

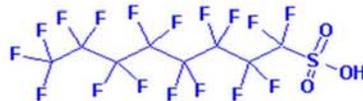
PRESENZA DI PERFLUOROTTANO SOLFONATO ED ACIDO PERFLUOROTTANO IN SPECIE ITTICHE PROVENIENTI DA DUE GOLFI DELLA SICILIA

G. PERRA¹, A. TIMPANARO², C. GUERRANTI¹, S. CORSOLINI¹, G. SARÀ², G. D'ANNA³, S. FOCARDI¹

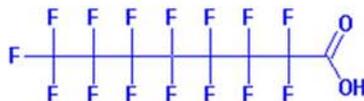
¹Dipartimento di Scienze Ambientali, Università degli Studi di Siena, Via Mattioli, 4 - 53100 Siena
²Dipartimento di Biologia Animale, Università degli Studi di Palermo, Via Archirafi, 18 - 90123 Palermo
³C.N.R.-I.A.M.C., Via G. da Verrazzano, 17 - 91014 Castellammare del Golfo, Trapani

Introduzione

Il perfluorottano sulfonato (PFOS) è stato ampiamente usato a partire dagli anni '60 in numerosi prodotti a largo uso (tessuti di rivestimento, tappeti, materiali plastici, pellicole fotografiche, etc.) grazie alle sue proprietà idro-olio repellenti. La tossicità del PFOS è poco studiata, tuttavia, alcuni lavori su roditori pubblicati di recente portano a sospettare che il PFOS sia una sostanza con attività neuroendocrina. Pur essendo una sostanza lipofobica, il PFOS è poco degradabile nell'ambiente ed esistono evidenze scientifiche che indicano il rischio di bioaccumulo. Recenti studi (Giesy *et al.*, 2001; Houde *et al.*, 2006) hanno rilevato la presenza di PFOS in campioni di sangue e fegato di pesci, tartarughe, uccelli e mammiferi di ecosistemi marini in diverse aree geografiche. In questo studio sono state analizzate le concentrazioni di PFOS e PFOA (acido perfluorottanico), composto perfluoroalchilato con caratteristiche simili al PFOS ed utilizzato per la fabbricazione del Teflon, nel tessuto epatico di specie ittiche appartenenti a differenti livelli trofici (*Diplodus annularis*, *Lophius budegassa*, *Merluccius merluccius*, *Mullus barbatus*, *Pagellus acarne*, *Serranus hepatus*, *Spicara flexuosa*), provenienti da due aree della Sicilia (Golfo di Augusta, SR e Golfo di Castellammare, TP), al fine di valutare, in funzione del diverso impatto antropico cui sono soggette le due aree, i livelli di bioaccumulo.



Perfluorottano sulfonato (PFOS) · C₈F₁₇O₂S



Acido perfluorottanico (PFOA) · C₈F₁₅(COOH)₂

Materiali e metodi

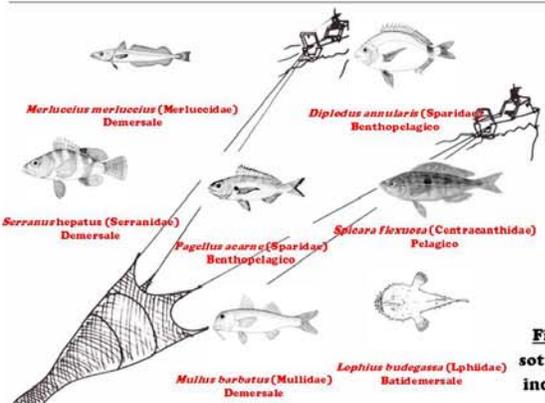


Fig. 1 - Le specie ittiche oggetto di questo studio provengono da campagne di pesca a strascico effettuate nel 2005 nel Golfo di Castellammare e nel Golfo di Augusta.



Fig. 2 - Il Golfo di Castellammare è una zona sottoposta ad intensa utilizzazione agricola ed industriale del territorio; presenza di piccole strutture portuali. Il Golfo di Augusta è sottoposto ad un complesso inquinamento, dovuto ad industrie petrolchimiche ed ai prodotti di scarico sia urbani che portuali.

Metodo di estrazione

- Campioni di fegato (~1 g) omogenizzati con tetrabuttilammonio idrogenosolfato 0,5 M e sodio carbonato 0,25 M;
- Estrazione liquido-liquido mediante metil-*tert*-butil etere (MTBE);

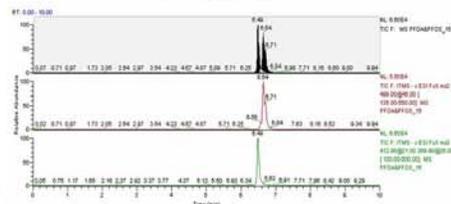
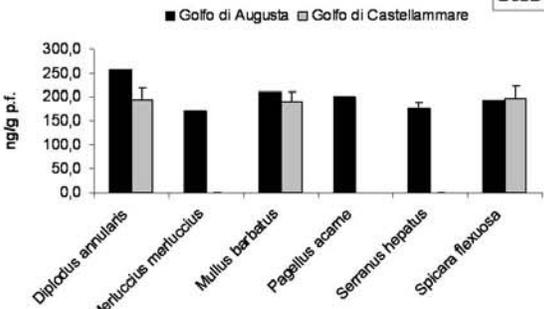


Fig. 3 - Metodo analitico: analisi strumentale mediante HPLC-ESI-MS/MS; colonna C-18 (50 x 2 mm, 5 µm); fase mobile: metanolo/ammonio acetato 2 mM. I risultati sono espressi in ng/g peso fresco (p.f.). Il limite di rivelabilità (LOD): < 5 ng/g.

Risultati e discussione



Il PFOS è risultato (Fig. 4) il composto perfluoroalchilato predominante negli organismi analizzati ed è stato riscontrato nel fegato di tutte le specie ittiche provenienti dal Golfo di Augusta (*D. annularis*: 257,2 ng/g p.f.; *M. merluccius*: 170,5 ng/g p.f.; *M. barbatus*: 211,1 ng/g p.f.; *P. acarne*: 201,6 ng/g p.f.; *S. hepatus*: 176,3 ng/g p.f.; *S. flexuosa*: 193,1 ng/g p.f.); gli esemplari di *D. annularis*, *M. barbatus* provenienti dal Golfo di Castellammare presentavano concentrazioni medie relativamente inferiori (194,7 ng/g p.f. e 191,4 ng/g p.f., rispettivamente) mentre *S. flexuosa* una concentrazione media relativamente superiore (196,6 ng/g p.f.) rispetto agli esemplari campionati nel Golfo di Augusta. In *L. budegassa* le concentrazioni sono risultate sempre al di sotto del LOD. Le concentrazioni del PFOA sono risultate al di sotto del limite di rivelabilità del metodo (LOD) in tutti i campioni.

Fig. 4 - Concentrazioni di PFOS (ng/g p.f.) nel tessuto epatico di specie ittiche provenienti dal Golfo di Augusta e dal Golfo di Castellammare. Le concentrazioni di PFOS negli organismi provenienti dal golfo di Augusta diminuiscono secondo il seguente andamento *D. annularis* > *M. barbatus* > *P. acarne* > *S. flexuosa* > *S. hepatus* > *M. merluccius* > *L. budegassa*. La fonte di contaminazione del PFOS, in particolare nel golfo di Augusta, può essere legata in accordo con altri autori (Olivero-Verbel *et al.*, 2005), all'uso di questo composto come emulsionante nei processi petrolchimici o come ritardante di fiamma nei processi industriali.

Tab. 1 - Concentrazioni di PFOS (ng/g p.f.) nel tessuto epatico di specie ittiche prelevate nel Mar Mediterraneo (dati di confronto).

Specie	Area di campionamento	PFOS	PFOA	Riferimento
<i>Thunnus thynnus</i> (fegato)	Tirreno meridionale	25-87 ng/g p.f.	< 36 ng/g p.f.	Kannan <i>et al.</i> , 2002
<i>Xiphias gladius</i> (fegato)	Tirreno meridionale	< 1-13 ng/g p.f.	< 38 ng/g p.f.	Kannan <i>et al.</i> , 2002
<i>Xiphias gladius</i> (fegato)	Tirreno meridionale	< 5 ng/g p.f.	< 5 ng/g p.f.	Guerranti <i>et al.</i> 2006

Considerazioni

- I risultati di questa indagine preliminare indicano che i composti perfluoroalchilati, in particolare PFOS, sono importanti contaminanti dell'ambiente marino dei golfi di Castellammare ed Augusta;
- Occorrono ulteriori studi per chiarire la distribuzione spaziale di questi composti nelle zone costiere siciliane, per stabilire le sorgenti di contaminazione;
- Sebbene in letteratura via sia poco riscontro sulle dinamiche di canalizzazione nelle reti trofiche marine del PFOS, i risultati preliminari di questo studio mostrano come questa molecola segua percorsi di trasferimento nel biota riconducibili a schemi già studiati per altri composti organici persistenti;
- L'ipotesi che il PFOS possa essere biomagnificato lungo la catena trofica marina dovrà essere confermata da analisi isotopiche in corso per determinare il livello trofico delle specie considerate.

Riferimenti bibliografici

- Houde *et al.*, 2006. Biological monitoring of polyfluoroalkyl substances: a review. *Environ. Sci. Technol.* 40(11):3403-3473.
- Kannan *et al.*, 2002. Perfluorooctanesulfonate and related fluorinated hydrocarbons in marine mammals, fishes and birds from coasts of the Baltic and the Mediterranean Seas. *Environ. Sci. Technol.* 36: 3210-3216.
- Giesy *et al.*, 2001. Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife. *Environ. Sci. Technol.* 35: 1339-1342.
- Guerranti *et al.*, 2006. Contaminanti emergenti in *Xiphias gladius* dell'area tirrenica. *Biol. Mar. Medit.* 13(2): 336-337.
- Olivero-Verbel *et al.*, 2005. Perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in biological samples from the north coast of Colombia. *Environmental Pollution.* 142(2): 347-372.