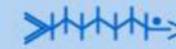
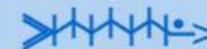


# PFAS in ecosistemi marini: bioaccumulo e casi di studio

*Simonetta Corsolini*

Dipartimento di Scienze Fisiche, della Terra e dell'Ambiente  
via P.A. Mattioli, 4 - Università di Siena  
E-mail address: [simonetta.corsolini@unisi.it](mailto:simonetta.corsolini@unisi.it)



# SCHEMA

## \*Premesse

- Convenzione di Stoccolma
- Persistenza e Trasporto
- Bioaccumulo

## \*Casi di studio

- Pesci, cetacei, uccelli
- Sgombridi
- Bivalvi
- Uomo

# PREMESSE

Basel Convention | Rotterdam Convention | Stockholm Convention | Synergies

STOCKHOLM CONVENTION  
Protecting human health and the environment from persistent organic pollutants

HOME | THE CONVENTION | PROCEDURES | IMPLEMENTATION | COUNTRIES | PARTNERS

You are here: Stockholm Convention > The Convention > The POPs > The New POPs | Logir

## The new POPs under the Stockholm Convention

### Nine new POPs

At its fourth meeting held from 4 to 8 May 2009, the Conference of the Parties adopted amendments to Annexes A, B and C to the Stockholm Convention to list nine new persistent organic pollutants (SC-4/10-SC-4/18). Pursuant to paragraph 4 of Article 21 of the Convention, the amendments were communicated by the depositary to all Parties on 26 August 2009. Reference: C.N.524.2009.TREATIES-4 ([ENGLISH](#) | [FRENCH](#)).

- **Pesticides:** chlordecone, alpha hexachlorocyclohexane, beta hexachlorocyclohexane, lindane, pentachlorobenzene;
- **Industrial chemicals:** hexabromobiphenyl, hexabromodiphenyl ether and heptabromodiphenyl ether, pentachlorobenzene, perfluorooctane sulfonic acid, its salts and perfluorooctane sulfonyl fluoride, tetrabromodiphenyl ether and pentabromodiphenyl ether; and
- **By-products:** alpha hexachlorocyclohexane, beta hexachlorocyclohexane and pentachlorobenzene.



PFOS

Inclusi nella lista della SC il 26 agosto 2009, (annesso B)

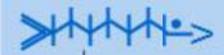
<http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/TheNewPOPs/tabid/2511/Default.aspx>



PFOS-F

Requisiti:

persistenza  
potenziale di bioaccumulo  
potenziale di trasporto a lungo raggio  
tossicità



# PREMESSE

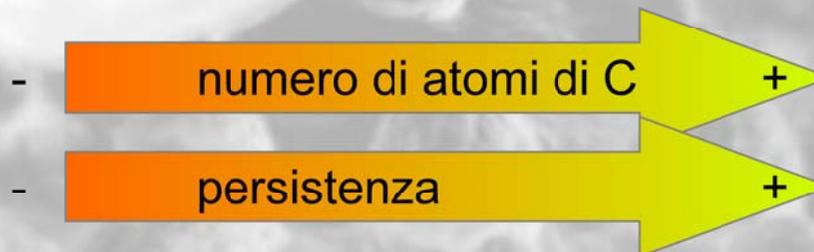
## PERSISTENZA

**Biodegradazione assente** in detriti fognari, sedimenti, suoli

CATABOL\*:

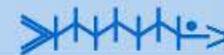
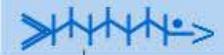
il 99% di 171 PFC degradano a acidi perfluorati estremamente persistenti (PFOS e PFCAs)

Unica via di degradazione conosciuta: Incenerimento a elevata T e condizioni appropriate\*\*



\*Jaworska et al., SAR QSAR Environ. Res. 13 (2002), pp. 307-323

\*\*3M, 2003. 3M Company, The Cadmus Group, Inc. August 2003.



## PREMESSE



Indumenti perdono il 73% del trattamento con PFOS a causa del lavaggio in 2 anni

Uso di bombolette/lattine: 34% perdita in aria, 12% rimane all'interno e finisce nei rifiuti

PFAS finiscono nelle discariche e negli impianti di trattamento delle acque fognarie:  
adsorbimento nei sedimenti e materia organica.

Principali comparti di accumulo: **acqua, sedimenti, organismi**

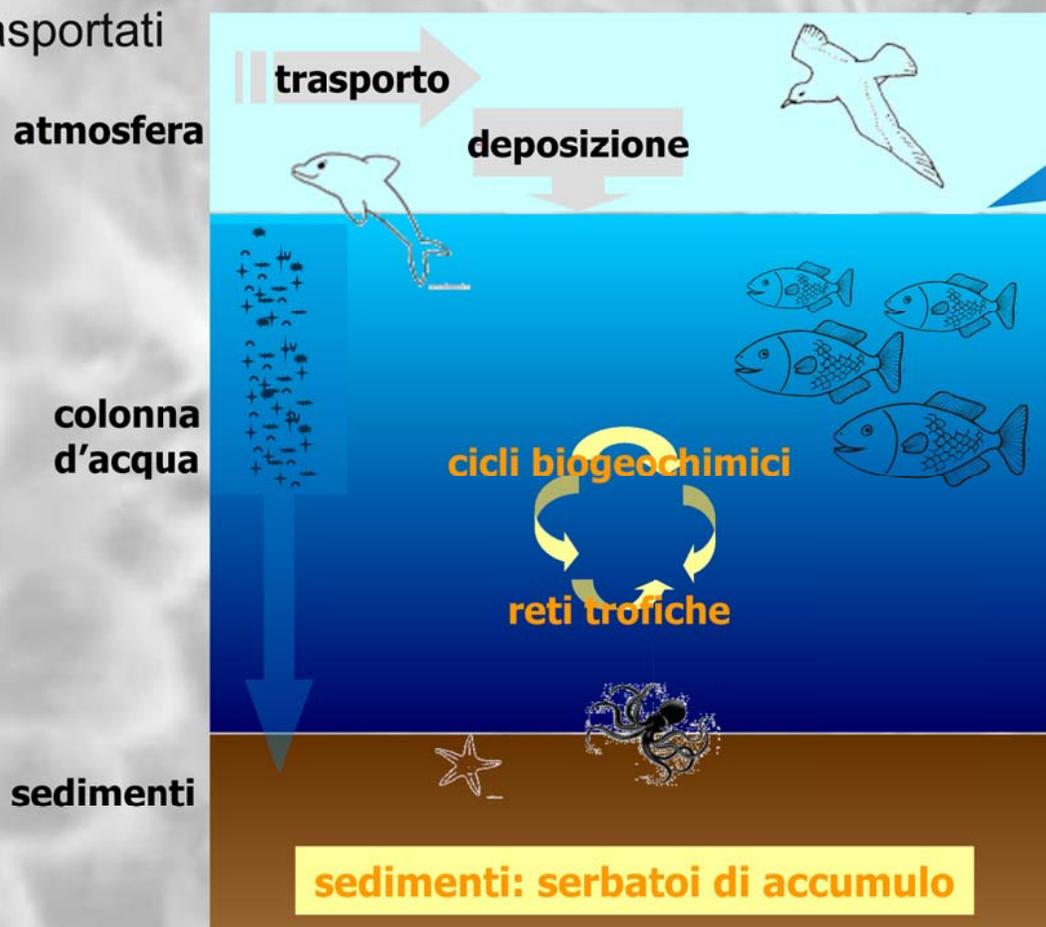
PFOS è di solito rilevato negli **organismi** in maggiori quantità

## PREMESSE

### INGRESSO IN ECOSISTEMI MARINI

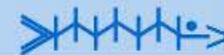
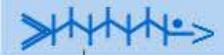
Le proprietà di questi contaminanti ne regolano la distribuzione nei comparti suolo-sedimenti-aria-acqua.

I **meccanismi di trasporto** non sono conosciuti; è probabile che siano i **precursori** a essere trasportati



Vie di trasporto:

- acque superficiali e correnti oceaniche
- atmosfera (masse d'aria)
- adsorbimento a particelle (in acqua, sedimenti, aria)
- organismi



# BIOACCUMULO

## VIE DI ASSUNZIONE

- L'arricchimento (assunzione) può essere reversibile o irreversibile.
- Dipende dal tempo di contatto tra organismo e contaminante.

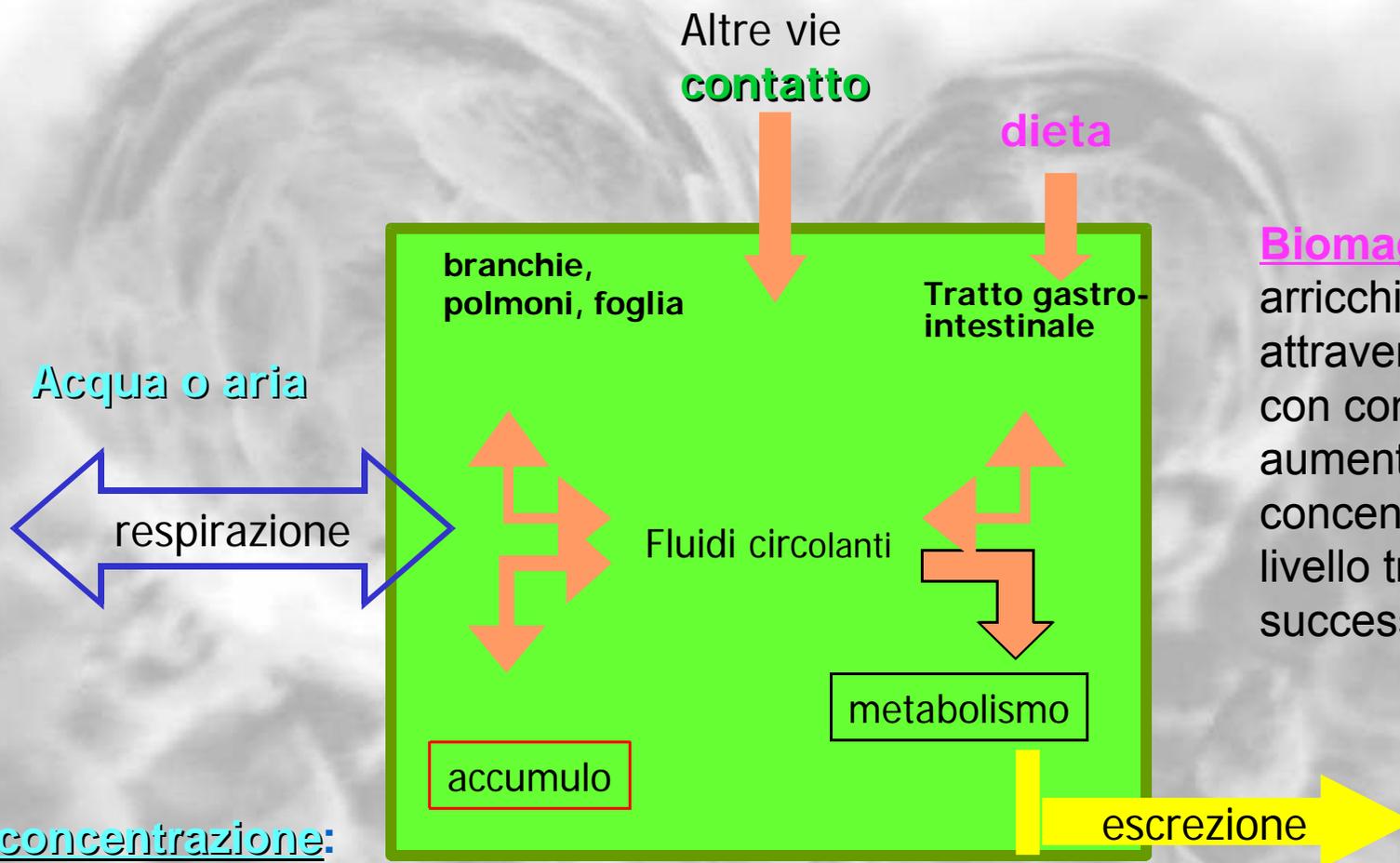


L'entità dell'arricchimento dipende da:

- Proprietà chimico-fisiche del contaminante
- Meccanismi di eliminazione (metabolismo)
- Vie di contatto

# BIOACCUMULO

**Bioaccumulo:** assunzione attraverso tutte le vie possibili (contatto, ingestione, respirazione)



## Biomagnificazione:

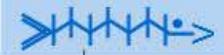
arricchimento attraverso la dieta, con conseguente aumento delle concentrazioni da un livello trofico al successivo

## Bioconcentrazione:

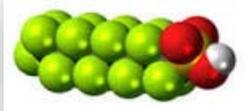
assunzione attraverso le superfici respiratorie (branchie, polmoni, foglia), scambio

## Eliminazione:

- Vie fisiologiche (deiezioni)
- Processi metabolici (biotrasformazione)
  - Accrescimento
- Riproduzione (latte, uova)



# BIOACCUMULO

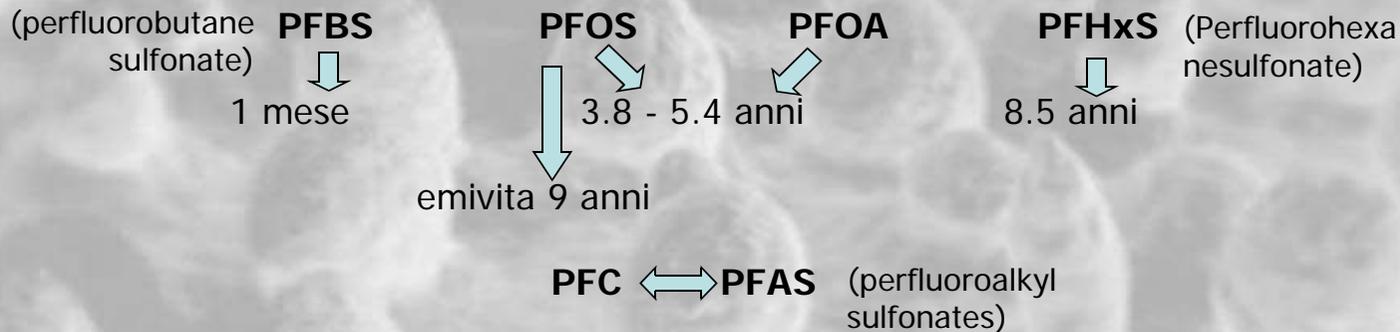


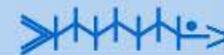
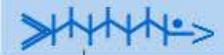
**PFOS si lega preferibilmente alle proteine:**

del plasma (albumina,  $\beta$ -lipoproteine)

del fegato (*Liver-type fatty acid binding protein, L-FABP*) .

A causa delle caratteristiche peculiari, PFOS potrebbe seguire meccanismi diversi di accumulo rispetto ai contaminanti persistenti lipoaffini.





# PESCI, CETACEI, UCCELLI

*Environ. Sci. Technol.* **2002**, 36, 3210–3216

## Perfluorooctanesulfonate and Related Fluorinated Hydrocarbons in Marine Mammals, Fishes, and Birds from Coasts of the Baltic and the Mediterranean Seas

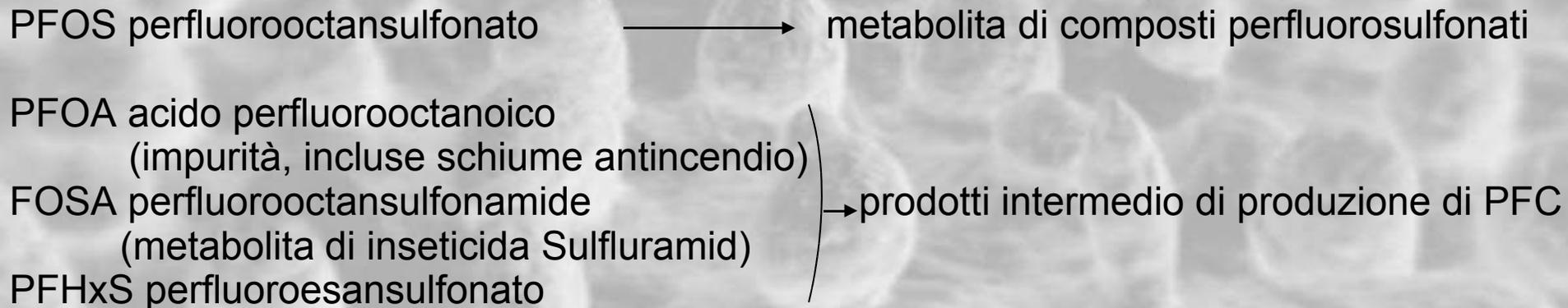
KURUNTHACHALAM KANNAN,<sup>\*,†</sup>  
SIMONETTA CORSOLINI,<sup>‡</sup>  
JERZY FALANDYSZ,<sup>§</sup> GÜNTER OEHME,<sup>#</sup>  
SILVANO FOCARDI,<sup>‡</sup> AND JOHN P. GIESY<sup>†</sup>

*National Food Safety and Toxicology Center, Department of Zoology, Institute for Environmental Toxicology, Michigan State University, East Lansing, Michigan, Dipartimento di Scienze Ambientali, Università di Siena, I-53100 Siena, Italy, Department of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, University of Gdańsk, 18 Sobieskiego Str., PL 80-952 Gdańsk, Poland, and Martin Luther Universität Halle-Wittenberg, Institut für Zoologie, Standort Kröllwitzer Strasse 44, D-06099, Halle, Germany*

5.5-fold greater than those in corresponding blood. A significant positive correlation existed between the PFOS concentrations in liver and blood, which indicates that blood can be used for nonlethal monitoring of PFOS. Trend analysis of PFOS concentrations in livers of white-tailed sea eagles collected from eastern Germany and Poland since 1979 indicated an increase in concentrations during the 1990s. Livers of Atlantic salmon did not contain quantifiable concentrations of any of the fluorochemicals monitored. PFOS is a widespread contaminant in wildlife from the Baltic and the Mediterranean Seas, while FOSA and PFOA were detected only in certain locations indicating their sporadic spatial distribution.

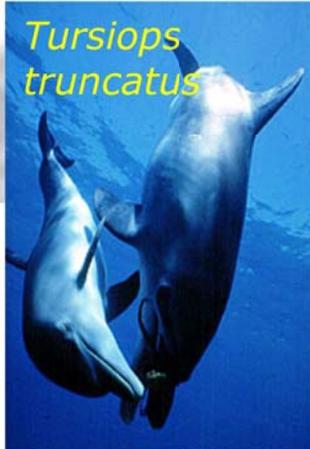
### Introduction

Perfluorinated sulfonates have been commercially produced by an electrochemical fluorination process for over 40 years (1). A major fluorochemical produced by this process is perfluorooctane sulfonyl fluoride (POSF; C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>2</sub>F). Using this fluorinated compound as a building block, further reactions produce several other fluorinated compounds, including perfluorooctanesulfonate (PFOS) (1, 2). These



# PESCI, CETACEI, UCCELLI

**Tursiope:**  
sangue  
(animali in  
cattività;  
dieta:  
sgombro e  
aringa, M.  
Mediterraneo,  
capelin, Mare  
del Nord)



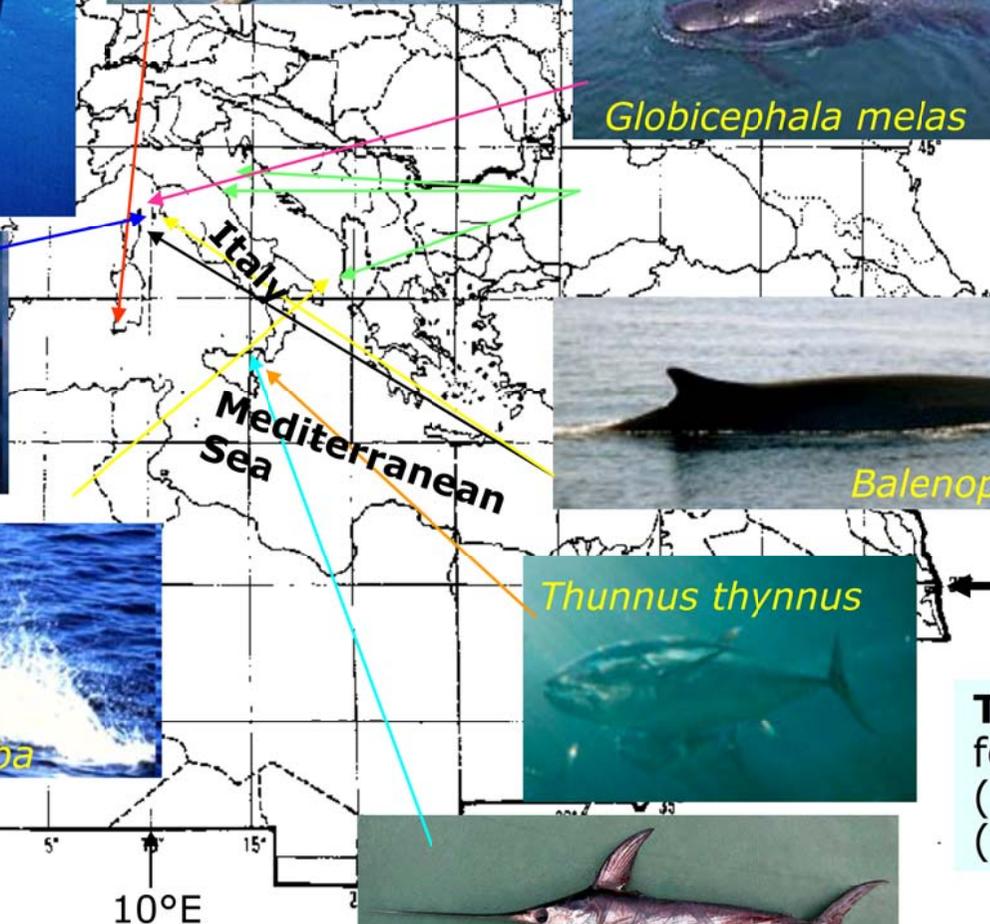
**Cormorano:** fegato (Laguna di Cabras, abbattimenti sanitari programmati)



**Balenottera, globicefalo:** spiaggiati, M. Tirreno

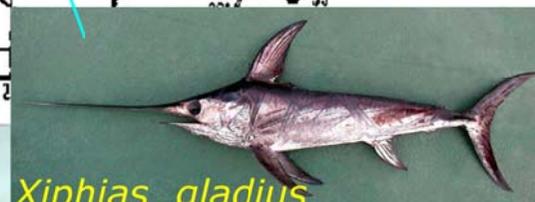


**Delfino comune, stenella, tursiope:**  
fegato  
(moria di massa del 1991, M. Tirreno e Adriatico)



**Tonno rosso:**  
fegato, sangue  
(FL > 110 cm)  
(Palizzi)

**Pescespada:** fegato, sangue (M. Tirreno)



# PESCI, CETACEI, UCCELLI

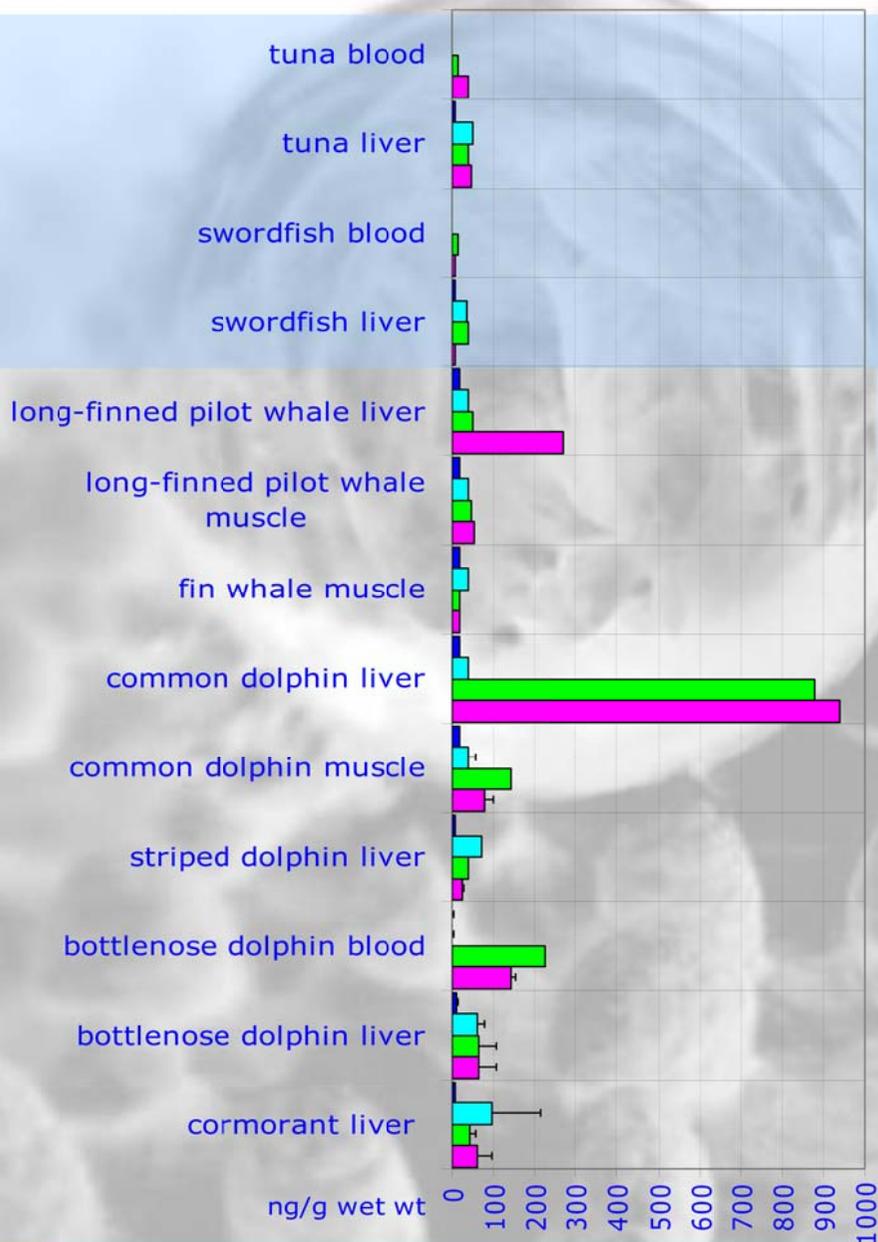
■ PFOS ■ FOSA ■ PFOA ■ PFHxS

## Concentrazioni in pesci

Sangue di tonno: PFOS = 27-52 ng/g peso fresco  
 Sangue di pescespada: PFOS = 4-21 ng/g

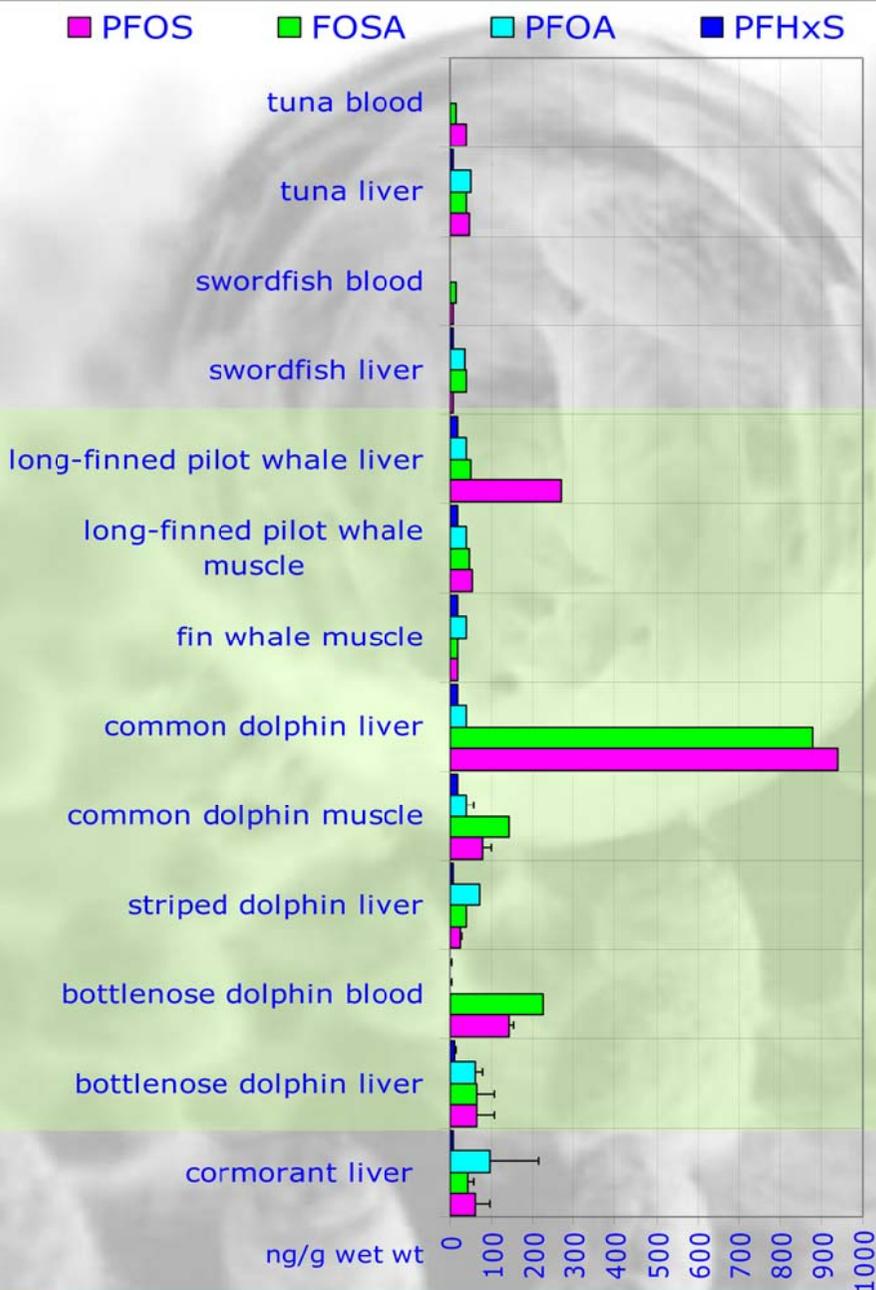
PFOS: fegato di tonno > fegato di pescespada  
 Fegato di tonno: 21-87 ng/g  
 Fegato di pescespada: <1-13 ng/g

FOSA rilevati in tutti i campioni di pesce



Simona Coriolini  
 Dipartimento di Scienze Fisiche, della Terra e dell'Ambiente  
 UNIVERSITÀ DI SIENA 1240

# PESCI, CETACEI, UCCELLI



## Concentrazioni nei cetacei

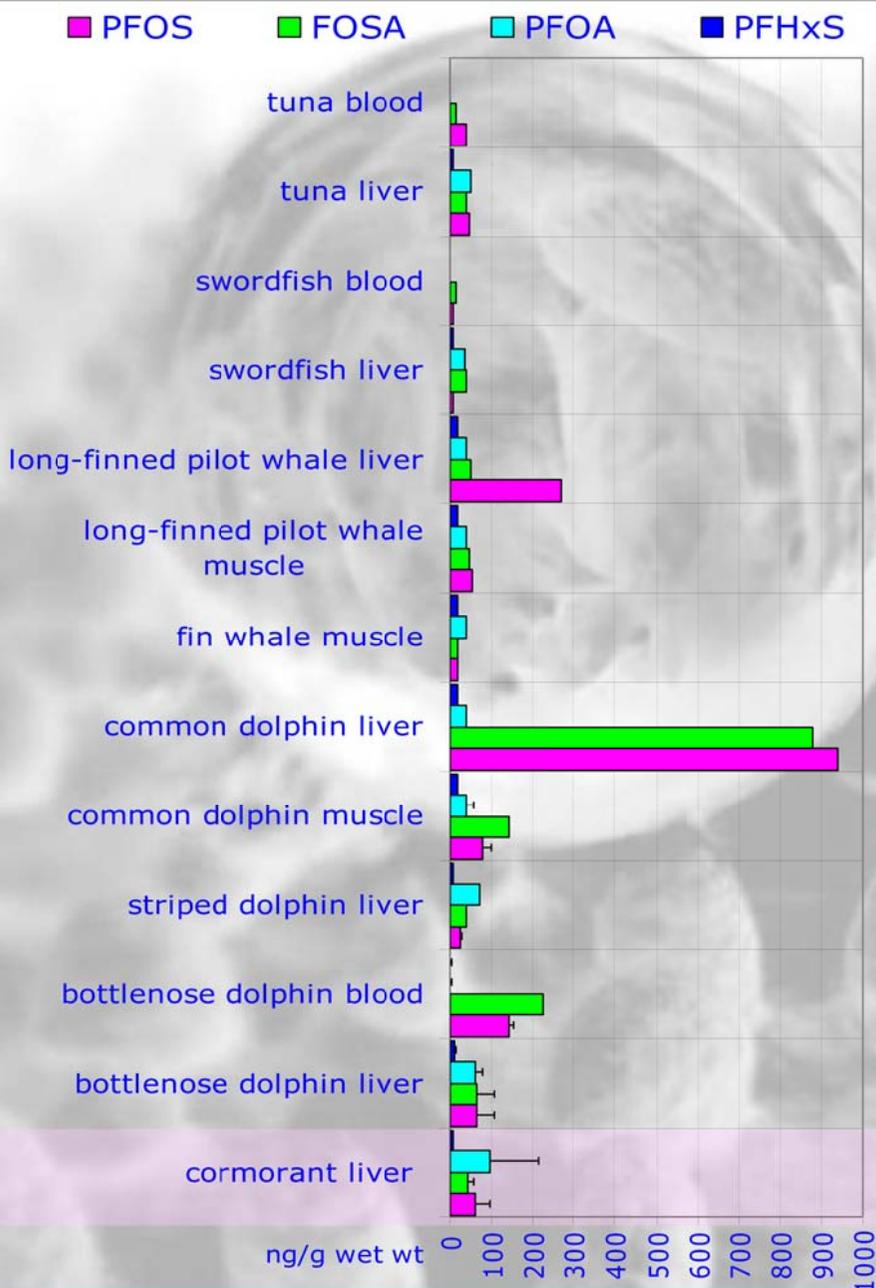
PFOS: più abbondante

Maggiori concentrazioni: fegato delfino comune,  
940 ng/g peso fresco di PFOS  
878 ng/g peso fresco di FOSA

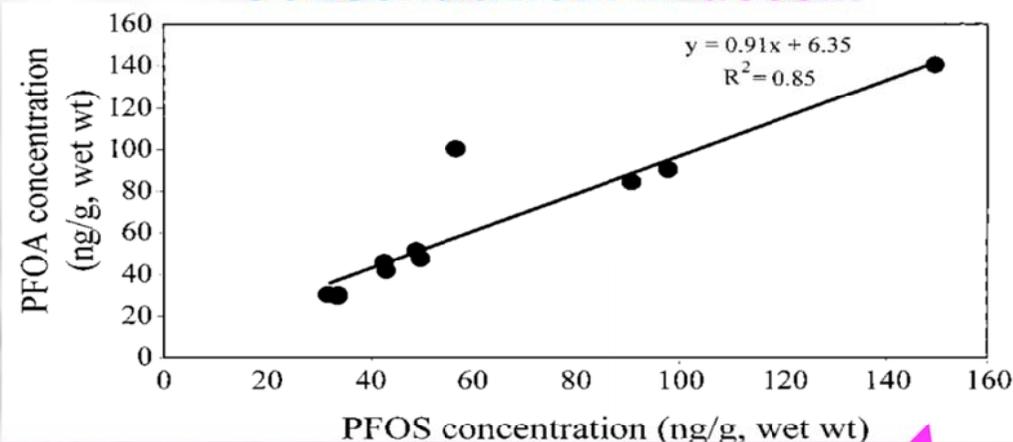
Concentrazioni in stenella e tursiope < coste della  
Florida (Kannan et al., *Environ. Sci. Technol.* 2001, 35, 1593-1598.)

FOSA in cetacei: presenza di specifiche sorgenti

# PESCI, CETACEI, UCCELLI



## Concentrazioni in uccelli



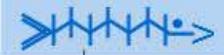
Fegato: PFOS rilevato in tutti i campioni di cormorano (29-450 ng/g peso fresco)

PFOA > PFOS (1-7 volte)

FOSA: solo in un campione (89 ng/g)

Correlazione PFOS vs PFOA: indica simile sorgente per questi PFC nella Laguna di Cabras

Livelli simili di PFOS ( $p < 0,05$ ) in giovani e adulti: andamento simile a aquila calva (W-USA) (Kannan K, Hansen SP, Franson JC, Bowerman WW, Hansen KJ, Jones PD, Giesy JP. *Environ. Sci. Technol*, 2001, 35, 3065-3070)



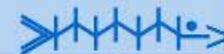
# PESCI, CETACEI, UCCELLI

PFOS: rapporto fegato/sangue = 0,8 nel tonno  
= 1,4 nel pescespada  
= 2,6 nel tursiope

cetacei: PFOS > FOSA

pesci: PFOS < FOSA

→ distribuzione di PFOS in sangue e fegato differisce in pesci e cetacei



# SGOMBRIDI

*Environ. Sci. Technol.* **2008**, 42, 4344–4349

## Polybrominated Diphenyl Ethers, Perfluorinated Compounds and Chlorinated Pesticides in Swordfish (*Xiphias gladius*) from the Mediterranean Sea

SIMONETTA CORSOLINI,\*  
CRISTIANA GUERRANTI, GUIDO PERRA,  
AND SILVANO FOCARDI

*Dipartimento di Scienze Ambientali G. Sarfatti, University of  
Siena, via P.A. Mattioli, 4, I-53100 Siena, Italy*

fish display limited movement to areas in the adjacent North Atlantic (2). Therefore, studies conducted on specimens collected in the Mediterranean basin are important to assess the status of this population. The Mediterranean Sea receives a heavy pollutant input from the urban and industrial areas along its coasts, and from cultivated land through rivers. Its turnover time is approximately 100 years (3); this limited water exchange increases the chemical residence time and allows bioaccumulation.

The Stockholm Convention recognized that persistent organic pollutants (POPs) are chemical substances that persist in the environment, bioaccumulate through the food web, and pose a risk of causing adverse effects to human health and the environment ([www.pops.int](http://www.pops.int)). They include chemicals that have been used worldwide for many decades, such as chlorinated pesticides (e.g., hexachlorobenzene, HCB, and

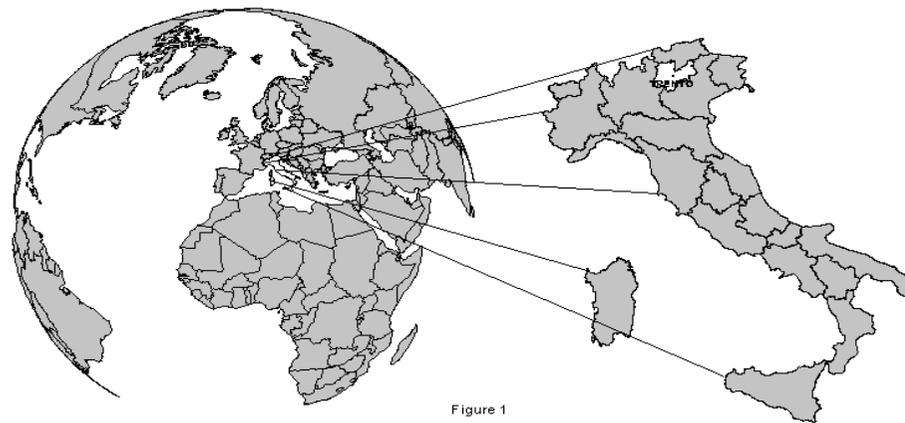


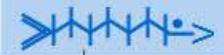
Figure 1

17 individui (10 maschi, 7 femmine)  
Muscolo: n = 12, Fegato: n = 17  
Aprile 2005, Palamito  
Coste della Calabria e Isole Eolie  
Lunghezza: 144±30 cm, peso: 39±23 kg

PFOS muscolo <1.5 ng/g peso fresco  
Fegato <1.5

PFOA muscolo <3  
fegato <3





# SGOMBRIDI



Università degli Studi di Siena  
Dipartimento di Scienze Ambientali "G.Sarfatti"

Programmi nazionali di ricerca per la pesca a l'acquacoltura per gli anni 2005 e 2006 – Tematica "A" Risorse biologiche – ecologia della pesca. Decreto Ministeriale 5 dicembre 2006 – pubblicato sulla G.U. serie generale n. 296 del 21 dicembre 2006.

*“Valutazione degli impatti ecotossicologici da contaminanti vecchi ed emergenti, studi di biologia ed ecologia delle popolazioni mediterranee di pescespada, tonno rosso ed alalunga”.*

Codice rif. 6A109.

Responsabile Scientifico *Prof.ssa* Maria Cristina Fossi  
Dipartimento di Scienze Ambientali "G.Sarfatti"  
Università degli Studi di Siena

RELAZIONE FINALE

Siena, 31 Ottobre 2010

## SPECIE E ANNO

Pescespada (*Xiphias gladius*), 2008, 2009

Tonno rosso (*Thunnus thynnus*), 2009

Alalunga (*Thunnus alalunga*), 2009

## AREA

Stretto di Messina

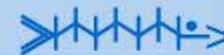
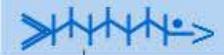
Isole Eolie

## STRUMENTI DI PESCA

Palangaro

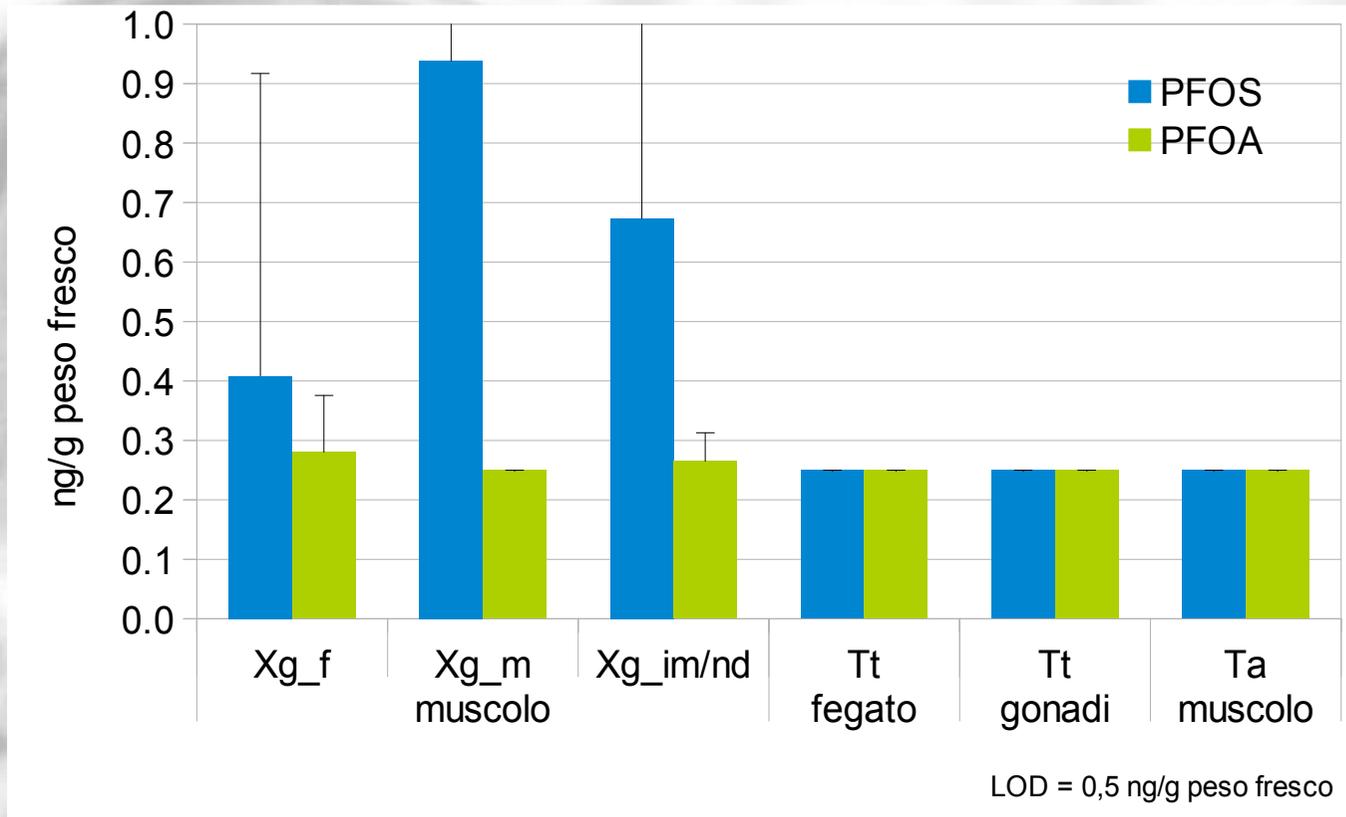
Motopasserella per la pesca con arpione

		2008			2009		
		lunghezza (cm)			lunghezza (cm)		
		n	min	max	n	min	max
<i>X. gladius</i>	Xg	58	65	202	25	106	270
<i>T. thynnus</i>	Tt	22	180	237	16	14	187
<i>T. alalunga</i>	Ta				6	4.5	14



# SGOMBRIDI

## PFOS E PFOA NELLE SPECIE



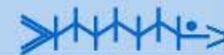
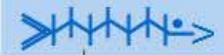
Valori molto bassi

PFOS e PFOA < LOD nelle prede di Tt

PFOS > LOD in 15% dei campioni (9 di 61)

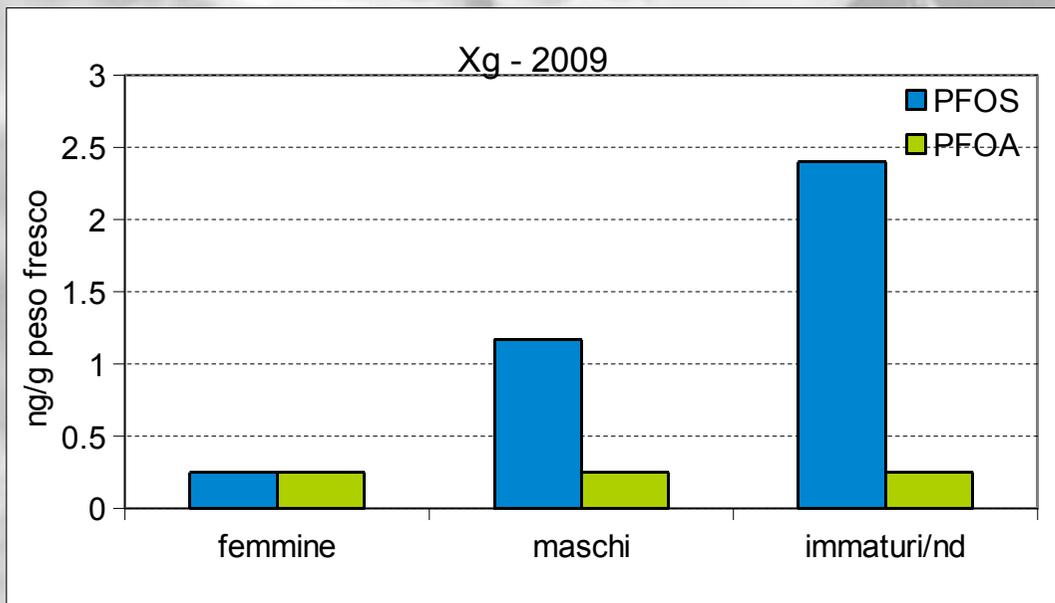
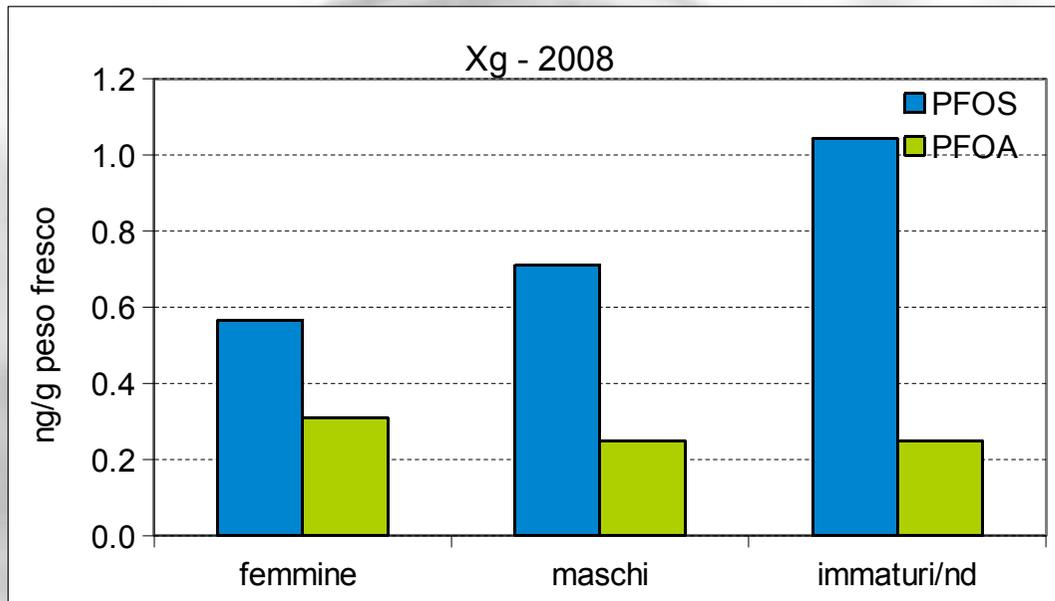
PFOA > LOD in 3% dei campioni (2 di 61)

Differenze tra anno di campionamento non significative



# SGOMBRIDI

## DIFFERENZE TRA SESSI E CON ETA'



Immaturi > maschi > femmine:

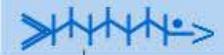
- eliminazione durante la produzione di gameti (molto dispendiosa energeticamente) nella femmina,

- eliminazione con accrescimento per diluizione e inizio riproduzione

PFC in tonnetto striato *Katsuwonus pelamis*:

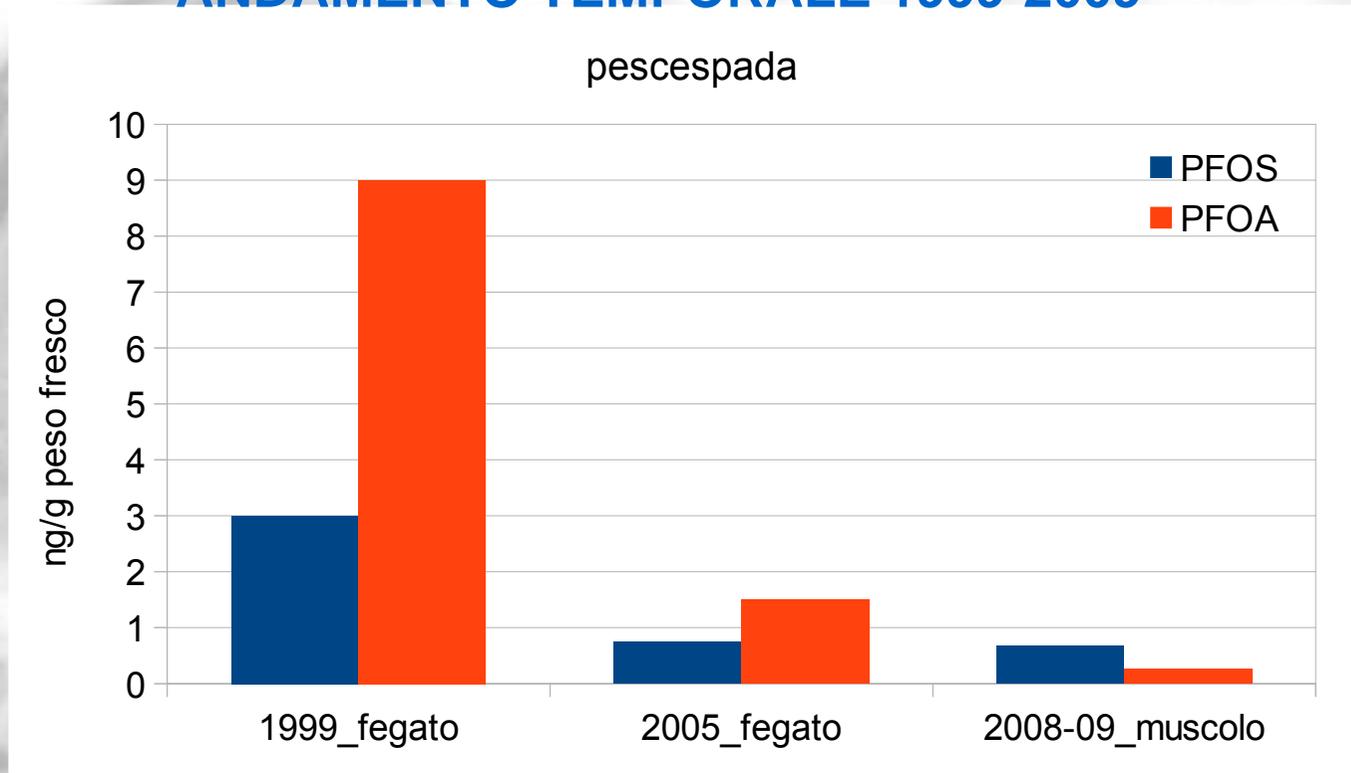
maschi > femmine, non significativo

(Hart, 2008. Sci. Total Environ., 403, 215.).



# SGOMBRIDI

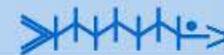
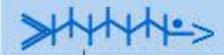
## ANDAMENTO TEMPORALE 1999-2009



Diminuzione delle concentrazioni di PFOS e PFOA

A partire dal 2004 la EU ha legiferato per regolamentarne produzione e uso (regolamentato o vietato a seconda delle applicazioni).

L'Italia non ha firmato ancora la Convenzione di Stoccolma



# BIVALVI

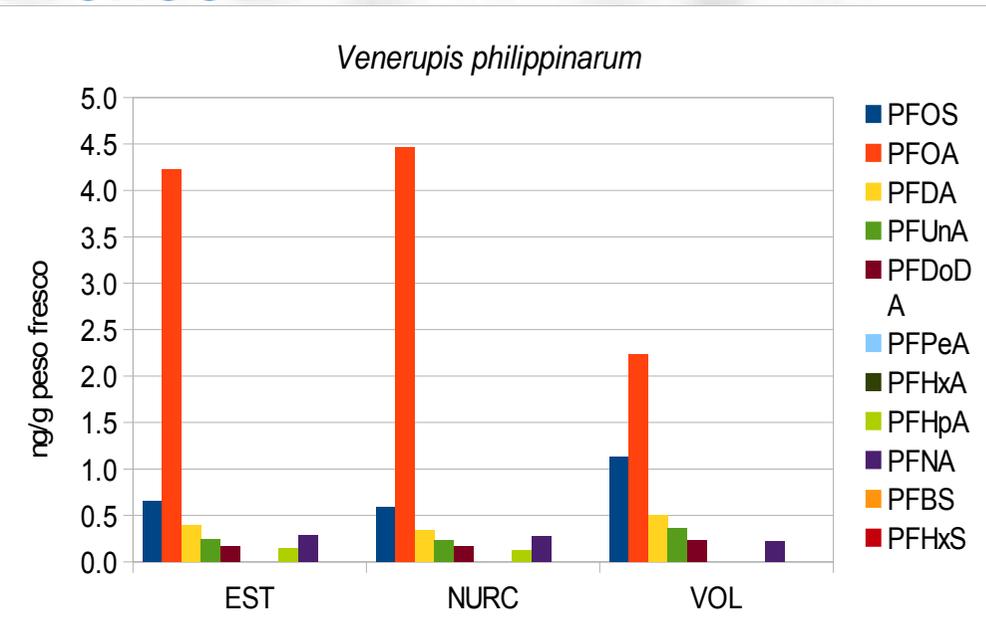
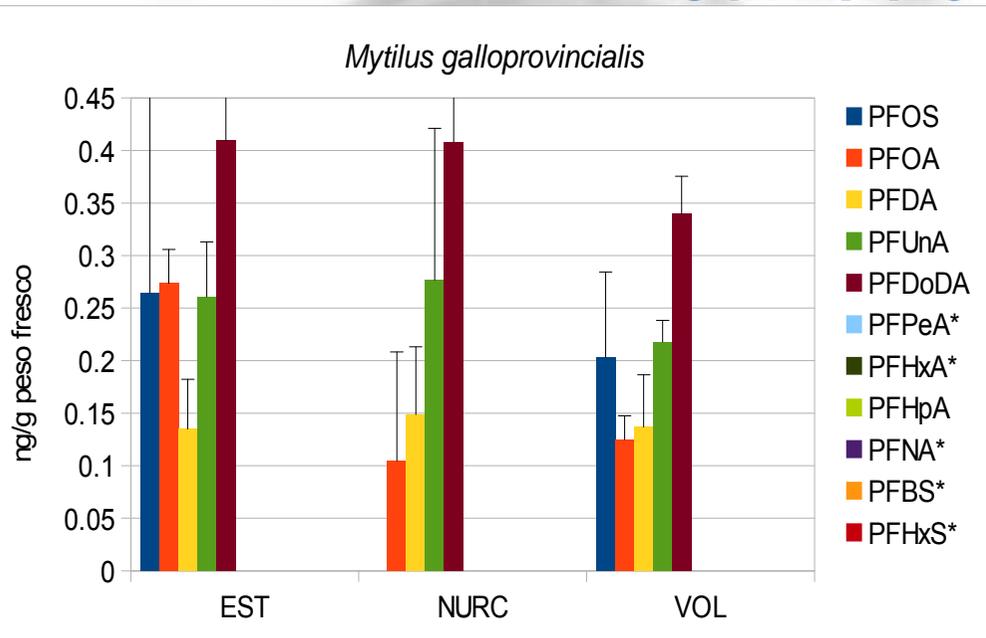
## LA CONTAMINAZIONE NEL BACINO DEL FIUME PO' dati raccolti nell'ambito del progetto IRSA-MATTM



sigla	sito	data	
EST	Zona Est	29/04/2013	<b>impatto elevato</b> , riceve acque da Po di Goro
NURC	Nursery	29/04/2013	<b>basso impatto</b> , riproduzione di vongole, acque da Adriatico
VOL	Punta Volano	29/04/2013	<b>impatto elevato</b> , riceve da campi coltivati, canali/scarichi da pianura ferrarese

# BIVALVI

## PFAS IN MITILO E VONGOLA



PFPeA MDL 0.30  
 PFHxA MDL 0.06  
 PFHpA MDL 0.10  
 PFOA MDL 0.10  
 PFNA MDL 0.07  
 PFDA MDL 0.07  
 PFUnA MDL 0.04  
 PFDoDA MDL 0.03  
 PFBS MDL 0.30  
 PFHxS MDL 0.10  
 PFOS MDL 0.20

**PFDoDA** > altri PFAS

**PFOA** >> **PFOS** > **PFDA** in tutti i siti

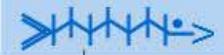
**PFOS** assente nel delta con acque da Adriatico e basso impatto

**PFHpA** e **PFNA** rilevati

PFHxA, PFHpA, PFNA, PFBS, PFHxS < LOD

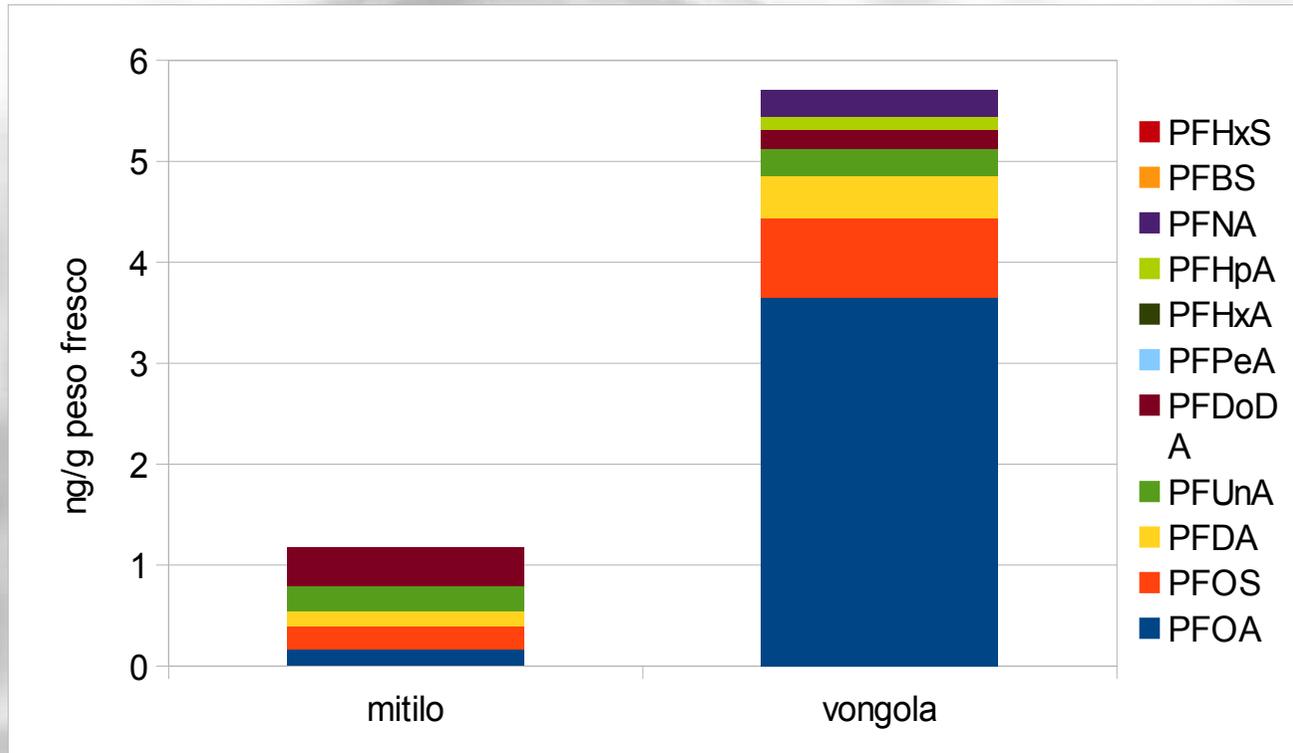
**PFOA** più elevato dove esiste impatto umano

PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFNA, PFBS, PFHxS < LOD



# BIVALVI

## MITILO VS VONGOLA



PFHpA, PFNA:  
presenti nella vongola e non  
nel mitilo

$\Sigma$ PFAS:  
vongola > mitilo (6 volte ca.)

Mitilo: minore bioaccumulo o eliminazione di alcuni PFAS:

- elevato tasso di respirazione/filtrazione attraverso le branchie? Fenomeno conosciuto per altri POP in alcuni pesci, come il tonno
- eliminazione mediante formazione dei gameti nel mitilo e non nella vongola? In entrambe le specie i gameti erano maturi e pronti per il rilascio; meno probabile.

# BIVALVI

## CONFRONTO CON ALTRE AREE - MITILO

Concentrazioni simili ai paesi europei e asiatici, con eccezione di Portogallo e Giappone

America Sud

Europa

Asia

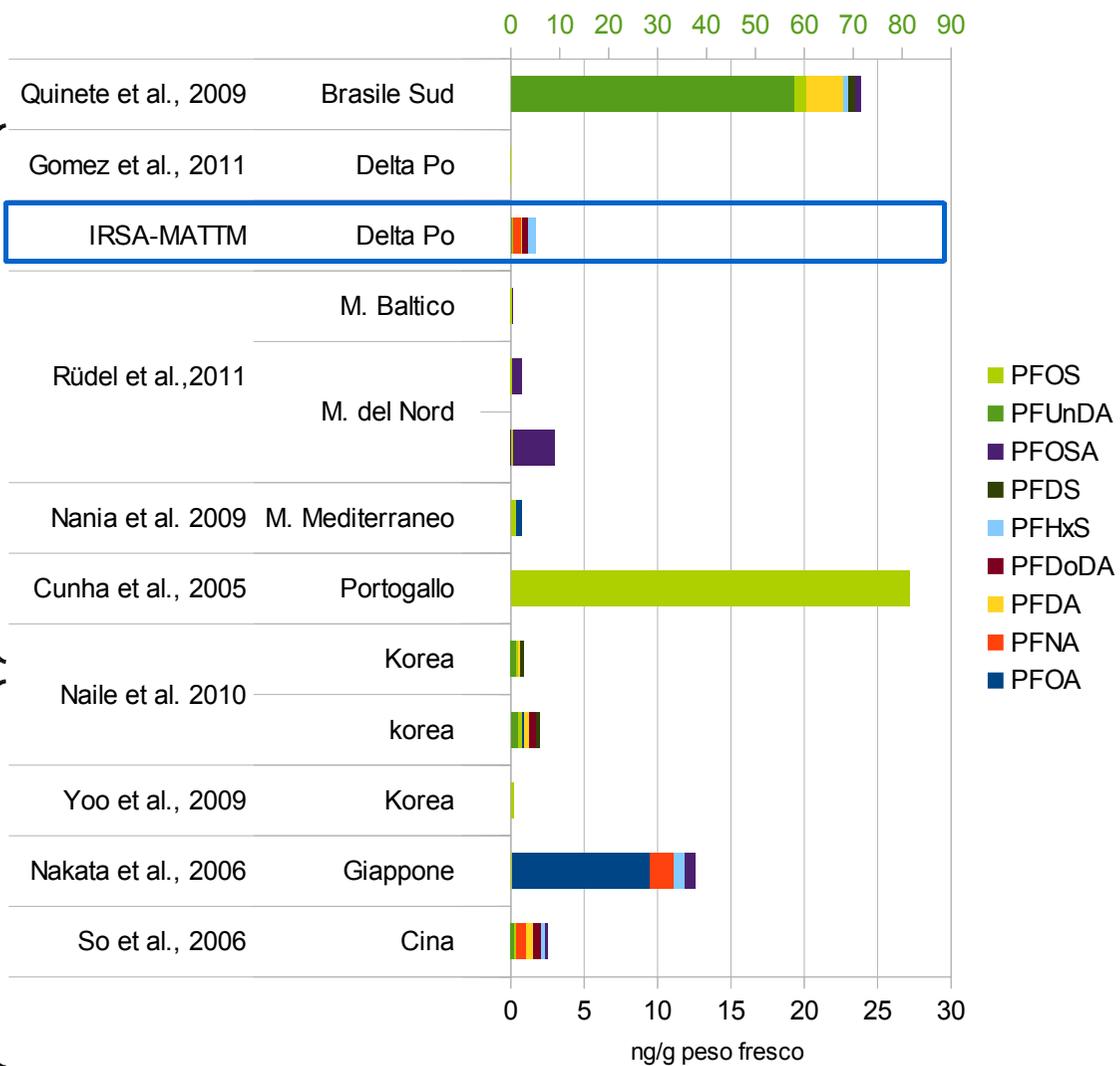


Tabella da Houde et al., 2011, modificata. Valori <LOD rappresentati come LOD/2



# BIVALVI

## CONFRONTO CON ALTRE AREE - VONGOLA

Concentrazioni comprese tra valori presenti in ecosistemi 'puliti' (Artide) e più contaminati (Giappone, Korea)

Profilo simile a Giappone

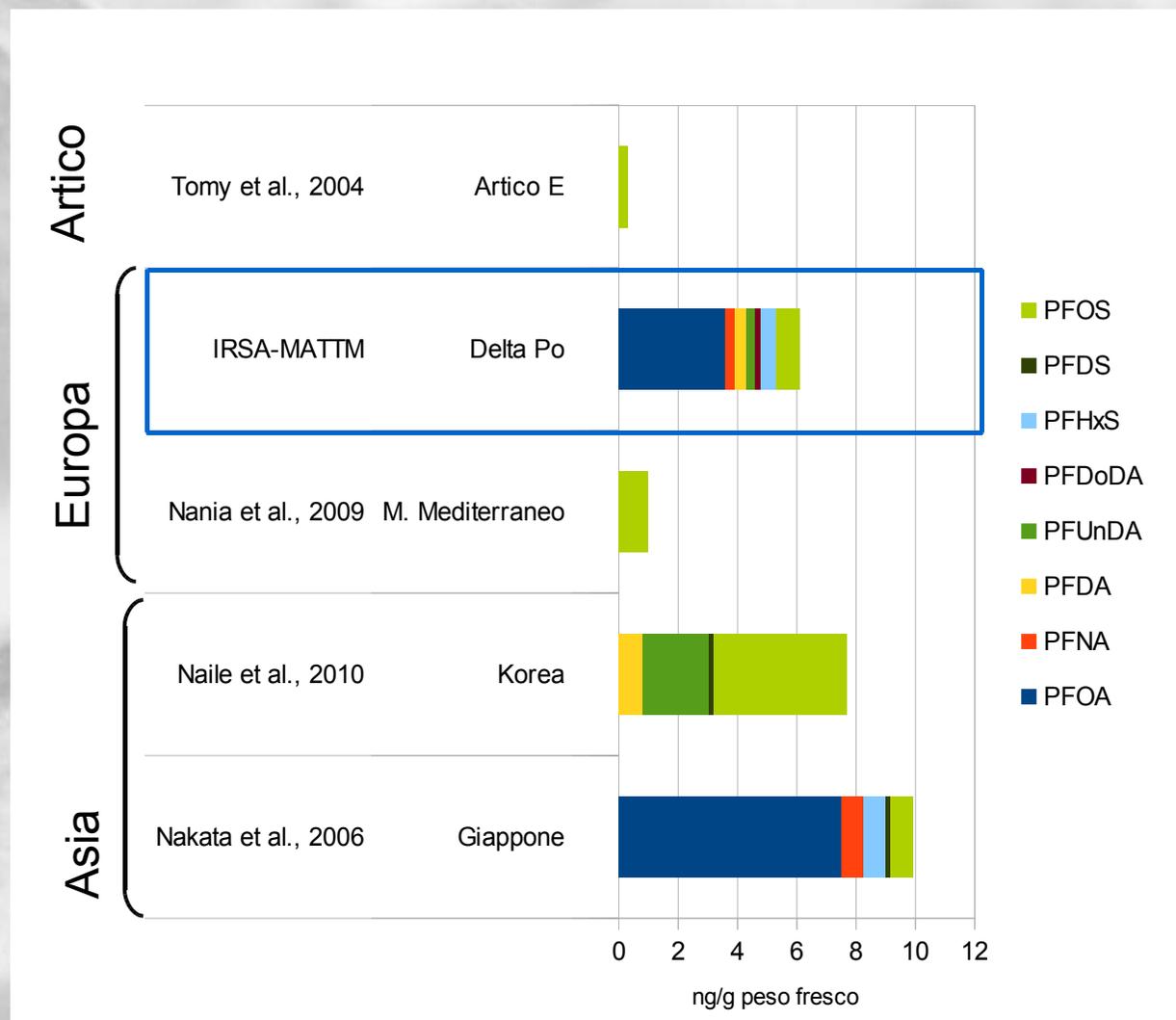
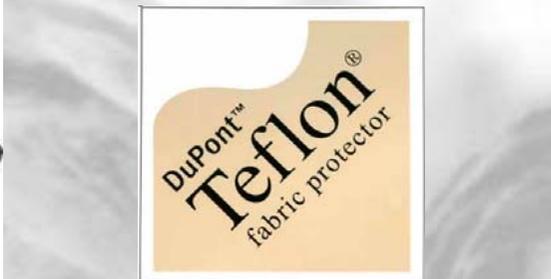


Tabella da Houde et al., 2011, modificata. Valori <LOD rappresentati come LOD/2

# UOMO

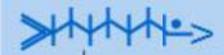
## SORGENTI PER L'UOMO



Alimentazione: sorgente subdola

Cibo e suoi contenitori

Rilascio di PFOS dai rivestimenti antiaderenti (Teflon®): a 300°C ca. iniziano a rilasciare PFOS e altri gas tossici



# UOMO

## PFC NELLA PROVINCIA DI SIENA

Corsolini S., Kannan K., 2004. *Organohalogen Compd.*, 66: 4029-4035

### sangue umano ng/mL

#### PFOS > altri PFC

rilevati in 87,5% di femmine  
90,5% di maschi

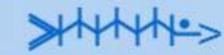
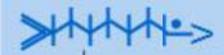
#### Fattori di rischio

- luogo di residenza
- abitudini quotidiane e tipo di lavoro
- dieta ed età

PFHxS, PFOA, PFOSA:

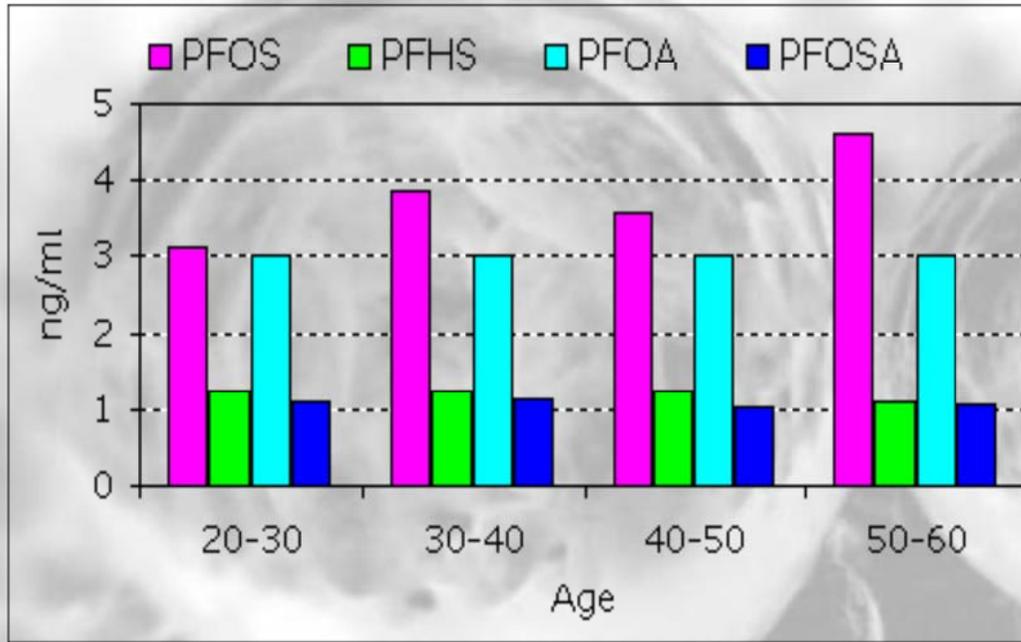
omogeneità delle concentrazioni tra i sessi

	n	PFOS	PFHxS	PFOA	PFOSA
LOQ		1-1,3	1-1,3	3	1,3-6
<b>Femmine</b>					
media	6	4,4	1,3	< 3	1,7
mediana		3,5	1,3	< 3	1,7
min		2,5	1,3	< 3	1,7
max		8	1,4	< 3	1,7
% rilevati		87,5	37,5	0	12,5
<b>Maschi</b>					
media	44	4,3	1,7	< 3	1,8
mediana		4,2	1,7	< 3	1,6
min		1,0	1,3	< 3	1,5
max		10,29	2,1	< 3	2,3
% rilevati		90,5	33	0	9,5



# UOMO

## CONFRONTI - ETÀ



**PFOS:** lieve tendenza ad accumularsi con l'età, composto persistente nell'organismo umano

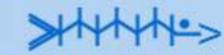
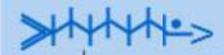
**PFHxS, PFOA e PFOSA:** non mostrano variazioni significative con età

Contaminazione moderata di PFOS, PFHxS, PFOA e PFOSA

Coesistenza di più composti perfluorati nel sangue umano

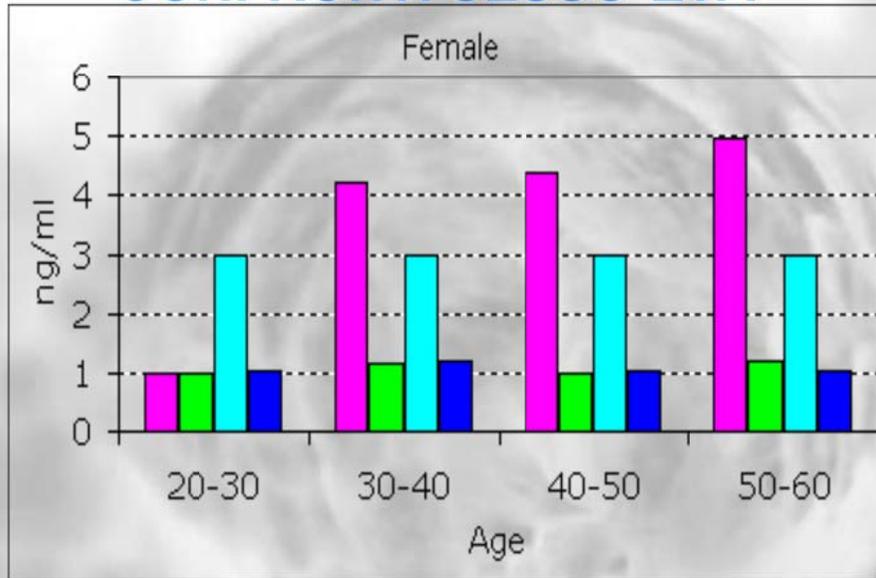
PFOS e PFOA in latte umano

I PFC si accumulano attraverso diverse modalità sin dalla nascita

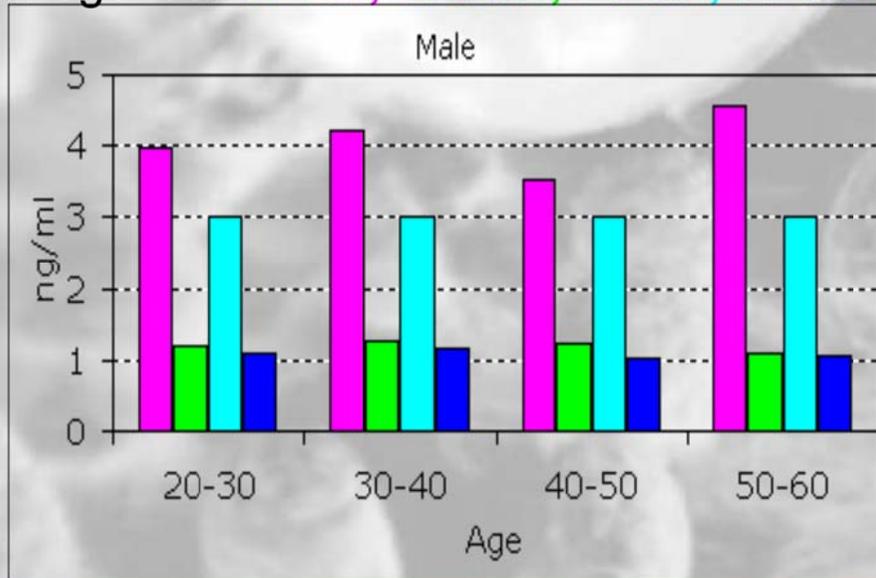


# UOMO

## CONFRONTI SESSO-ETÀ



Legenda: **PFOS**, **PFHxS**, **PFOA**, **PFOSA**



**PFOS** nelle femmine:

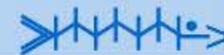
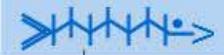
lieve aumento con l'età (non significativo)  
da 1 a 4,95 ng/mL

**PFOS** nei maschi:

nessun aumento significativo con l'età  
da 3,99 a 4,54 ng/mL,

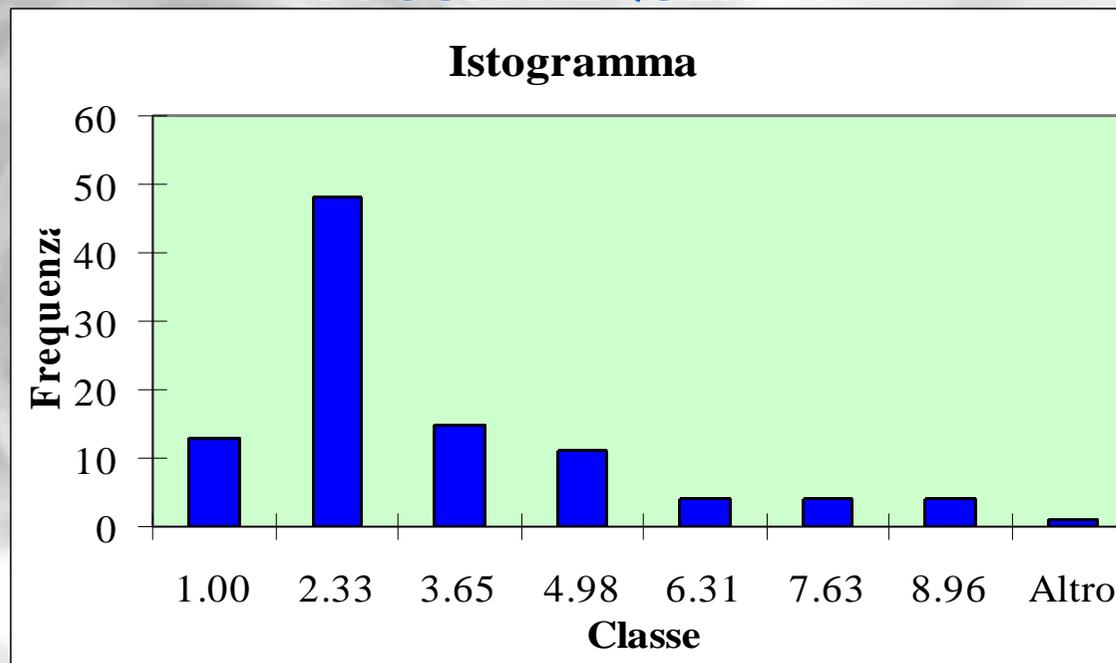
diminuzione fascia 40-50 anni

PFHxS, PFOA e PFOSA: concentrazioni costanti nelle varie fasce di età in entrambi i sessi



# UOMO

## PFOS: FREQUENZA



1 ng/mL in 13 donatori

2,3 ng/mL in 48 individui

Elevate concentrazioni meno frequenti

# UOMO

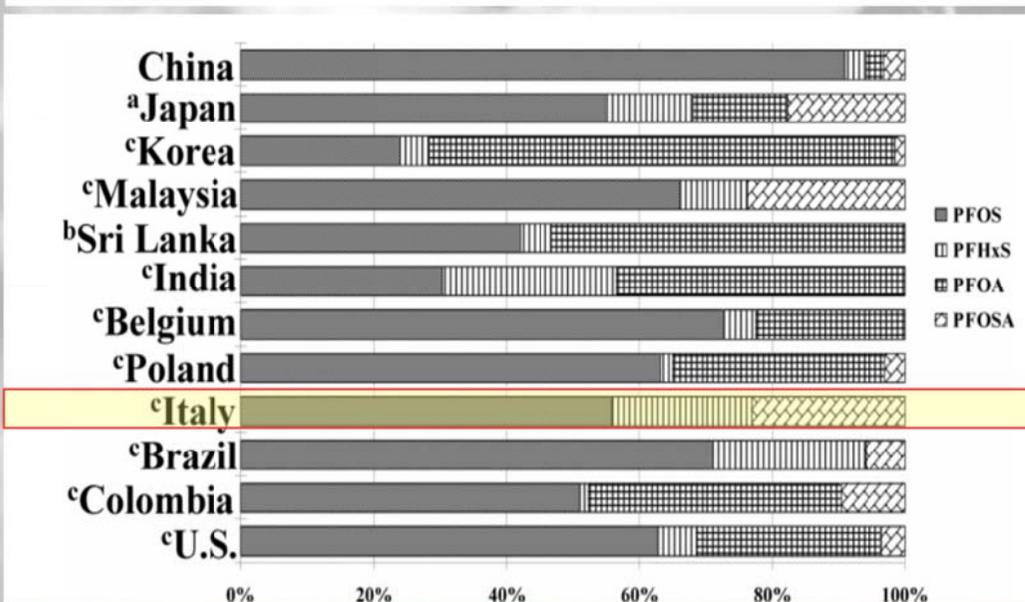
## CONFRONTI CON ALTRI PAESI

Yeung et al., 2006. Environ. Sci. Technol., 40, 715-720

country	PFOS	PFHxS	PFOA	PFOSA
United States <sup>b</sup>	43.2	4.00	19.1	4.14
Colombia <sup>b</sup>	8.28	0.20	6.16	1.57
Brazil <sup>b</sup>	11.7	3.77	<20	1.00
Italy <sup>b</sup>	4.32	1.64	<3	1.78
Poland <sup>b</sup>	42.1	1.30	21.3	2.06
Belgium <sup>b</sup>	15.7	1.04	4.82	<3
India <sup>b</sup>	1.85	1.60	2.64	<3
Sri Lanka <sup>c</sup>	5.03	0.57	6.38	N.A. <sup>d</sup>
Malaysia <sup>b</sup>	12.7	1.98	<10	4.57
Korea <sup>b</sup>	21.1	3.95	61.8	1.30
Japan <sup>e</sup>	24.6	5.92	6.40	7.92
China <sup>f</sup>	52.7	1.88	1.59	1.82

Concentrazioni basse se confrontate con altri paesi

Elevate nei paesi dove il consumo di cibo confezionato è elevato (USA, Cina) o con rapido sviluppo industriale di prodotti tessili, elettronici, per impacchettamento



Elevata variabilità nella composizione del profilo

Differenti sorgenti e vie di trasporto/accumulo nei diversi paesi



# Grazie per l'attenzione

Ringrazio per la collaborazione:

Sara Valsecchi (IRSA-CNR, Brugherio MB, Italy)

i colleghi e collaboratori del Dipartimento di Scienze Fisiche, della Terra e dell'Ambiente, Università di Siena

  
© 2013 Giuseppe Cacciapuoti