



Università degli Studi di Teramo

Introduzione all'Ecotossicologia

Prof. Michele Amorena

- Ecotossicologia – le origini Il termine ecotossicologia è stato introdotto nel 1969 da Truhaut, che ha fuso in un unico concetto i termini “ecologia” e “tossicologia”.
- Truhaut ne ha anche formulato la prima definizione nel 1977: **“la branca della tossicologia che si occupa dello studio degli effetti tossici, causati da inquinanti naturali e sintetici, verso i costituenti degli ecosistemi, animali (inclusi gli umani), vegetali, e microbici, in un contesto integrato”**

Radici storiche dell'ecotossicologia

- La nascita dell'ecotossicologia a fine anni '60 non è un evento casuale, ma la diretta conseguenza di cambiamenti nella percezione dell'inquinamento e dei suoi effetti. A partire dagli anni '50, il **“paradigma della diluizione”**, che confidava nella **“capacità detossificante dell'ambiente”** sfruttando processi di diluizione fino al raggiungimento di concentrazioni di **“non effetto”** per gli organismi, è stato lentamente sostituito dal **“paradigma del boomerang”**, che prevede che tutto ciò che viene gettato in ambiente può **“ritornare”** e danneggiarci.

La “sindrome di Minamata”

- Primi casi di “epidemia di disturbi nervosi di origine sconosciuta” nel 1956 nella prefettura di Minamata: progressiva perdita della coordinazione motoria (atassia) alterazione della sensibilità degli arti (parestesia) convulsioni
- Osservazione dell’aumento locale della frequenza di fenomeni anomali su animali: convulsioni, comportamenti anomali e moria di gatti, corvi che non riuscivano a volare e cadevano, morie di pesci La “sindrome di Minamata”
- Tutti i “soggetti” colpiti hanno una **dieta a base di pesce e molluschi** I ricercatori ipotizzano un avvelenamento da metalli (Mn o Hg) Si sospettano gli scarichi dell’impianto chimico della ***Chisso Corporation***

La “sindrome Itai-Itai”

- Sindrome apparsa a partire dal 1912 nella prefettura di Toyama, (Giappone), associata a indebolimento delle ossa, forti dolori articolari e alla spina dorsale e blocco renale.
- La sindrome è stata generata da avvelenamento da Cd. L'avvelenamento è stato causato da fanghi minerari ricchi di metalli (tra cui Cd) rilasciati nelle acque del fiume Jinzū, utilizzate per la pesca e per l'irrigazione delle risaie
- L'esposizione della popolazione è quindi avvenuta come nel caso di Minamata, attraverso l'assimilazione del cibo

Pesticidi organoclorurati

- Il caso più emblematico è stato l'uso a larga scala del pesticida DDT, i cui effetti furono documentati nel libro *Silent Spring* (1962) di Rachel Carson
- Il DDT e il suo metabolita DDE, si accumulano nei lipidi ed entrano nella rete trofica degli ambienti acquatici, producendo effetti tossici diretti e indiretti fino all'apice della catena trofica (danni cerebrali o effetti a livello riproduttivo in rapaci e uccelli ittiofagi)

Pesticidi organoclorurati

- Uno dei meccanismi implicati è l'inibizione della Ca-ATPasi della ghiandola deputata alla creazione del guscio delle uova, che ha generato fenomeni di egg-shell thinning.
- Dal 1957 al 1960 nel lago Clear in California morirono molti esemplari di *Aechmophorus occidentalis* (svasso cigno)
- In UK vennero registrate diminuzioni importanti di popolazioni di *Falco peregrinus* e di altri rapaci
- Dal 1969 al 1972 la riproduzione del pellicano *Pelecanus occidentalis* nella costa del South Carolina (USA) diminuì a tal punto da minacciare la specie

Alcune definizioni

- **Contaminante:** sostanza presente nell'ambiente a concentrazioni superiori rispetto a quelle normali.
- **Inquinante:** sostanza estranea all'ambiente derivante esclusivamente da attività antropiche.

Oppure

- **Contaminate:** si intende la presenza di una sostanza in un bene ad una concentrazione tale da permetterne ancora la fruizione
- **Inquinante:** si intende la presenza di una sostanza in un bene ad una concentrazione tale da non permetterne la fruizione

Tossicità ed **Ecotossicità**

Alterazione dello stato normale in seguito a contatto (assorbimento) di una sostanza chimica.

- **Acuta** – strettamente correlata alla sostanza, alla dose al tempo e alla specie (ambiente)
- **Cronica e subcronica** – non necessariamente correlata alla dose, al tempo e alla specie (ambiente)
- **Problemi all'animale** (Tossicità ed **ecotossicità**)
(patologie connesse alla presenza di concentrazioni di contaminati o di inquinanti tossiche)
- **Animale produttore di derrate**
(superamento di eventuali LMR e non commercializzazione)

Biomonitoraggio

Con il termine di *Biomonitoraggio* si intende la valutazione e la tendenza delle dinamiche degli inquinanti in un determinato ecosistema mediante l'impiego di organismi viventi.

Bioaccumulatori: organismi in grado di sopravvivere in presenza di inquinanti che accumulano nei loro tessuti.

Bioindicatori: organismi che subiscono variazioni evidenti nella fisiologia, nella morfologia o nella distribuzione spaziale correlabili a sostanze (inquinanti, contaminanti ecc) presenti in quel determinato ambiente.

Rispetto alla valutazione dei livelli della presenza di sostanze potenzialmente dannose il biomonitoraggio ha il vantaggio di fornire stime sugli effetti delle stesse sugli esseri viventi.

Cinetica ambientale (tossicocinetica)

Principali Comparti Ambientali

•ACQUA

•ARIA

•SUOLO (Carbonio-Sedimenti)

•**Biomassa**

DISTRIBUZIONE AMBIENTALE

Xenobioti immessi nell'ambiente per specifici scopi ed in varia maniera si muoveranno (distribuzione) dal punto di immissione (fase ambientale: aria, acqua, suolo) verso la loro destinazione finale (non tutte), ossia **il comparto ambientale per il quale hanno la maggiore affinità.**

Tale comparto può bloccare o semplicemente fungere da serbatoio (temporaneo o definitivo) cosicché le sostanze chimiche possono essere trasferite nuovamente verso altri comparti. Durante la loro distribuzione esse possono andare incontro **a trasformazioni.**

DISTRIBUZIONE AMBIENTALE

(ARIA) Volatilizzazione

(SUOLO-ACQUA) lisciviazione, dilavamento, trasporto via corrente

- **(SUOLO – BIOMASSA) Immobilizzazione**

- **Assorbimento** avviene principalmente nel biota
- **Adsorbimento** avviene principalmente sulle superfici di particolato sospeso, sedimenti e suolo.
- **A differenza delle molecole assorbite, le molecole adsorbite possono ancora essere degradate.**

- **Degradazione**

- **Chimica:** idrolisi, ossidazione e riduzione;
- **Fisica:** fotolisi, dissociazione e ionizzazione ;
- **Biologica:** metabolizzazione

DISTRIBUZIONE AMBIENTALE

Le proprietà chimico-fisiche degli inquinanti e le caratteristiche del comparto **abiotico** determinano quanto tempo ed in che forma una sostanza si troverà o si muoverà da/per un dato comparto.

- **Persistenza:** è il tempo di permanenza di un inquinante in un determinato comparto, qualunque sia la via cui questo viene rimosso (degradazione, trasporto di massa, assorbimento).
- **Resistenza alla degradazione:** capacità di una sostanza di rimanere in forma inalterata nell'ambiente. E' rappresentata dal tempo di dimezzamento (**emivita ambientale**).
- **La degradazione:** fenomeno che determina la scomparsa di una sostanza per reazione.
- **Biologica:**
 - **Biodegradazione:** microrganismi aerobi ed anaerobi (composti secondari)
 - **Metabolismo:** organismi superiori (produzione di metaboliti)
- **Abiotica:**
 - **fotodegradazione,**
 - **idrolisi,**
 - **ossido-riduzione**

DISTRIBUZIONE AMBIENTALE

BIODEGRADAZIONE

Detossificazione

La biodegradazione primaria dovrebbe portare direttamente a composti meno tossici di quelli iniziali. La biodegradazione primaria può portare a prodotti più tossici, ma meno stabili e più facilmente degradabili.

Principali biotrasformazioni che avvengono nelle biodegradazioni: OSSIDAZIONI, RIDUZIONI, IDROLISI.

Con queste reazioni lo xenobiotico viene trasformato in composti strutturalmente più simili ai composti usualmente metabolizzati dal microorganismo, il quale poi li degrada nel suo normale ciclo metabolico.

Procedure dell' analisi del rischio chimico



DISTRIBUZIONE AMBIENTALE

- **La prima fase nell'analisi del rischio,**
 - l'identificazione del pericolo delle sostanze chimiche (*hazard identification*) ed il loro potenziale destino nell'ambiente.
- **diviene importante conoscere**
 - le proprietà fisiche, chimiche, di bioaccumulo e tossicologiche delle sostanze in esame
- **per valutare il rischio della loro presenza nell'ambiente.**

DISTRIBUZIONE AMBIENTALE

Trasporto e Destino (es. in ambienti acquatici)

- **Biodegradazione**
- **Fotodegradazione**
- **Bioaccumulo in organismi acquatici**
- **Volatilizzazione**
- **Adsorbimento su solidi sospesi e sedimenti**

Cinetica ambientale

Principali Comparti Ambientali

•ACQUA

•ARIA

•SUOLO (Carbonio-Sedimenti)

•**Biomassa**

Cinetica ambientale

La persistenza nei vari comparti dipende dalle caratteristiche chimico-fisiche delle sostanze

ARIA :

K_{aw}

Composti più o meno resistenti ai processi di fotolisi o fotossidazione.

Adsorbimento al particolato

SUOLO e ACQUA :

Notevole importanza presentano i K_{ow} e K_{cw}

L'adsorbimento ai **sedimenti** marini o al suolo impedisce i processi di fotolisi

Possibili gradienti di concentrazione

BIOMASSA :

Liposolubilità e metabolizzazione

Trasferimento in aree lontane

PERICOLOSITA' E DESTINO AMBIENTALE SOSTANZE CHIMICHE

Solubilità

- **è uno dei più importanti fattori che determinano il trasporto degli inquinanti. Rappresenta la capacità di una sostanza di sciogliersi in acqua**
 - viene indicata dal rapporto tra la quantità soluto ed il volume del solvente, nella pratica ambientale rappresentato dall'acqua.
- **è un parametro caratteristico della sostanza**
 - che varia al variare delle condizioni di temperatura e di pressione e viene generalmente espresso in mg/l o in moli/l.

PERICOLOSITA' E DESTINO AMBIENTALE SOSTANZE CHIMICHE

Solubilità

- **Sostanze ioniche e polari**
 - si dissolvono in acqua
- **Sostanze non-polari o debolmente polari**
 - si dissociano in acqua in percentuali molto basse.
- **Sostanze ambientalmente pericolose** come diossine, PCBs ed alcuni pesticidi organici clorurati,
 - sono debolmente disciolti in acqua.
- **Queste stesse sostanze saranno, invece, disciolte nel più importante tra i solventi non-polari e debolmente polari ovvero il lipido biotico.**

Rapporto ottanolo/acqua (Kow)

- Uno dei parametri fisici più utilizzati nel caratterizzare il pericolo delle sostanze chimiche

$$K_{ow} = \frac{\text{concentrazione in ottanolo}}{\text{concentrazione in fase acquosa}}$$

Questa partizione imita il comportamento del rapporto grasso biotico /acqua.

- l'ottanolo ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_7\text{-OH}$) è in vari modi simile ai lipidi contenuto nel compartimento biotico.
- **Questo parametro**
 - **indica** la tendenza di un prodotto chimico a ripartirsi nella fase organica (pesci, suolo, ecc..) o nella fase acquosa.
 - **misura** l'idrofobicità di una sostanza

PERICOLOSITA' E DESTINO AMBIENTALE SOSTANZE CHIMICHE

Rapporto ottanolo/acqua (Kow)

- Valori di Kow bassi evidenziano
 - alta solubilità,
 - basso coefficiente di adsorbimento,
 - basso fattore di bioconcentrazione nella vita in acqua.

$$K_{ow} = \frac{\text{concentrazione in ottanolo}}{\text{concentrazione in fase acquosa}}$$

- Questo parametro viene molto usato per esprimere altri parametri
 - l'adsorbimento, la bioaccumulabilità ed altri.
- per valori di Kow inferiori a 1000
 - il composto non è bioaccumulabile.

PERICOLOSITA' E DESTINO AMBIENTALE SOSTANZE CHIMICHE

Rapporto ottanolo/acqua (K_{ow})

Valori di K_{ow} per alcune sostanze.

COMPOSTO	K _{ow}	log K _{ow}
Etanolo	0,49	-0,31
2,4,5-T	3,98	0,60
2,4-D	37,20	1,57
Benzene	134,9	2,13
1,4-Diclorobenzene	3310	3,52
Atrazina	350	2,54
DDT	2,29*10 ⁶	6,36

PERICOLOSITA' E DESTINO AMBIENTALE SOSTANZE CHIMICHE

- **Coefficiente di partizione K_d**
 - considera i fenomeni di adsorbimento-desorbimento
 - indica la tendenza di un composto ad aderire alla matrice solida o a passare in soluzione.
- Nel caso in cui il comportamento sia lineare e reversibile il fenomeno viene indicato come **coefficiente di distribuzione**
 - ed è dato dal rapporto tra la concentrazione sul solido C_s e quella sul liquido C_w

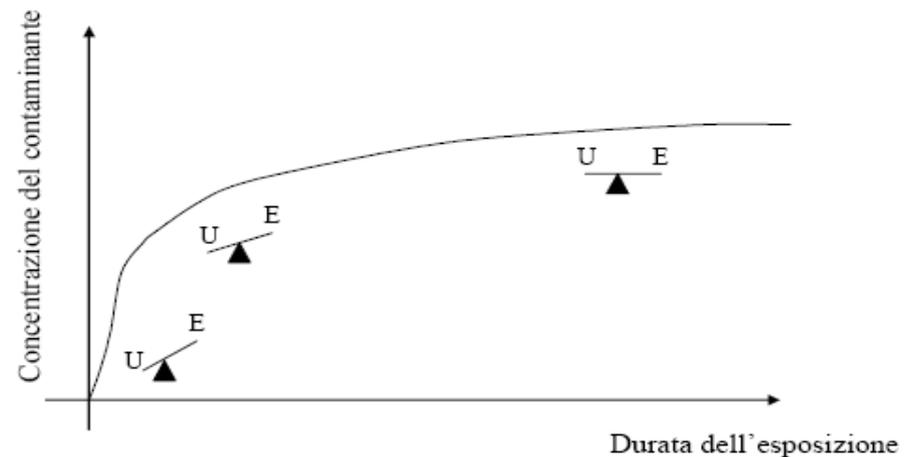
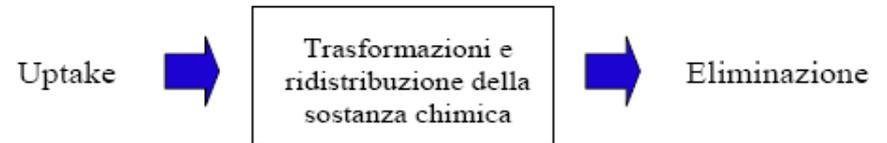
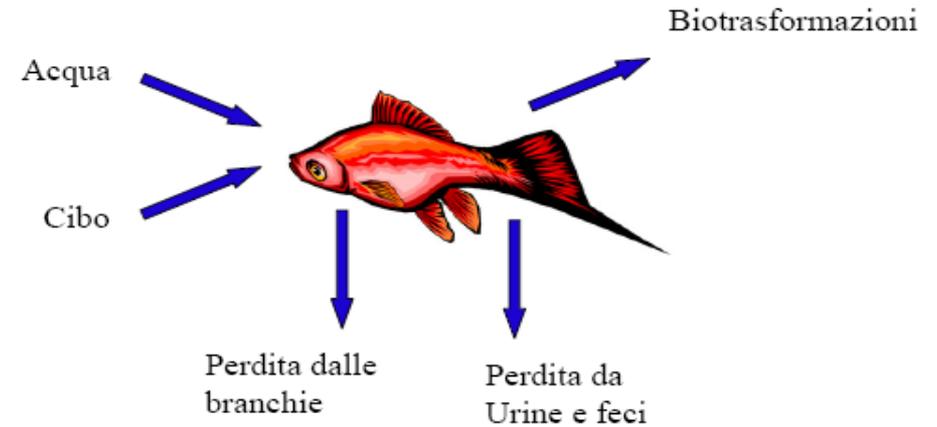
$$C_s = K_d \cdot C_w$$

PERICOLOSITA' E DESTINO AMBIENTALE SOSTANZE CHIMICHE

- **PARAMETRI DI BIOACCUMULO**
- **In riferimento al compartimento acquatico. La modellizzazione del processo di bioaccumulo è molto complessa perché tiene conto di diversi fenomeni:**
- **Uptake**
 - è il fenomeno che indica il movimento del contaminante all'interno dell'organismo e può interessare le branchie, l'intestino, l'epidermide la superficie polmonare, le radici, le foglie etc.
- **Biotrasformazione**
 - all'interno dell'organismo la sostanza chimica può essere trasformata.
- **Eliminazione**
 - è l'escrezione del contaminante dall'organismo. I processi di eliminazione variano molto tra piante, invertebrati, vertebrati e a seconda della sostanza.
- **La biotrasformazione e l'eliminazione**
 - sono due processi che indicano un'abbassamento della concentrazione di contaminante all'interno dell'organismo.

PERICOLOSITA' E DESTINO AMBIENTALE SOSTANZE CHIMICHE

PARAMETRI DI BIOACCUMULO



PERICOLOSITA' E DESTINO AMBIENTALE SOSTANZE CHIMICHE

- **PARAMETRI DI BIOACCUMULO**

- **Il più semplice modello per determinare il bioaccumulo nel tempo**

- **utilizza un espressione del primo ordine per l'uptake (U) da un'unica sorgente in un unico compartimento**
- **un espressione del primo ordine per l'eliminazione (E) da quel comportamento.**

$$C(t) = C_1 \cdot \left(\frac{k_U}{k_E} \right) \cdot (1 - e^{-k_E \cdot t})$$

- **C_1 è la concentrazione nella sorgente ad esempio l'acqua;**
- **C la concentrazione nel compartimento, ad esempio il pesce;**
- **K_U è il coefficiente di uptake;**
- **k_E è il coefficiente di eliminazione.**

PERICOLOSITA' E DESTINO AMBIENTALE SOSTANZE CHIMICHE

- **Con Bioconcentrazione**

- si intende l'accumulo netto di contaminanti solo dalla sorgente acqua.

- **Se la sorgente è l'acqua, in condizioni stazionarie o di equilibrio, vale il seguente rapporto che definisce il**

BCF:

$$\frac{C}{C_1} = \frac{k_U}{k_E} = BCF$$

$$BCF = \frac{\text{concentrazione contaminante nell'organismo (peso secco)}}{\text{concentrazione media di contaminante in acqua}}$$

- **Con Biomagnificazione**

- si intende l'aumento della concentrazione del contaminante nell'organismo da un livello trofico al successivo dovuto all'accumulo di cibo.

PERICOLOSITA' E DESTINO AMBIENTALE SOSTANZE CHIMICHE

- **Bioconcentrazione (BCF)**
- **Sostanze che presentano un BCF maggiore di 100 sono classificate bioaccumulative.**
- **il coefficiente K_{OW}** che simula il rapporto tra la concentrazione della sostanza chimica nell'organismo e l'acqua circostante
 - **è utilizzato per stimare la bioconcentrazione.**
- **Per una sostanza neutra lipofolica la relazione tra BCF e K_{OW} può essere stimata:**

$$BCF = f_{lip} \cdot K_{OW}$$

- f_{lip} è il contenuto di grassi nell'organismo, normalmente pari a un 5%.

PERICOLOSITA' E DESTINO AMBIENTALE SOSTANZE CHIMICHE

- **Biomagnificazione (B)**

Questo parametro descrive il processo secondo il quale la concentrazione di un contaminante in un organismo è molto maggiore rispetto all'ambiente in cui vive:

- non solo per la bioconcentrazione
- ma anche per l'assunzione di cibo che precedentemente presentava un livello di contaminante elevato.

Un modo semplice per quantificare la biomagnificazione è dividere la concentrazione del contaminante ad un livello trofico n (C_n) con il livello trofico immediatamente più basso (C_{n-1}).

$$B = \frac{C_n}{C_{n-1}}$$

PERICOLOSITA' E DESTINO AMBIENTALE SOSTANZE CHIMICHE

- **DESTINO AMBIENTALE DEI CONTAMINANTI**
- **I parametri analizzati fino ad ora**
 - permettono di determinare il destino ambientale di un contaminante,
 - ovvero come si distribuisce nell'ambiente.
- **Nota la concentrazione del contaminante nel compartimento biotico e la sua tossicità**
 - si possono studiare gli effetti determinati.

PERICOLOSITA' E DESTINO AMBIENTALE SOSTANZE CHIMICHE

- **Trasporto per lunghe distanze degli inquinanti atmosferici**
- A prima vista, sembra una cosa assurda scoprire che organoclorurati e IPA,
 - relativamente non volatili,
- possano migrare attraverso l'aria per migliaia di Km dal punto di rilascio
 - fino a contaminare aree relativamente intatte del mondo come l'Artide.

Trasporto per lunghe distanze degli inquinanti atmosferici

Recentemente sono state approfondite le conoscenze su questo **trasporto per lunghe distanze degli inquinanti atmosferici** avvalendosi dei principi della chimica fisica.

Attraverso un processo globale di frazionamento (o distillazione),

- gli inquinanti migrano a velocità diverse
- depositandosi in varie regioni geografiche secondo le loro proprietà fisiche.

Alle normali temperature ambientali, molti inquinanti organici persistenti presentano una volatilità tale da consentire loro di evaporare spesso piuttosto lentamente, dal sito provvisorio sulla superficie del suolo o sui corpi idrici.

Trasporto per lunghe distanze degli inquinanti atmosferici

- **Trasporto per lunghe distanze degli inquinanti atmosferici**
- dato che la pressione di vapore di qualsiasi sostanza chimica aumenta in modo esponenziale con la temperatura,
 - l'evaporazione avviene piuttosto nelle aree tropicali o subtropicali
 - per cui queste regioni geografiche **difficilmente rappresentano il deposito finale degli inquinanti.**
- Per contro, le temperature fredde dell'aria
 - favoriscono la condensazione e l'adsorbimento dei composti gassosi sulle particelle atmosferiche sospese,
 - gran parte delle quali vengono successivamente depositate sulla superficie terrestre.

Trasporto per lunghe distanze degli inquinanti atmosferici

- E' pertanto possibile concludere che:
 - le regioni Artiche e Antartiche rappresentano la **tomba di inquinanti relativamente mobili** che non si sono depositati a latitudine più basse
 - proprio a causa della loro **elevata volatilità**.
- Sfortunatamente tali composti si degradano ancora più lentamente
 - a causa delle gelide temperature di queste regioni.

Trasporto per lunghe distanze degli inquinanti atmosferici

- Esempi di inquinanti che migrano verso le regioni polari
 - i *benzeni altamente clorurati*, gli IPA con tre anelli e i PCB, le diossine e i furani che possiedono atomi di cloro.
- Sostanze con mobilità ancora maggiore
 - il naftalene e i benzeni meno clorurati,

non si depositano nemmeno alle temperature gelide delle regioni polari, continuano la loro migrazione più o meno all'infinito

- fintanto che non subiscono una distruzione chimica, in genere attraverso una reazione avviata dalla **collisione con radicali ossidrilici**.

Trasporto per lunghe distanze degli inquinanti atmosferici

- Le sostanze con temperature di condensazione al di sotto dei -50° C,
 - **rimangono perennemente nell'atmosfera,**
 - dato che, nemmeno a livello delle regioni polari, si raggiungono tali temperature per un lungo periodo di tempo.
- Il DDT occupa una posizione intermedia in queste scale di trasporto.
 - **evapora piuttosto rapidamente**
 - ma la sua **temperatura di condensazione relativamente elevata** di circa 13° C sta a significare che
 - **gran parte di esso si deposita in modo permanente** alle latitudini medie (soprattutto in inverno)
 - **e solo una piccola percentuale migra verso l'Artide.**

Trasporto per lunghe distanze degli inquinanti atmosferici

- Sebbene si ritenga in base al loro comportamento che i **PCB**
 - si depositino soprattutto nelle zone temperate
 - piuttosto che migrare in massa verso l'Artide,
- la loro migrazione è tuttavia **talmente elevata**
 - che gli **animali** presenti in questa regione polare
 - appaiano **pesantemente contaminati** da queste sostanze chimiche.

Trasporto per lunghe distanze degli inquinanti atmosferici

- **Il record mondiale di contaminazione da PCB**, che è di 90 ppm,
 - è stato riscontrato negli orsi polari a Spitsbergen in Norvegia.
- **Persino il latte materno delle donne che vivono nelle zone più nordiche**
 - risulta maggiormente contaminato da PCB rispetto a quello delle donne che vivono nelle zone temperate.
 - questo è in parte da attribuire alla loro alimentazione ricca di grassi in cui si accumulano gli organoclorurati.

Cinetica ambientale

Principali Comparti Ambientali

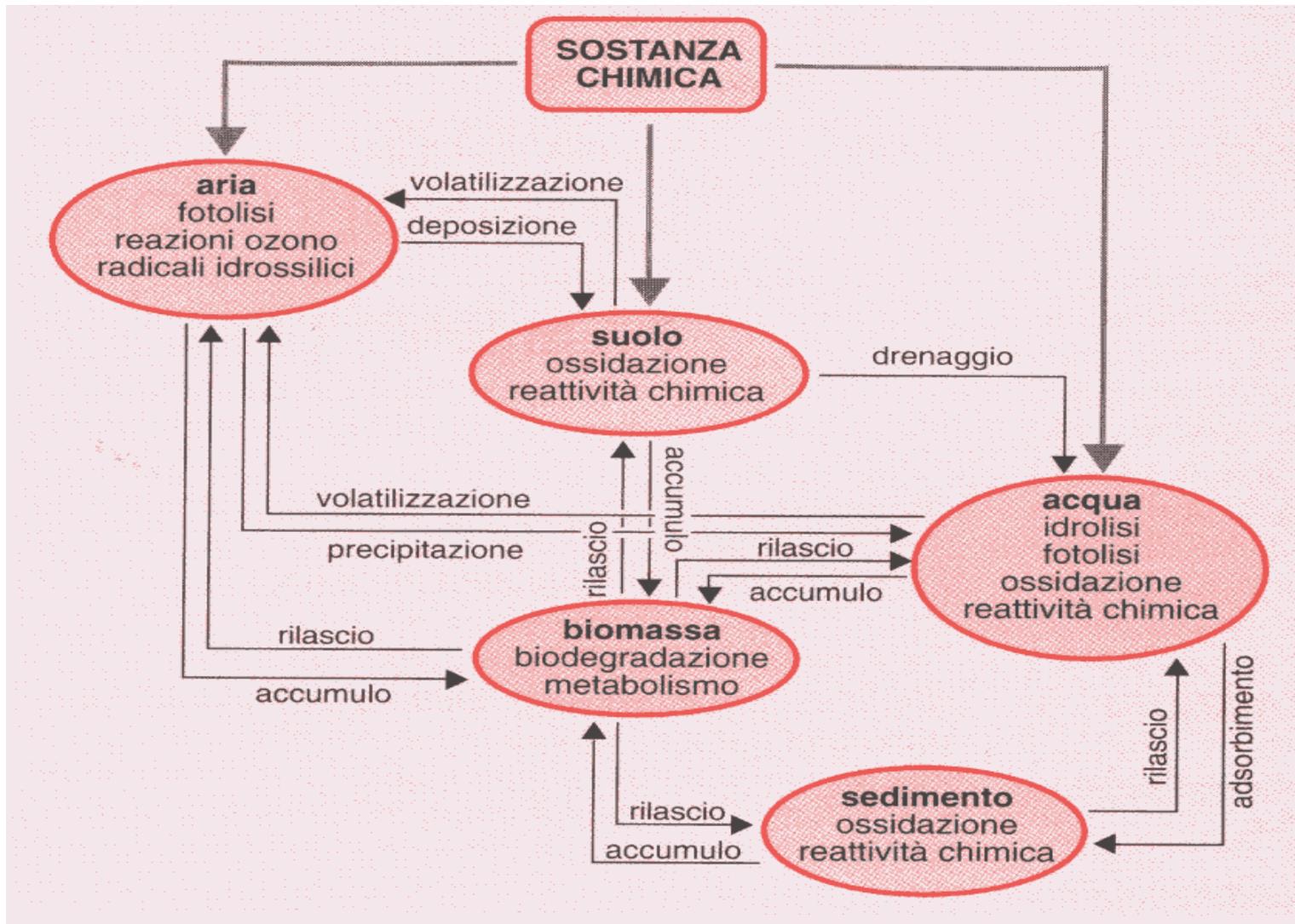
•ACQUA

•ARIA

•SUOLO (Carbonio-Sedimenti)

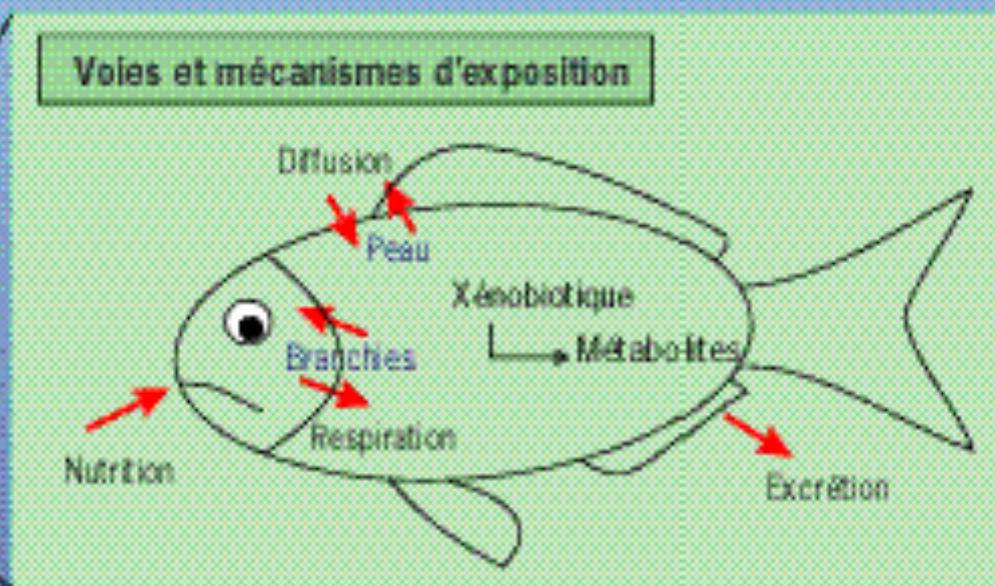
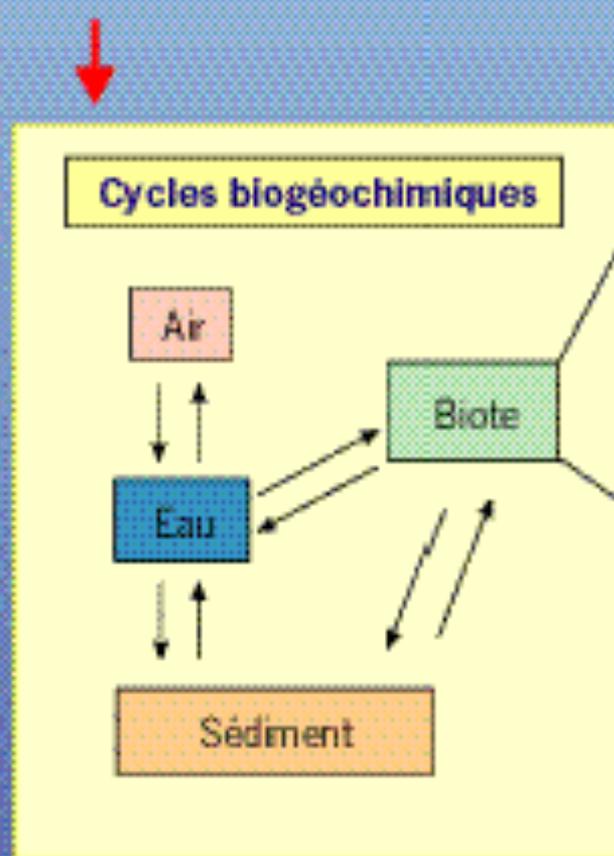
•**Biomassa**

Meccanismi di trasporto nei diversi comparti ambientali

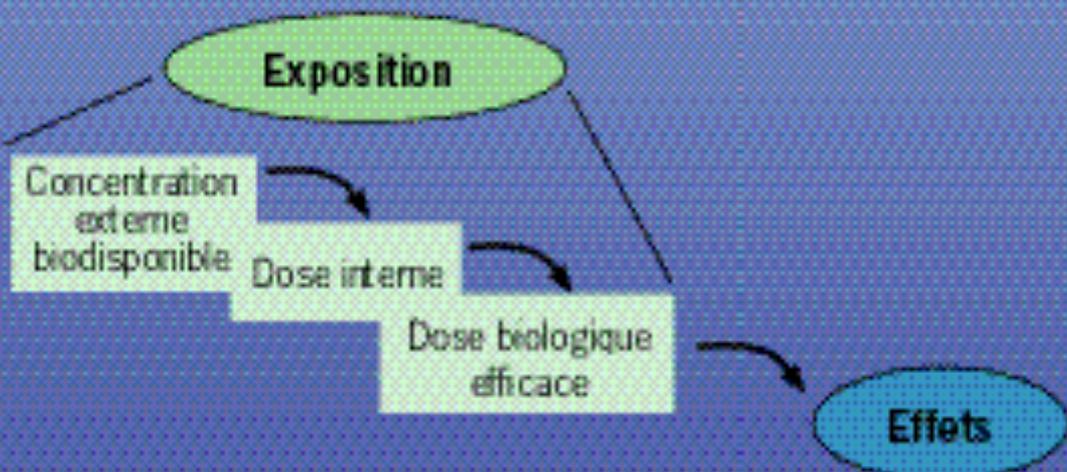




SOURCES



PUITS



Acqua come il sangue

◆ Decreto del 6/11/2003 n°**367** - GU del 8/1/2004 Regolamento concernente la fissazione di standard di qualità nell'ambiente acquatico per le sostanze pericolose, ai sensi dell'articolo 3, comma 4, del decreto legislativo 11 maggio 1999 n°**152**

◆ Considerato che il criterio di tossicità, finalizzato alla tutela della salute umana, deve tenere conto non solo dei rischi derivanti dal consumo d'acqua potabile ma anche di quelli derivanti dal trasferimento dei contaminanti attraverso i processi di bioaccumulo e di biomagnificazione nella catena alimentare e che pertanto si rende necessario fissare standard di qualità idonei a contenere i suddetti rischi, considerando anche i requisiti di qualità delle acque destinate al consumo umano.

Casaret & Doull Elementi di Tossicologia

Cap. 29 pag 389 – 398

R. Paoletti, S. Nicosia, F Clementi G. Fumagalli

Ecotossicologia UTET

Cap. 1 pag 3-7

Cap 5 pag 46-49

Cap 10 pag 117 – 123; 128-129

Cap 11 pag 134 – 142

Cap 12 pag 142- 152

Cap 14 pag 166 - 171