversamente. Si può ipotizzare, quindi, che l'apporto di questi elementi nel bacino lacustre attraverso il torrente Cosia aumenti proprio durante gli eventi piovosi.

Conclusioni

Il bacino occidentale del Lago di Como presenta una peculiare morfologia, in cui l'assenza di un emissario e lo scarso miscelamento delle acque sia in senso orizzontale che in quello verticale porta, come conseguenza, all'accumulo degli inquinanti nelle sue acque. Il Progetto PLINIUS, di recente attivazione, si pone

come obiettivo principale il recupero del ramo comasco del Lario, cercando di superare l'attuale criticità.

Lo studio sistematico degli elementi metallici tossici in traccia nelle acque di corsi d'acqua nell'area urbana della città di Como riveste una crescente importanza ambientale, in quanto questi corsi d'acqua, particolarmente i torrente Cosia e Breggia, sono i principali vettori di micronutrienti e inquinanti nel bacino di Como. La comprensione dell'origine e della dinamica dei flussi di queste specie chimiche è di fondamentale importanza per progettare e attuare interventi di recupero della qualità delle acque. Il raggiungimento di questo obiettivo richiede tuttavia l'impiego di strategie di campionamento e di analisi in grado di affrontare la complessità propria di questi sistemi naturali e spesso, come emerso dal presente studio, difficilmente razionalizzabili.

A questo proposito, la tecnica ICP-MS si è dimostrata la tecnica di eccellenza per questi studi, tenendo conto di parametri quali la velocità di analisi, i bassissimi limiti di rilevabilità e la possibilità di avere informazioni di tipo isotopico, pur richiedendo un'attenta ottimizzazione del protocollo di misura per minimizzare tutte le interferenze analitiche. La tecnica ICP-MS ha inoltre il vantaggio della facile integrazione con le tecniche chemiometriche di analisi multivariata, le quali permettono di estrarre le informazioni chimiche da grandi set di dati mediante l'utilizzo di grafici bidimensionali di facile interpretazione.

Bibliografia

- [1] AA. VV., Progetto PLINIUS. Criticità e azioni per il recupero della qualità delle acque del Lario, Centro Volta Como, Como, 2006, 216 pp.
- [2] B. Giussani *et al.*, *Ann. Chim. (Rome, Italy)*, 2006, **96**, 339.
- [3] B. Giussani *et al.*, *Microchem. J.*, 2008, **88**, 160.
- [4] E. Ciceri, Tesi di Dottorato, Università degli Studi dell'Insubria, 2007.
- [5] L. Malacrida, Elaborato finale del tirocinio, Università degli Studi dell'Insubria, 2008.
- [6] H.E. Taylor, *Inductively coupled plasma-mass spectrometry: practices and techniques*, San Diego [etc.], Academic Press, 2001, 294 pp.
- [7] A.G. Howard, P.J. Statham, *Inorganic Trace Analysis: philosophy and practice*, New York, Wiley and Sons, 1997, 196.
- [8] M. Gascoyne, *Geochemistry of the actinides and their daughters*, in "Uranium Series Disequilibrium. Applications to Earth, Marine and Environmental Sciences", M. Ivanovich, R.S. Harmon (Eds.), Oxford, Clarendon Press, 1992, 34..

ABSTRACT

Trace Elements in Urban Stream Waters of Lake Como Basin

The western branch of Lake Como is a closed basin where all pollution loads, among which trace elements, tend to accumulate. The two tributaries Breggia and Cosia have been recognized as their main carriers. Trace elements were measured in these streams over a six month period to investigate their sources and dynamics. The combined use of ICP-MS and Principal Component Analysis highlighted interesting patterns in trace element trends.