



Università degli Studi di Teramo

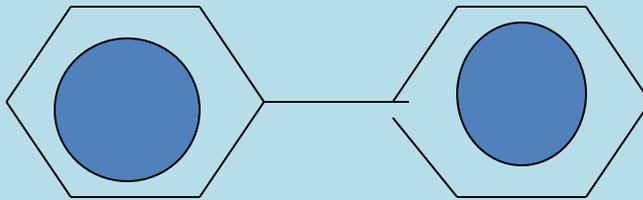
**Ecotossicologia
inquinanti e contaminanti
terza parte**

**Prof. Michele Amorena
Ordinario di Tossicologia Veterinaria**

Inquinanti organici

PoliClorurati Bifenili

- Composti chimici caratterizzati dalla formula bruta $C_{12}H_{10-n}Cl_n$

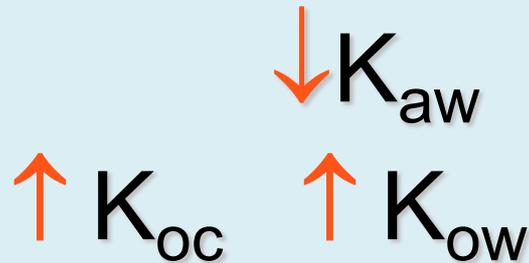


- In totale possono originare 209 congeneri
- Solo un centinaio sono stati prodotti industrialmente ed usati in miscele (Aroclor, Kaneclor, ecc.)

PoliClorurati Bifenili

- Si presentano Liquidi oleosi, trasparenti, viscosi

↑ all'aumentare del Cl



- Punto di ebollizione fra 278 e 415C° (elevata stabilità termica)
- Resistenti agli Acidi ed Alkali, non corrosivi

PoliClorurati Bifenili Principali Impieghi

SISTEMI CHIUSI	Olii isolanti per trasformatori	Edifici, treni, tram, televisori, generatori
	Olii isolanti per condensatori	Forni elettrici, motori, lavatrici, frigoriferi, televisori, condizionatori, lampade a mercurio e fluorescenti
	Altri usi	Cavi elettrici, trivelle
	Conduttori di calore	Apparecchi per raffreddamento e riscaldamento
	Olii lubrificanti	Apparecchiature operanti ad alta temperatura, alta pressione e sott'acqua: pompe a olio e compressori

SISTEMI APERTI	Elasticizzanti	Colle, vernici, asfalto, inchiostri
	Elasticizzanti e isolanti	Guaine per conduttori di elettricità, nastri isolanti
	Elasticizzanti e ignifughi	Fibre sintetiche, plastiche, gomme
	Carte	Carte per fotocopie, carte carbone
	Altri usi	Tinture, coloranti per vetro e ceramiche, vernici per metalli, agenti antipolvere, additivi per anticrittogamici, per petrolio e fertilizzanti

PoliClorurati Bifenili- Tossicocinetica

Assorbimento enterico
(superiore 90% per 76 e 126)

Passaggio per via linfatica

Distribuzione

Tess.adiposo

Cervello

FEGATO

P450, ossidazione in posizione para e sull'anello benzenico meno clorurato

Metaboliti polari escreti

Feci

Urine

Latte

PoliClorurati Bifenili- TOSSICITA' (2A)

- **PCB diossina simile** (77-81-105-114-118-123-126-156-157-167-169-189)
- **PCB non diossina simile**
 - A livello epatico: Induzione del CYP2B; ipertrofia, steatosi, necrosi.
 - Neurotossicità (riduzione dei livelli di dopamina; alterazione dell'omeostasi del Ca) con riduzione della capacità di apprendimento
 - Immunotossicità (mancata degranolazione dei neutrofili)
 - Azione estrogenica o
 - Alopecia e cloracne (fenomeni acuti)

*Assessment of Edible Marine Species in the Adriatic Sea for Contamination from **Polychlorinated Biphenyls and organochlorine** Insecticides*

Perugini M., Giammarino A., Olivieri V. , Di Nardo W., Amorena M.
Journal of Food Protection, (2006) Vol 69, n°5, 1144-1149

*“**Polychlorinated biphenyls** and organochlorine pesticide levels in tissues of **Caretta caretta** from the Adriatic Sea”.*

Perugini M., Giammarino A., Olivieri V., Guccione S., Lai OR., Amorena M.
Diseases of Aquatic Organisms (2006) 71:2, 155-161

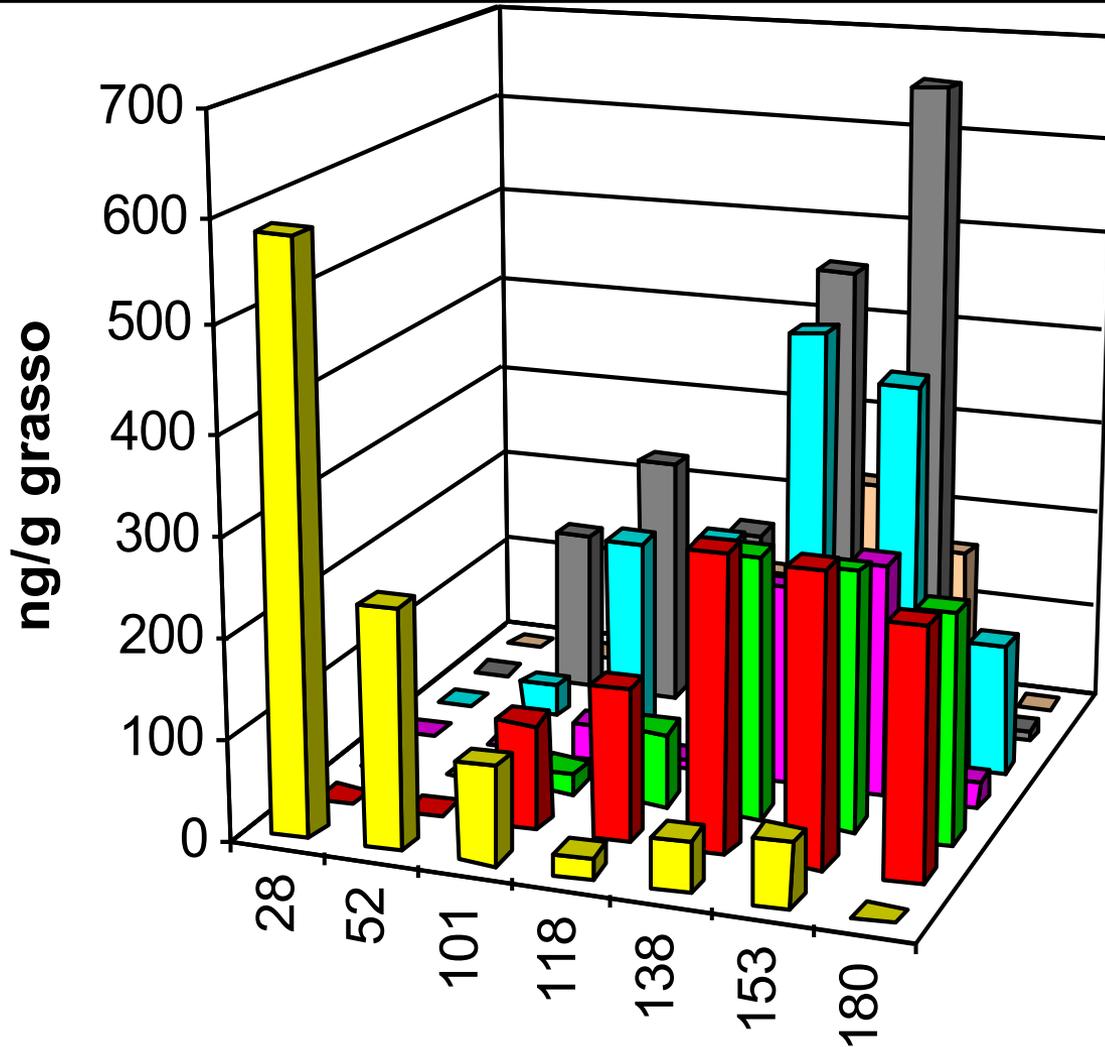
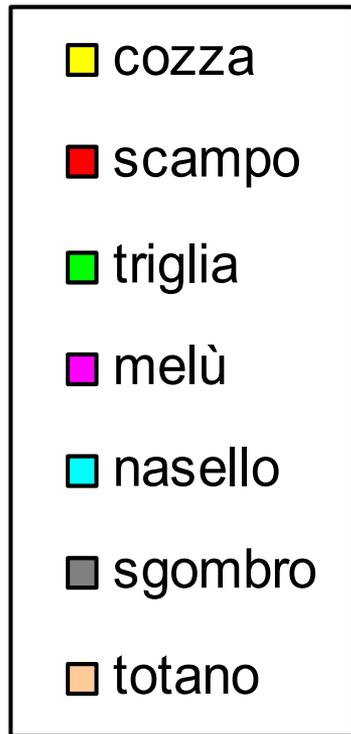
Levels of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in some edible marine organisms from the Central Adriatic Sea

M Perugini, M Cavaliere, A Giammarino, P Mazzone, V Olivieri, M Amorena
Chemosphere (2004) 57 (5), 391-400

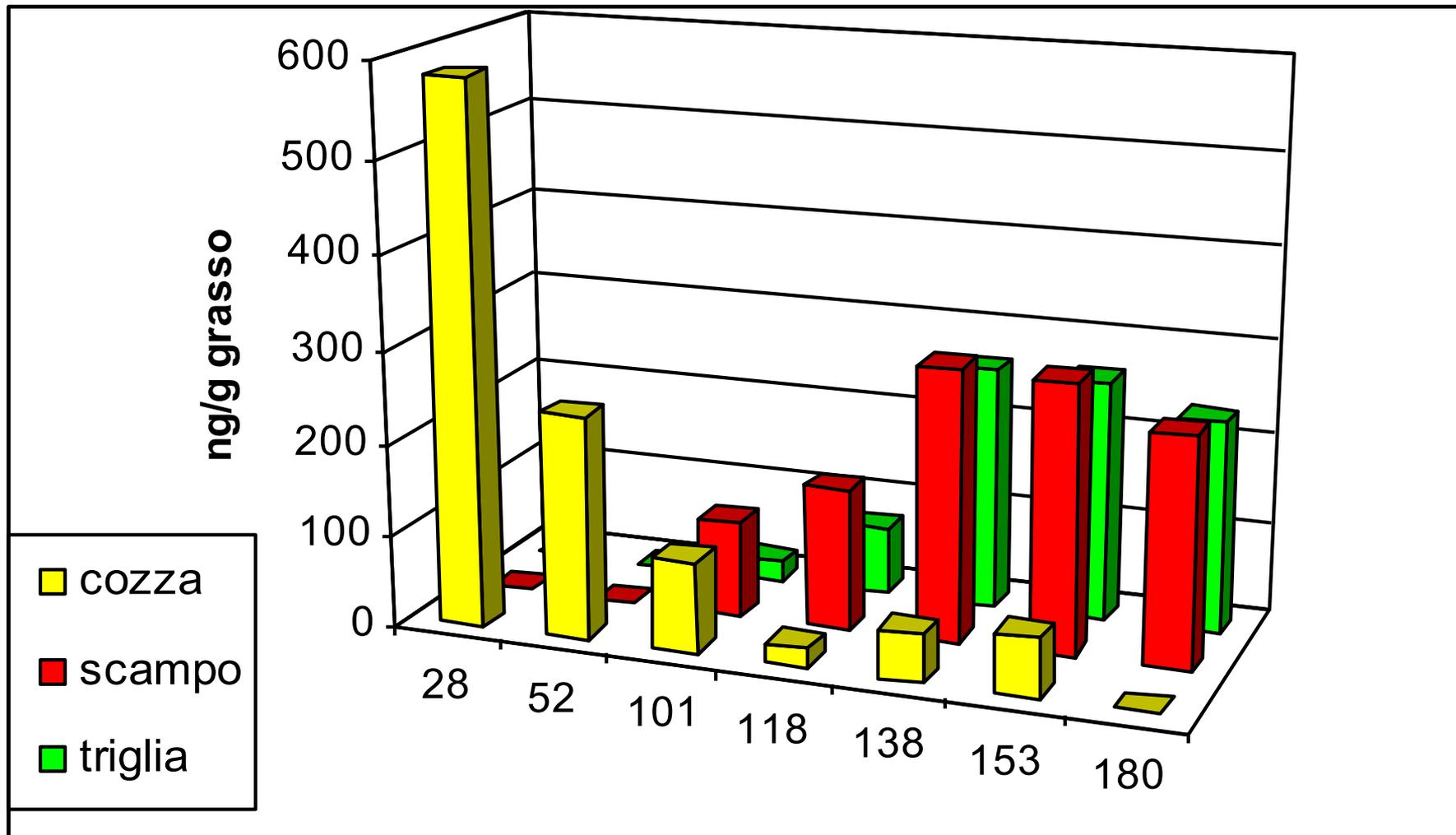
PCB concentrations in freshwater wild brown trouts (< i> Salmo trutta trutta</i> L) from Marche rivers, Central Italy

A Piersanti, M Amorena, M Manera, T Tavoloni, C Lestingi, M Perugini
Ecotoxicology and environmental safety (2012) 84, 355-9

Risultati PCBs



Risultati PCBs



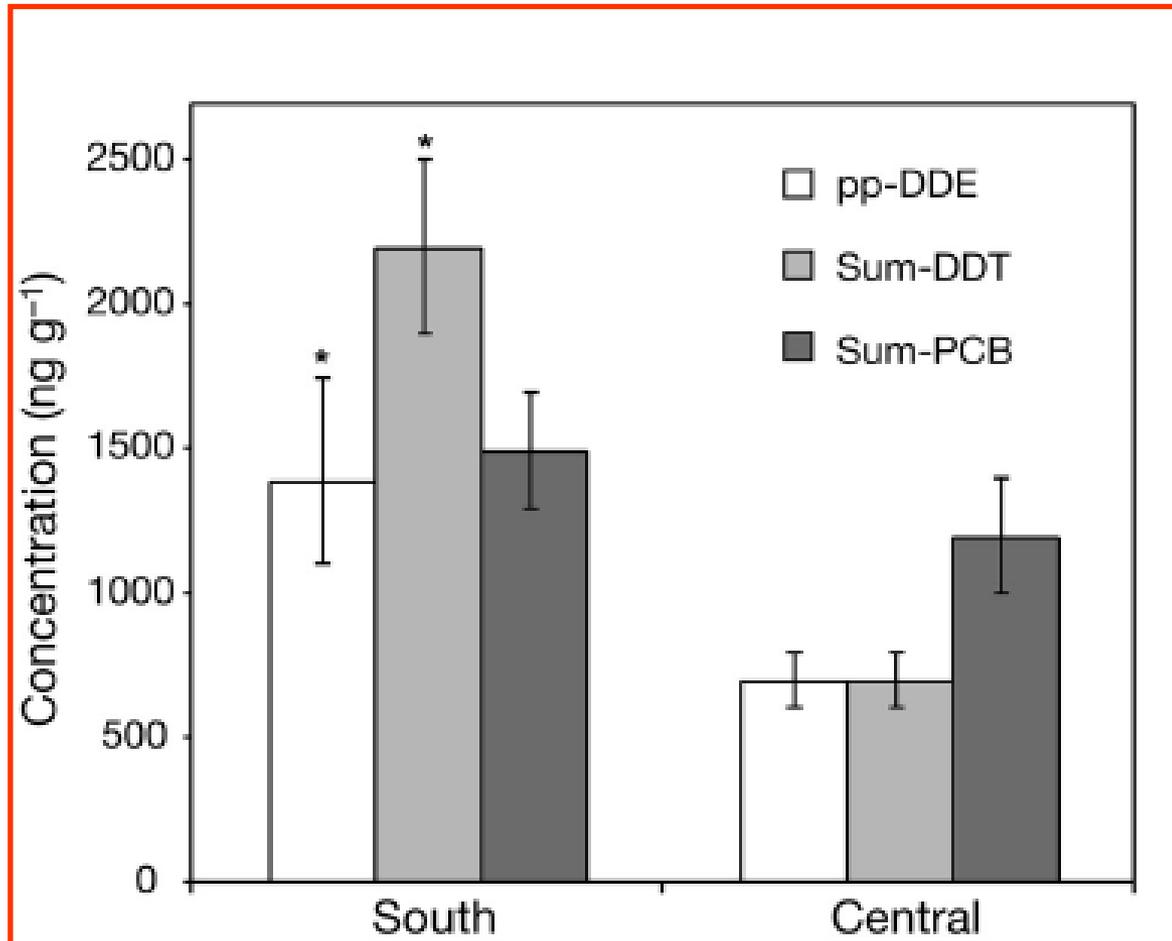
“Polychlorinated biphenyls and
Organochlorine pesticide levels in tissues
of *Caretta caretta* from the Adriatic Sea”.

Perugini M., Giammarino A., Olivieri V., Guccione S., Lai OR.,

Amorena M.

Diseases of Aquatic Organisms (2006) 71:2, 155-161

Risultati DDTs



Media \pm DS delle concentrazioni della somma dei PCBs, p,p'-DDE e somma dei DDT in campioni di *Caretta caretta* provenienti dall'adriatico centrale e da quello del sud, espresse in ng/gr grasso.

Presenza di DDT in una catena trofica marina

Biota	Regioni	DDT totale (ppb o ng/g)
Zooplankton	Islanda	8-150
	Stretto di Barrow	2-20
Anfipodi		
Pelagici	Stretto Islanda	<350
Pelagici	di Barrow	3-60
Bentonici	Oceano Artico	2,200-25,900
Bentonici	Stretto di Barrow	15-1,590
Pesci		
Merluzzo artico	Stretto di Lancaster	66-120
	Stretto di Barrow	15-255
Rombo gigante	Stretto di Cumberland	626-1,044
	Mare di Beaufort	659-1,1251
Sculpin a 4 antenne	Baia di Wellington	93
	Baia di Cambridge	1,225
	Hall Beech	135
Bivalvi		
Vongole	Sanikiluaq	34

CAMPIONAMENTO

• *Mytilus galloprovincialis*



• *Nephrops norvegicus*



• *Mullus barbatus*



• *Todarodes sagittatus*



• *Merluccius merluccius*



• *Micromesistius poutassou*



• *Scomber scombrus*

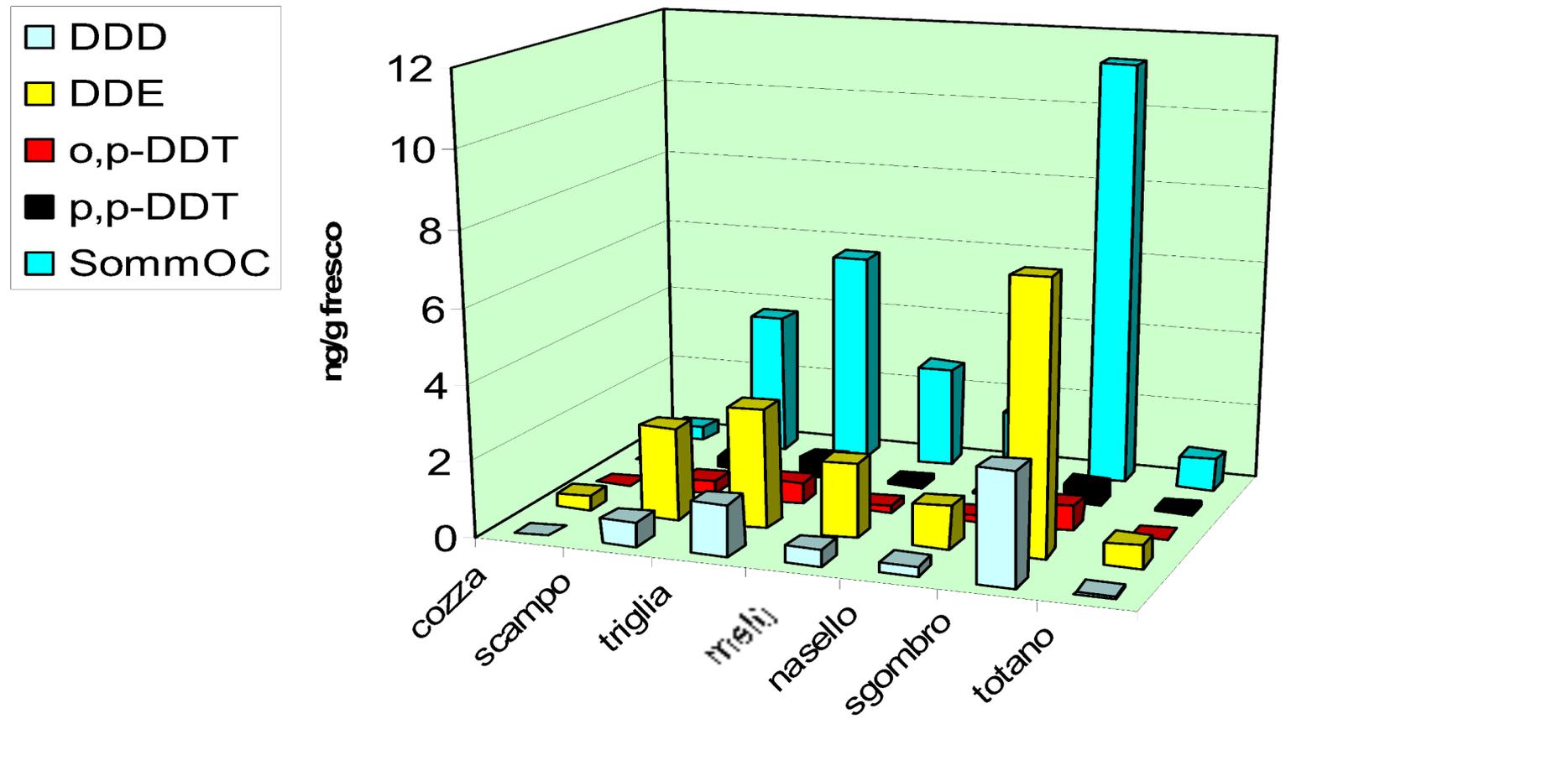


*Assessment of Edible Marine Species in the
Adriatic Sea for Contamination from
**Polychlorinated Biphenyls and
organochlorine** Insecticides*

Perugini M., Giammarino A., Olivieri V. , Di Nardo W.,
Amorena M.

Journal of Food Protection, (2006) Vol 69, n°5, 1144-1149

Risultati DDTs



Interferenti endocrini normati e non normati

Sostanze normate

Diossine

PCB diossina simili

Benzo[a]pirene

Benzo (a)antracene

Benzo(b)fluorantrene

Crisene

Mercurio

Stagno (tributi-dibutil)

Bisfenolo A

Sostanze non normate

PBB

PBDE

Ftalati

Triclorsan

Perché vengono chiamati interferenti endocrini?

Interferente endocrino una sostanza esogena o miscela (generalmente contaminanti ambientali o alimentari) in grado di alterare la funzionalità del sistema endocrino causando effetti avversi sulla salute di un organismo, oppure della sua progenie o di una popolazione.

Interferente endocrino

Le sostanze che agiscono come interferenti endocrini sono molteplici e dalla molteplicità di usi ne consegue una vasta esposizione nell'ambiente, negli alimenti, in ambiente lavorativo e domestico e, inoltre, una varietà di meccanismi con bersagli ed effetti vari.

Tali molecole esplicano due attività fondamentali:

- attività **similestrogenica**;
- attività **antiandrogenica** (alterazioni fertilità): malformazioni (criptorchidismo, ipospadia); neoplasie (seminomi); **riduzione della qualità del seme**; soppressione dell'espressione dei recettori androgenici; incremento dell'attività estrogenica con conseguente riduzione della produzione del testosterone. **(Riduzione della fertilità)**

DIOSSINE

DALLA REAZIONE DI OSSIDAZIONE DEI
PCB POSSONO DERIVARE:

POLICLORODIBENZODIOSSINE
POLICLORODIBENZOFURANI

Poli**C**loro**D**ibenzo**F**urani
Poli**C**loro**D**ibenzo**D**iossine

- **POLICLORODIBENZODIOSSINE (PCDD) n=75**
- **POLICLORODIBENZOFURANI (PCDF) n=13**

PoliCloroDibenzoDiossine

DIOSINA :2,3,7,8

TETRACLORODIBENZOPARADIOSSINA (TCDD)

LA TCDD E' UNA SOSTANZA :

- INODORE
- CON PUNTO DI FUSIONE DI 307C°
- TERMOSTABILE FINO A 800C°
- LIPOSOLUBILE
- RESISTENTE AD ACIDI E ALCALI

Diossine:

SI FORMANO DURANTE LA COMBUSTIONE: (>200 <500 °C)

- . combustione industriale: cementifici, inceneritori, acciaierie
- . combustione residenziale (legna e carbone)
- . incendi
- . fumo di sigaretta
- . emissioni dei motori



Soprattutto se sono coinvolte materie plastiche (Cl) e metalli (Fe Cu)

Fonti di diossina

ANTROPICHE

- PVC: produzione di materie prime(DCE/VCM)
- Industria cartiera : sbiancamento con cloro
- Combustione di benzina o nafta contenenti additivi organoclorurati
- Incenerimento di biogas e fanghi
- Incendi accidentali in abitazioni, uffici (PVC) e impianti industriali
- Inceneritori per rifiuti nocivi (solventi,rifiuti dell' industria chimica)
- Riciclaggio/fusione dei cavi di rame(PVC)
- Incenerimento di rifiuti ospedalieri e solidi urbani
- Industria metallurgica

NATURALI

- Combustioni in presenza di precursori clorurati
- Combustioni in assenza di precursori clorurati
- Microrganismi (alghe, funghi, batteri)

PoliCloroDibenzoDiossine

ALTRE 16 DIOSSINE CONSIDERATE

La tossicità di questo gruppo di molecole viene espressa in riferimento al congenere più tossico, la

2,3,7,8-TCDD

La tossicità si misura in equivalenti di tossicità o TEQ (*International Toxicity Equivalents*)

FATTORE DI TOSSICITA' DELLE DIOSSINE

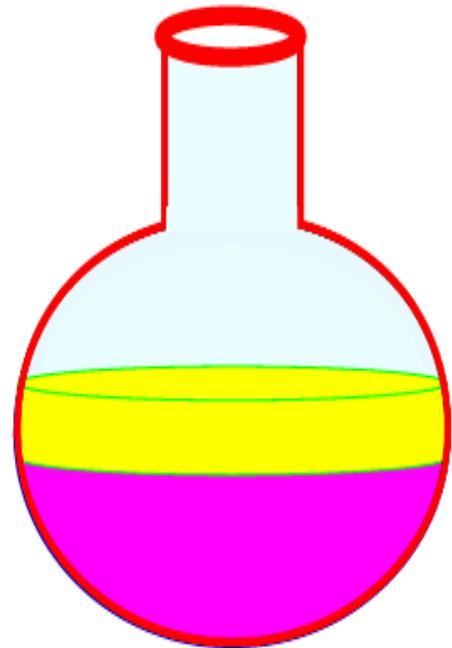
I-TEF (*International Toxicity Factor*)

	I-TEF	WHO TEF
2,3,7,8-T₄CDD	1	1
1,2,3,7,8-P₅CDD	0.5	1
1,2,3,4,7,8-H₆CDD	0.1	0.1
1,2,3,4,6,7,8-H₇CDD	0.01	0.01
O₈CDD	0.001	0.0003

ESEMPIO DI CALCOLO

1 g P₅CDD x 0.5 TEF = 0.5 g TEQ

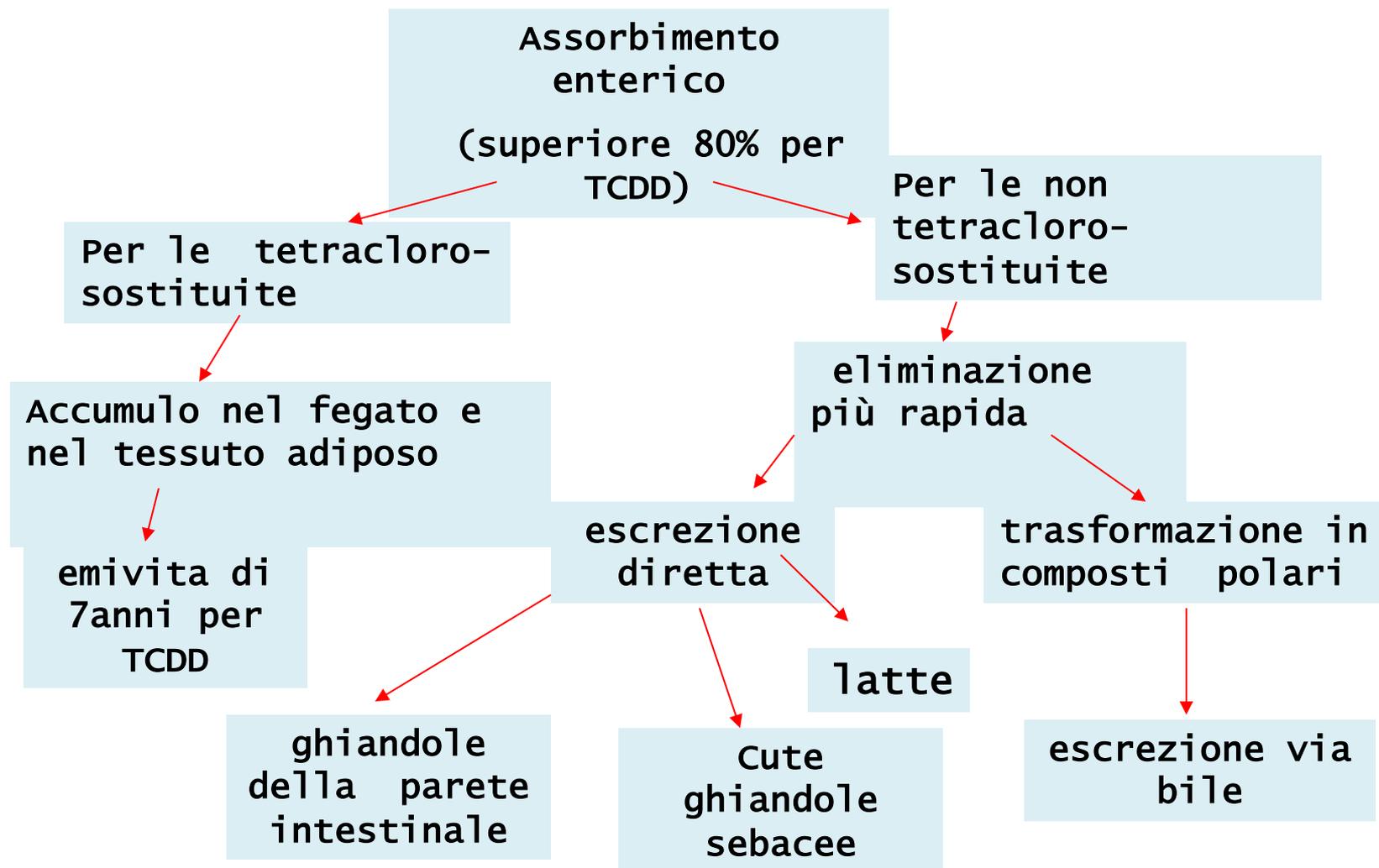
1 g TCDD + 0.5 = 1.5 g TCDD TEQ



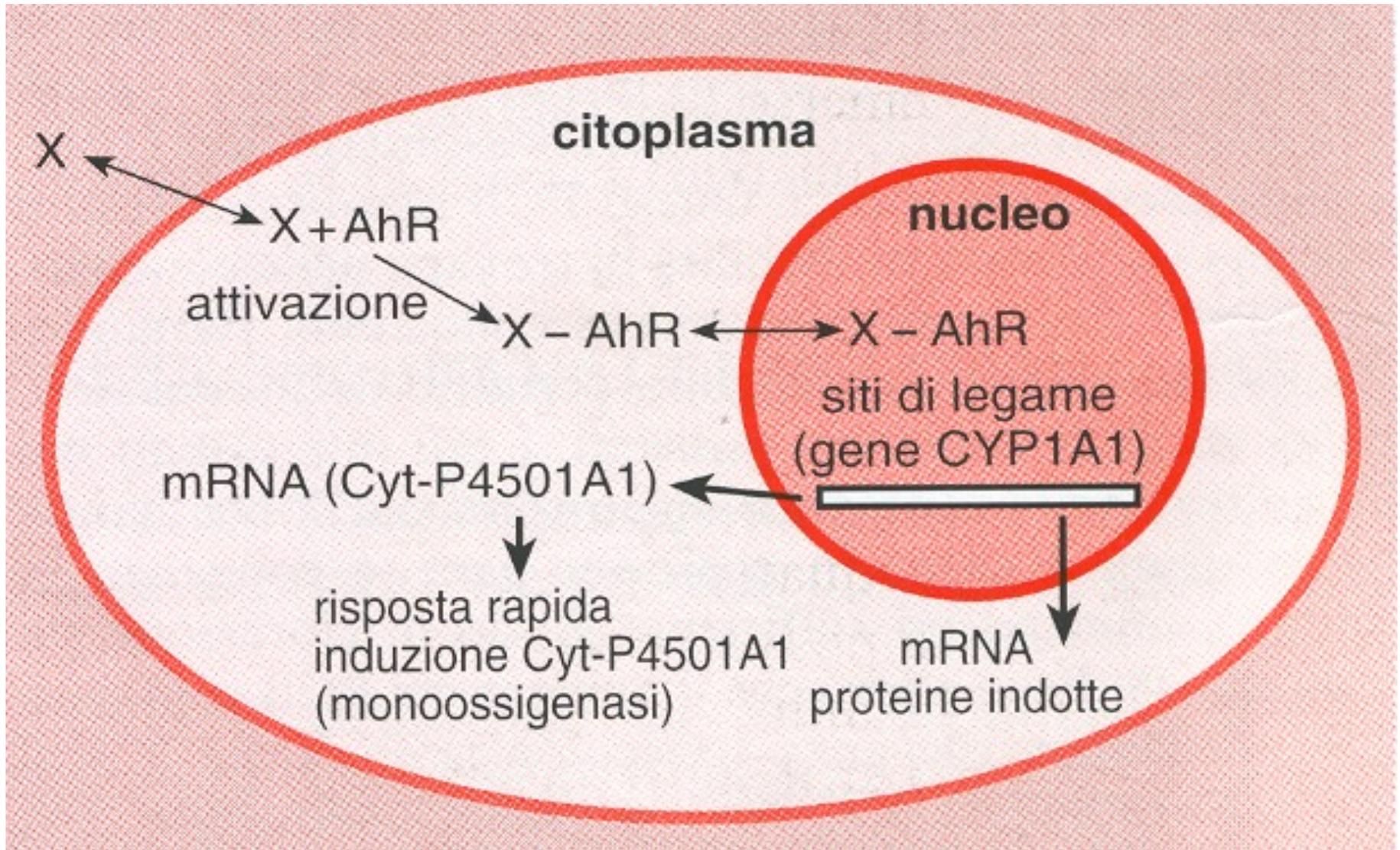
FATTORE DI TOSSICITA' DEI DIBENZOFURANI

	I-TEF	WHO-TEF
2,3,7,8-T₄CDF	0.1	0.1
1,2,3,7,8-P₅CDF	0.05	0.03
2,3,4,7,8-P₅CDF	0.5	0.3
1,2,3,4,6,7,8-H₇CDF	0.01	0.01
O₈CDF		0.001
		0.0003

TOSSICOCINETICA DELLE DIOSSINE



Meccanismo d'azione



Recettore Ahr modula e regola numerosi geni

Protooncogeni

Geni che codificano enzimi per metabolismo xenobioti, citochine e recettori per citochine

EFFETTI DELLA DIOSSINA

Induzione enzimatica (Isoforme CYP1A1-2)

Induzione della moltiplicazione cellulare

Inibizione dell'apoptosi

Interazione con fattori di crescita

Carenza di vitamina A

Deplezione epatica dell'ormone tiroideo T4

Effetti simil-estrogenici

Effetti cronici delle diossine

- Cancerogenesi : dimostrata sperimentalmente
- Mutagenesi : potenzialmente mutagena
- Teratogenesi : dimostrata sperimentalmente



LE DIOSSINE COME INQUINANTI AMBIENTALI SVOLGONO UN RUOLO DI PRIMO PIANO NEL DETERMINARE DISTURBI SUL SISTEMA ENDOCRINO ED IN PARTICOLARE SULLA SFERA RIPRODUTTIVA

Occurrence of NDL-PCBs, DL-PCBs, PCDD/Fs, lead and cadmium in feed and in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) farmed in Italy

2014 Food Additives & Contaminants: Part A 31, 2, 276-287

Teresa Cirillo, Evelina Fasano, Francesco Esposito, **Michele Amorena**, Renata Amodio Cocchieri

The safety of farmed rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) is correlated with the quality of the production process. Polychlorinated biphenyls (PCBs), dioxins (polychlorinated dibenzodioxins and furans–PCDD/Fs), and heavy metals such as lead and cadmium were investigated because they can represent a risk for the consumer. The levels of these compounds in water, feed and specimens of trout farmed with two different feeds (A and B) were assessed. Their accumulation in muscle of A and B trout was evaluated and their ...

Tab.2 NDL-PCBs (6 IUPAC congeners), DL-PCBs, PCDD/PCDFs mean concentrations in the “A” and “B” feeds.

Compounds	“A”Feed	“B”Feed
	Mean ± sd	Mean ± sd
Σ NDL-PCB (ng/g)	29.33 ± 3.03	5.80±0.22
Σ DL-PCB (pg/g)	2636.50 ± 299.80	558.63 ± 71,71
DL-PCBWHO Teq (UB) (pg/g)	1.497 ± 0.23	0,301 ± 0,05
PCDD/PCDF WHO Teq (pg/g)	1,155 ± 0,16	0,428 ± 0,10

Table 3. NDL-PCBs (6 IUPAC congeners), DL-PCBs, PCDD/PCDFs mean concentrations in muscle of trout fed by “A” and “B” diets at different periods of sampling.

Compounds	“A” Group		“B” Group	
	May 2010	July 2010	May 2010	July 2010
	Mean ± sd	Mean ± sd	Mean ± sd	Mean ± sd
Σ NDL-PCB (ng/g ww)	1.90 ± 0.47	2.66 ± 0.46	2.73 ± 0.36	3.59 ± 0.74
Σ DL-PCB (pg/g ww)	64.18 ± 9.20	74.79 ± 10.08	98.60± 18.7	108.75±14.48
DL-PCBWHO Teq (UB) (pg/g)	0.015 ± 0.009	0.025±0.007	0.022 ± 0.009	0.031±0.01
PCDD/PCDF WHO Teq (pg/g)	0.312 ± 0.085	0.350 ± 0.107	0.301 ± 0.089	0.356±0.11
Σ Dioxins and DL-PCB (pg/g) (OMSPCDD/FPCBTEQ)	0.327 ± 0.077	0.375 ± 0.107	0.357.±0,097	0.387±0.11

Serum levels of polychlorinated dibenzo-p-dioxins,
polychlorinated dibenzofurans and polychlorinated biphenyls
in a population living in the Naples area, southern Italy

2014 Chemosphere 94, 62-69

Mauro Esposito, Francesco Paolo Serpe, Gianfranco Diletti, Giovanni Messina, Giampiero Scortichini, Cinzia La Rocca, Loredana Baldi, **Michele Amorena**, Marcellino Monda

Abstract The objective of this study was to estimate the levels of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs), polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) and polychlorinated biphenyls (DL-PCBs and NDL-PCBs) in blood serum obtained from non-occupationally exposed volunteers living in the Naples area (Campania Region, southern Italy).

Predicting dioxin-like PCBs soil contamination levels using milk of grazing animal as indicator

(2012) Chemosphere 89, 8, 964-969

Monia Perugini, Esteban Gabriel Herrera Nuñez, Loredana Baldi, Mauro Esposito,
Francesco Paolo Serpe, **Michele Amorena**

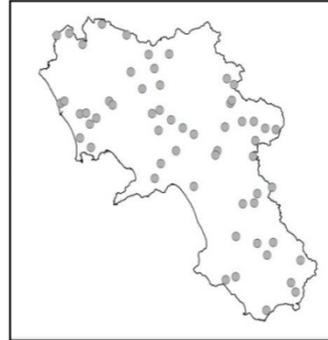
Dioxin-like PCBs (dl-PCBs) are ubiquitous persistent organic pollutants of recognized negative effects on human health. Assessing highly polluted areas should be an important public health issue. This study proposes to use the milk of grazing animals as a bioindicator of dl-PCB contamination in the environment. The hypothesis is that milk concentration of dl-PCBs are related to soil concentrations of these compounds, and that soils are generally reflective of a larger environmental issue of dl-PCB contamination. In this study, we ...

Materiali e metodi

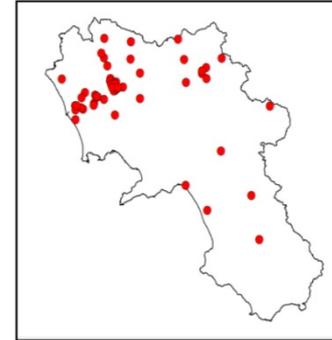
Siti di campionamento



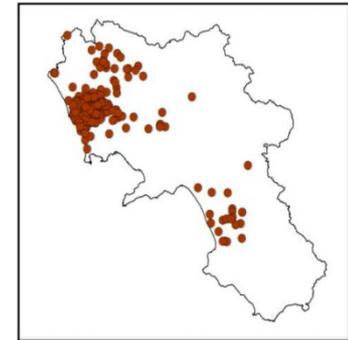
Dati latte 2008



Latte ovino



Latte bovino

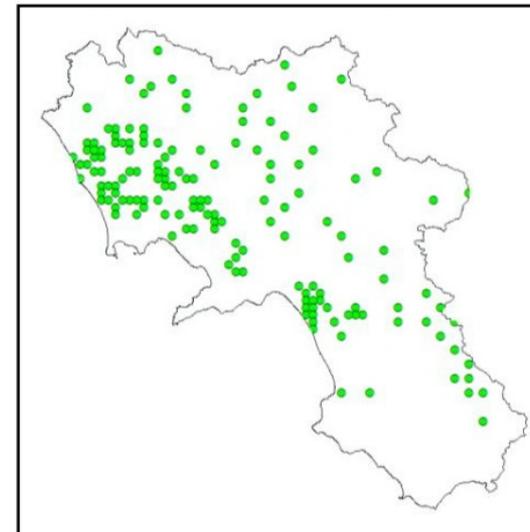


Latte di bufala

Siti di campionamento



Dati suolo 2008

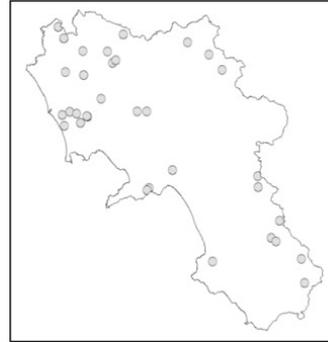


Materiali e metodi

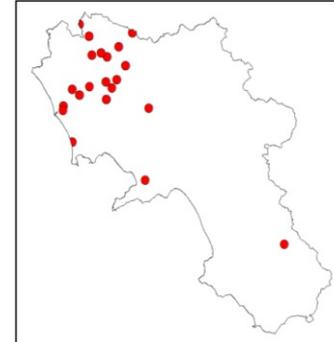
Siti di campionamento



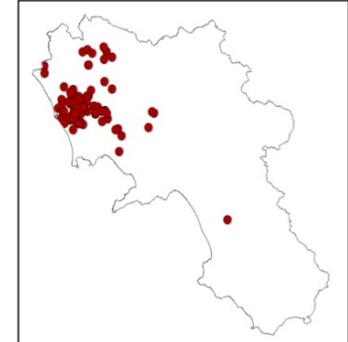
Dati latte 2009



Latte ovino



Latte bovino

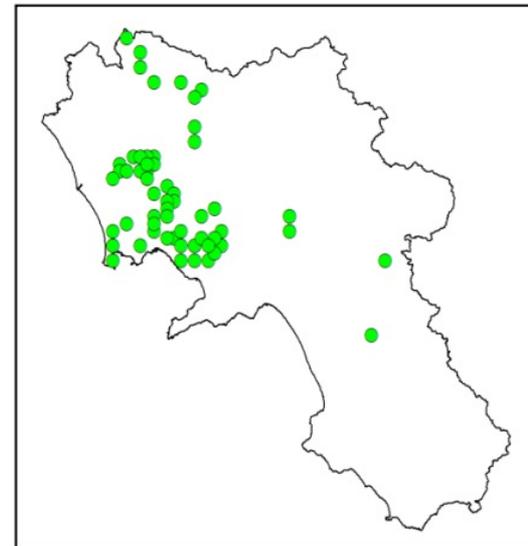


Latte di bufala

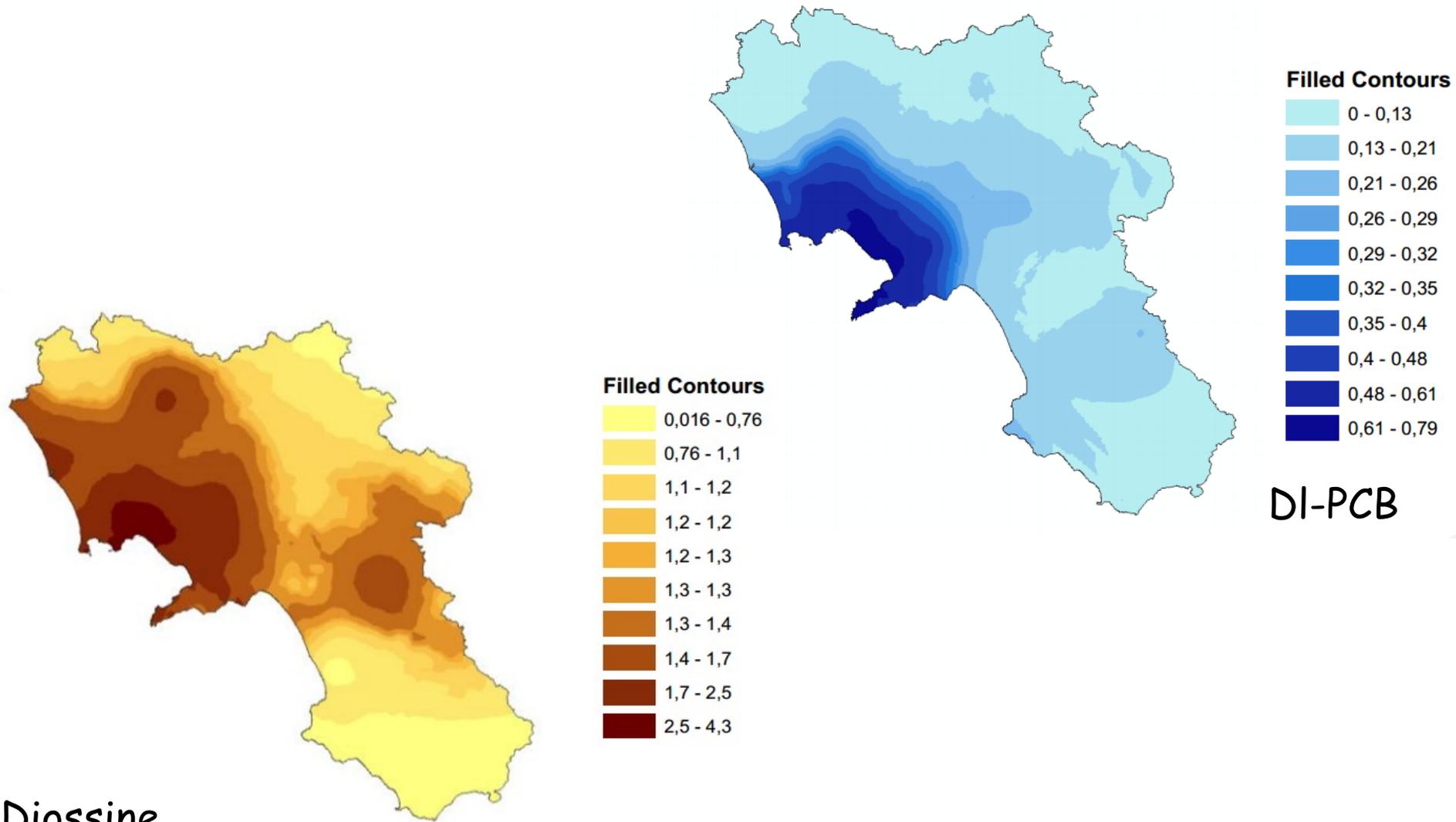
Siti di campionamento



Dati suolo 2009



Analisi spaziale della contaminazione del suolo anno 2008



Analisi della regressione per i dl-PCB

Latte di bufala

Variable	Coefficient	StdError	t-Statistic	Probability	Robust_SE	Robust_t	Robust_Pr
Intercept	-0,689171	0,115650	-5,959094	0,000000*	0,135833	-5,073651	0,000001*
RASTERVALU	9,215068	0,437517	21,062191	0,000000*	0,679234	13,566850	0,000000*

OLS Diagnostics	
Number of Observations:	309
Degrees of Freedom:	307
Multiple R-Squared [2]:	0,591003
Adjusted R-Squared [2]:	0,589670
Joint F-Statistic [3]:	443,615898
Joint Wald Statistic [4]:	184,059430
Koenker (BP) Statistic [5]:	42,918939
Jarque-Bera Statistic [6]:	1060,408457

$R^2 = 59\%$

Analisi della regressione per le diossine

Latte di bufala

Variable	Coefficient	StdError	t-Statistic	Probability	Robust_SE	Robust_t	Robust_Pr
Intercept	-4,208625	1,126684	-3,735407	0,000232*	0,844726	-4,982238	0,000002*
RASTERVALU	4,339070	0,694040	6,251899	0,000000*	0,583336	7,438368	0,000000*

OLS Diagnostics	
Number of Observations:	327
Degrees of Freedom:	325
Multiple R-Squared [2]:	0,107354
Adjusted R-Squared [2]:	0,104608
Joint F-Statistic [3]:	39,086245
Joint Wald Statistic [4]:	55,329312
Koenker (BP) Statistic [5]:	8,725068
Jarque-Bera Statistic [6]:	1884,336187

$R^2 = 10\%$

Latte bovino

Variable	Coefficient	StdError	t-Statistic	Probability	Robust_SE	Robust_t	Robust_Pr
Intercept	-0,623217	0,255646	-2,437815	0,018301*	0,403921	-1,542917	0,129036
RASTERVALU	11,007076	1,288996	8,539260	0,000000*	2,271327	4,846098	0,000013*

OLS Diagnostics	
Number of Observations:	53
Degrees of Freedom:	51
Multiple R-Squared [2]:	0,588441
Adjusted R-Squared [2]:	0,580371
Joint F-Statistic [3]:	72,918969
Joint Wald Statistic [4]:	23,484667
Koenker (BP) Statistic [5]:	6,817646
Jarque-Bera Statistic [6]:	9,698535

$R^2 = 58\%$

Latte bovino

Variable	Coefficient	StdError	t-Statistic	Probability	Robust_SE	Robust_t	Robust_Pr
Intercept	-4,148508	1,295015	-3,203443	0,002793*	1,432898	-2,895187	0,006325*
RASTERVALU	4,003034	0,884060	4,528011	0,000060*	1,134268	3,529180	0,001134*

OLS Diagnostics	
Number of Observations:	39
Degrees of Freedom:	37
Multiple R-Squared [2]:	0,356554
Adjusted R-Squared [2]:	0,339164
Joint F-Statistic [3]:	20,502884
Joint Wald Statistic [4]:	12,455112
Koenker (BP) Statistic [5]:	6,028930
Jarque-Bera Statistic [6]:	74,330890

$R^2 = 34\%$

Latte ovino

Variable	Coefficient	StdError	t-Statistic	Probability	Robust_SE	Robust_t	Robust_Pr
Intercept	-0,698052	0,279215	-2,500051	0,017738*	0,327793	-2,129552	0,040999*
RASTERVALU	9,573279	1,170157	8,181196	0,000000*	1,992212	4,805351	0,000034*

OLS Diagnostics	
Number of Observations:	34
Degrees of Freedom:	32
Multiple R-Squared [2]:	0,676545
Adjusted R-Squared [2]:	0,666437
Joint F-Statistic [3]:	66,931960
Joint Wald Statistic [4]:	23,091401
Koenker (BP) Statistic [5]:	18,581626
Jarque-Bera Statistic [6]:	1,712150

$R^2 = 67\%$

Latte ovino

Variable	Coefficient	StdError	t-Statistic	Probability	Robust_SE	Robust_t	Robust_Pr
Intercept	-2,813005	0,941992	-2,986229	0,004332*	1,262811	-2,227574	0,030348*
RASTERVALU	3,368283	0,715806	4,705578	0,000020*	1,144170	2,943866	0,004871*

OLS Diagnostics	
Number of Observations:	53
Degrees of Freedom:	51
Multiple R-Squared [2]:	0,302731
Adjusted R-Squared [2]:	0,289059
Joint F-Statistic [3]:	22,142463
Joint Wald Statistic [4]:	8,666349
Koenker (BP) Statistic [5]:	6,551560
Jarque-Bera Statistic [6]:	185,219497

$R^2 = 29\%$

Sheep farming and the impact of environment on food safety

(2016) Small Ruminant Research 135, 66-74

Giampiero Scortichini, **M Amorena**, Gianfranco Brambilla, R Ceci, G Chessa, G Diletti,
M Esposito, V Esposito, V Nardelli

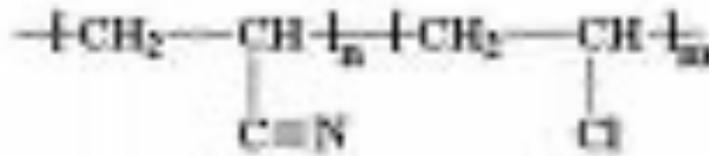
Sheep flocks are sensitive to the top soil intake, via their grazing activity and the ingestion of soil particles incorporated into the hay especially during harvesting operations. Such intake is estimated between 2 and 20% of the dry matter from grass and hay and may vary accounting for seasonal and geographical differences in the quality of pastures. The persistent organic pollutants accumulated in soil such as polychlorodibenzo-p-dioxins and-furans (PCDD/Fs), and dioxin-like polychlorinated biphenyls (DL-PCBs), may transfer ...

Serum levels of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans and polychlorinated biphenyls in a population living in the Naples area, southern I...

M Esposito, FP Serpe, G Diletti, G Messina, G Scortichini, C La Rocca, M Amorena
2014 Chemosphere 94, 62-69

Ritardanti di fiamma bromurati

- ▶ I polibromobifenili (PBB) e i polibromodifenileteri (PBDE) sono classi di sostanze organiche polibromurate impiegate come ritardanti di fiamma nei materiali polimerici.
- ▶ Come struttura e caratteristiche risultano essere molto simili a diossine e PCB, con le quali hanno in comune la tossicità e la stabilità chimica.



poly(acrylonitrile-co-vinyl chloride)

- ▶ Trovano applicazione in diversi settori industriali: tessile, elettronico e nella produzione di imballaggi in plastica.

Caratterizzazione del pericolo (PBDEs)

4184 lavori riportati su pubmed, 1080 tossicità

Serum PBDEs and age at menarche in adolescent girls: analysis of the National Health and Nutrition Examination Survey 2003-2004.

Chen A, Chung E, DeFranco EA, Pinney SM, Dietrich KN.

Environ Res. 2011 Aug;111(6):831-7. Epub 2011 Jun 12.

Effect of brominated flame retardant BDE-47 on androgen production of adult rat Leydig cells.

Zhao Y, Ao H, Chen L, Sottas CM, Ge RS, Zhang Y.

Toxicol Lett. 2011 Aug 28;205(2):209-14

Embryonic exposure to the polybrominated diphenyl ether mixture, DE-71, affects testes and circulating testosterone concentrations in adult American kestrels (*Falco sparverius*).

Martinson SC, Kimmins S, Bird DM, Shutt JL, Letcher RJ, Ritchie IJ, Fernie KJ.

Toxicol Sci. 2011 May;121(1):168-76.

Effects of BDE-85 on the oxidative status and nerve conduction in rodents.

Vagula MC, Kubeldis N, Nelatury CF.

Int J Toxicol. 2011 Aug;30(4):428-34.

In vitro neurotoxicity data in human risk assessment of **polybrominated diphenyl**
ethers (PBDEs): Overview and perspectives.

Verner MA, Bouchard M, Fritsche E, Charbonneau M, Haddad S.

Toxicol In Vitro. 2011 Jun 16

PCB-47, PBDE-47, and 6-OH-PBDE-47 differentially modulate human GABAA and
alpha4beta2 nicotinic acetylcholine receptors.

Hendriks HS, Antunes Fernandes EC, Bergman A, van den Berg M,

Westerink RH.

Toxicol Sci. 2010 Dec;118(2):635-42.

Elevated PBDE levels in pet cats: sentinels for humans?

Dye JA, Venier M, Zhu L, Ward CR, Hites RA, Birnbaum LS.
Environ Sci Technol. 2007 Sep 15;41(18):6350-6.

PDBEs

- ▶ Caratterizzazione del pericolo
- ▶ **Valutazione dell'esposizione** (dati analitici - disamina bibliografica)

Valutazione dell'esposizione

Determination of levels of persistent organic pollutants (PCDD/Fs, PBDD/Fs, PBDEs, PCBs, and PBBs) in atmosphere near a municipal solid waste incinerator.

Wang MS, Chen SJ, Huang KL, Lai YC, Chang-Chien GP, Tsai JH, Lin WY, Chang KC, Lee JT. Chemosphere. 2010 Aug;80(10):1220-6

A global review of **polybrominated diphenyl** ether flame retardant contamination in birds.

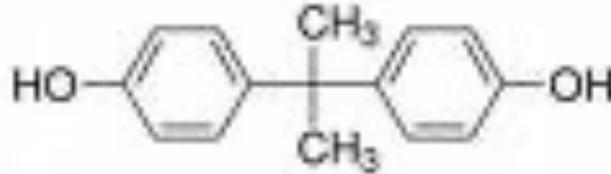
Chen D, Hale RC. Environ Int. 2010 Oct;36(7):800-11.

Levels and congener profiles of PCDD/Fs, PCBs and PBDEs in seafood from China.

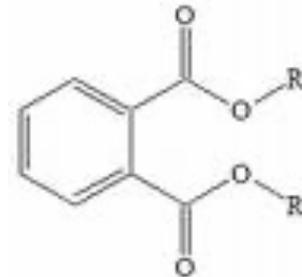
Shen H, Yu C, Ying Y, Zhao Y, Wu Y, Han J, Xu Q. Chemosphere. 2009 Nov;77(9):1206-11

Bisfenolo A e ftalati

- Il bisfenolo A (BPA) è un composto organico con due gruppi fenolo. E' utilizzato nella sintesi di plastiche ed additivi plastici, in particolare nella produzione di policarbonato (materiale plastico usato per biberon, stoviglie in plastica, bottiglie, contenitori per alimenti).



- Gli ftalati sono esteri dell'acido ftalico e rappresentano una famiglia di composti chimici usati nell'industria delle materie plastiche come agenti plastificanti, ovvero come sostanze aggiunte al polimero per migliorarne la flessibilità e la modellabilità. Vengono impiegati principalmente nel cloruro di polivinile (PVC), così come nella formulazione di cosmetici come solventi, denaturanti o agenti filmogeni.

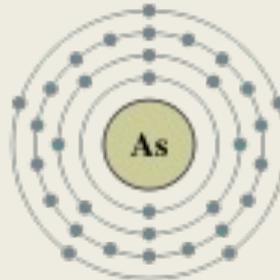


Arsenico

- ▶ Si tratta di un semimetallo. L'arsenico puro non è velenoso, lo sono invece tutti i suoi composti che trovano impiego come pesticidi, erbicidi ed insetticidi.

33: Arsenic

2,8,18,5



- ▶ Trova applicazione come:
 - pesticidi per alberi da frutto (arseniato di piombo);
 - trattamenti del legno utilizzato per la costruzione di edifici (arsenocromato di rame);
 - insetticidi e veleni agricoli;
 - semiconduttore (arseniuro di gallio).

As

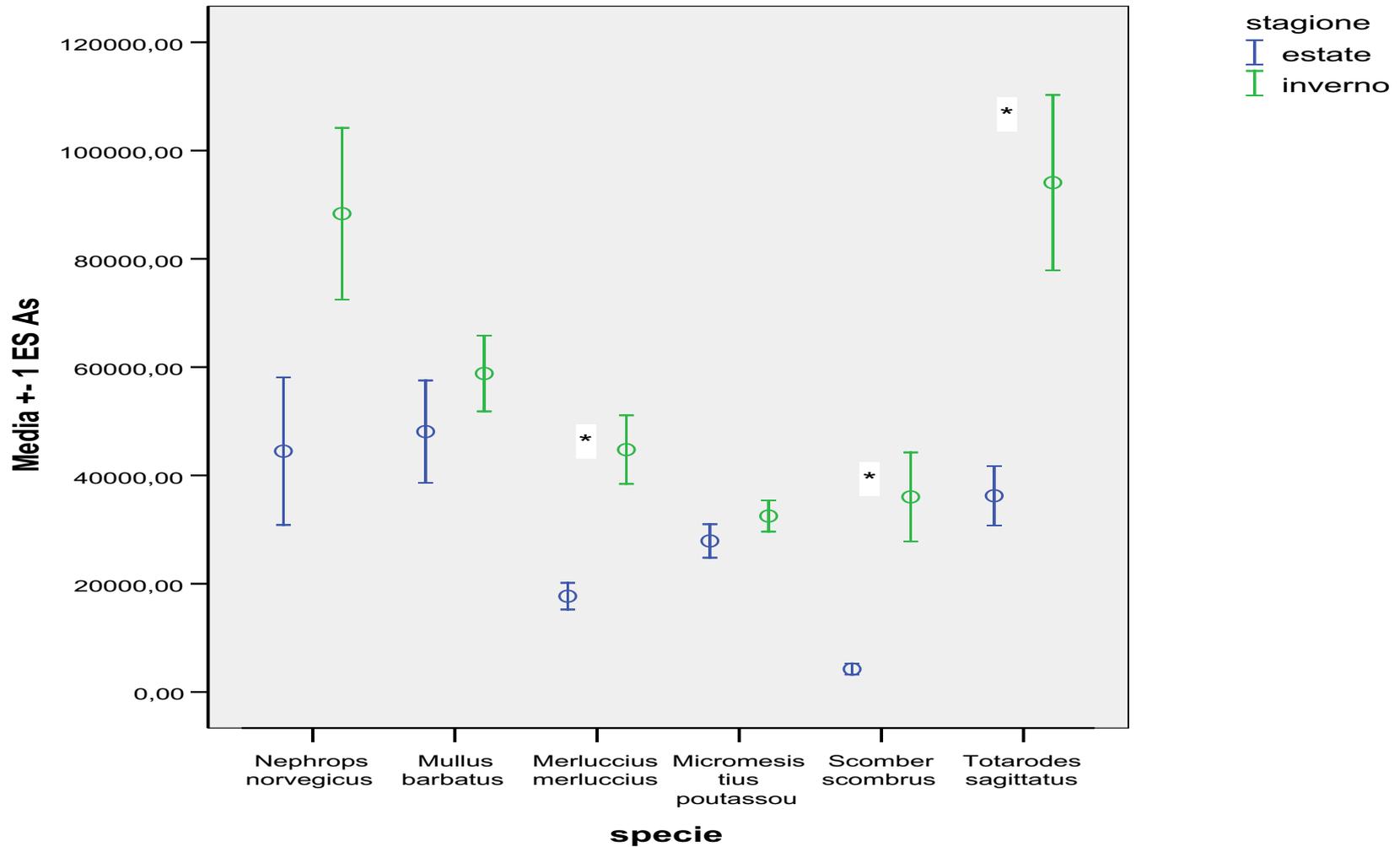
- ▶ **Metallo non normato dalla vigente normativa (Reg.CE 1881/2006), ma dotato comunque di elevata tossicità.**
- ▶ Tossicità legata alla forma inorganica.
- ▶ Fonti: pesticidi, insetticidi e veleni agricoli; semiconduttori in circuiti integrati.
- ▶ Fonte alimentare rappresentata da prodotti ittici e frutti di mare che assorbono arsenico dalle acque in cui vivono.
- ▶ Tossicità: alterazioni del tratto digerente, neoplasie cutanee e del tratto urinario.

Investigation of total **arsenic** in fish from the Central Adriatic Sea (Italy) in relation to level found in fishermen's hair

*Zaccaroni A., Perugini M., D'Orazio N., Manera M., Giannella B.,
Zucchini M., Giammarino A., Riccioni G., Ficoneri C., Naccari C.,
Amorena M.*

Journal of Veterinary Pharmacology and Therapeutics
(2006) 29 (suppl. 1) 178-79

Medie ed errore standard delle concentrazioni di As ($\mu\text{g}/\text{kg}$) in funzione della specie e della stagione



Medie ed errore standard delle concentrazioni di As ($\mu\text{g}/\text{kg}$) nelle specie ittiche analizzate e nei capelli di pescatori

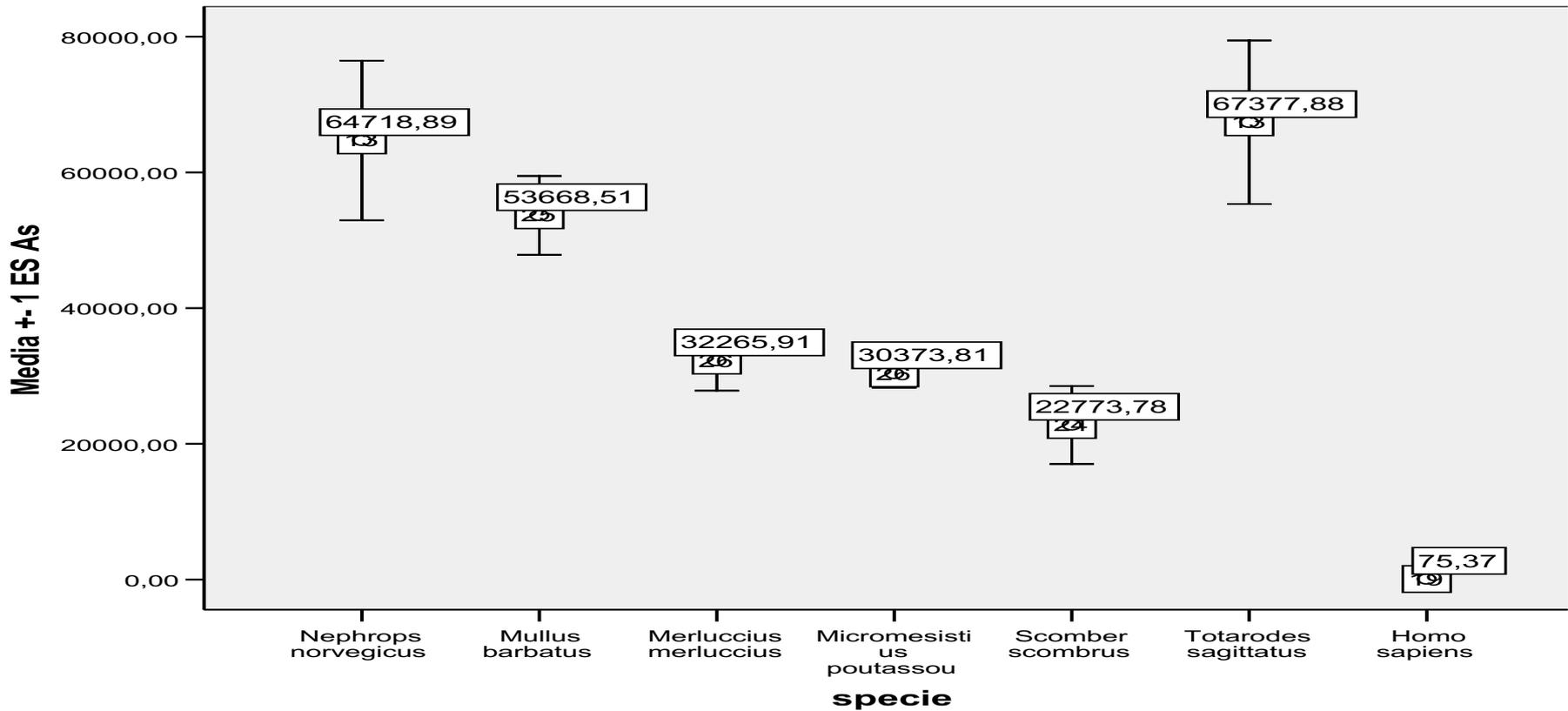
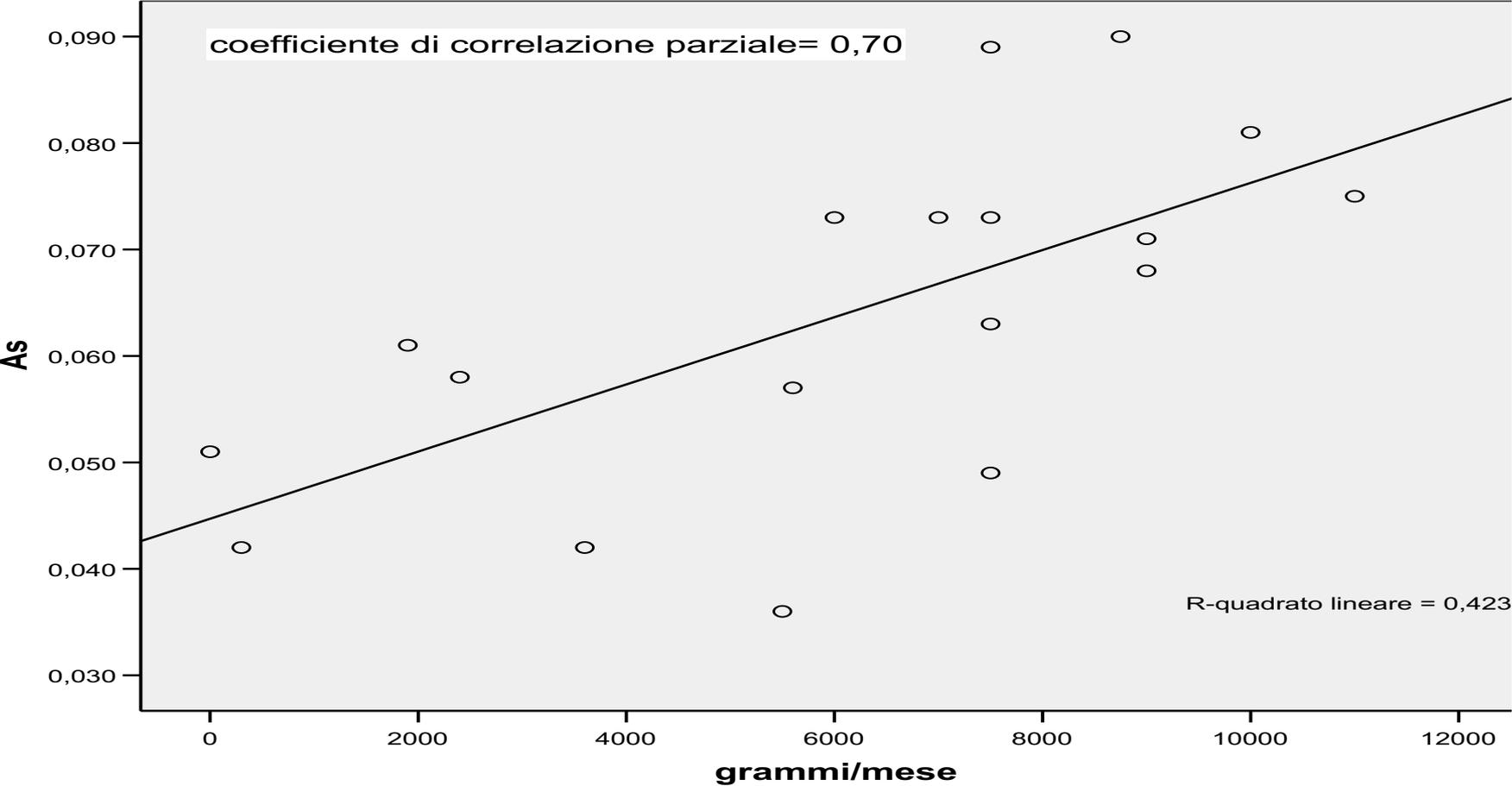


Grafico di dispersione delle concentrazioni di As nei capelli di pescatori in relazione al consumo mensile di pesce



VALUTAZIONE DI RISCHIO

Possiamo considerare che l'arsenico inorganico e ed i composti organici dell'arsenico diversi dall'AB rappresentano al massimo l'1% dell'arsenico totale.

Ipotizzando, cautelativamente, che tutti i composti organici dell'arsenico diversi dalla AB, siano cancerogeni e con la stessa potenza dell'arsenico inorganico, possiamo calcolare che l'assunzione **di arsenico cancerogeno tramite consumo di pesce sia pari all'1% dell'arsenico totale determinato nell'alimento.**

ESPOSIZIONE AD ARSENICO INORGANICO : Prodotti Ittici

Concentrazione mg/kg 45 As totale As inorganico 1%	Consumo g/die	Esposizione $\mu\text{g}/\text{die}$	Esposizione $\mu\text{g}/\text{kg p.c.}/\text{die}$	Indice di rischio
0.45	32	14.4	0.24	0.112
0.45	130	58.5	0.975	0.455

WHO (1989) TDI = 2,14 $\mu\text{g}/\text{kg p.c.}/\text{die}$

EPA (2001) = 0,3 $\mu\text{g}/\text{kg p.c.}/\text{die}$

Mercurio

Il mercurio è l'unico metallo che si trova allo stato liquido a temperatura ambiente, per questo motivo è molto volatile. Il mercurio liquido non è molto tossico mentre lo sono i suoi vapori.

La principale fonte di immissione nell'ambiente è l'emissione gassosa proveniente dalla crosta terrestre. Le emissioni antropogeniche provengono dalle attività industriali ma anche dalla combustione del combustibile fossile che può contenerne fino a 1 mg/kg.

Mercurio

Il mercurio metallico presente nell'atmosfera rappresenta la principale fonte di trasporto del mercurio. Questo viene ossidato a Hg^{++} e successivamente metilato o trasformato in altri composti organomercuriali. Il metil mercurio è di notevole importanza dal punto di vista tossicologico in quanto è molto tossico.

Il metil mercurio tende ad accumularsi nei pesci ed in particolare nei pesci predatori che sono all'apice della catena alimentare acquatica.

In Italia è stato riscontrato un contenuto di mercurio nell'aria di zone rurali compreso tra 2 e 4 ng/m^3 , mentre in aree urbane era di 10 ng/m^3 . In Europa sono stati riscontrati livelli di mercurio di 0.001-6 ng/m^3 in aree remote, di 0.1-5 ng/m^3 in aree urbane e di 0.5-20 ng/m^3 in aree industriali.

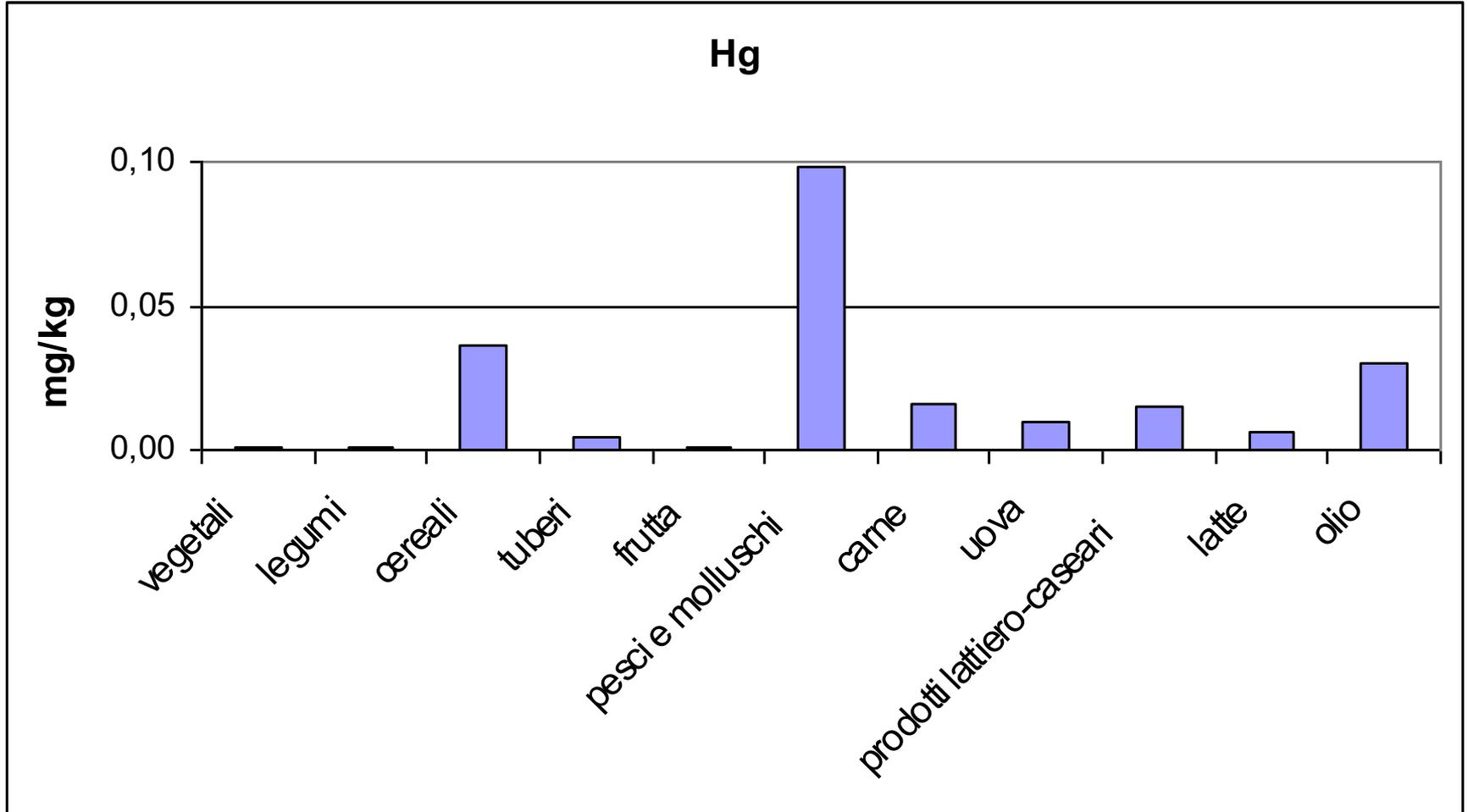
Mercurio

La tossicità del mercurio dipende dalla forma in cui si trova. Il mercurio metallico allo stato di vapore viene assunto per via inalatoria e per le sue proprietà lipofile diffonde velocemente attraverso la membrana alveolare del rene, nei globuli rossi e nel sistema nervoso dove avviene la biotrasformazione in metil mercurio. Il metil mercurio è la forma più tossica del mercurio; basta un'esposizione di breve durata perché insorgano gli effetti tossici del mercurio. L'azione tossica è dovuta all'affinità del mercurio per diversi sistemi enzimatici, dove si lega ai gruppi -SH delle proteine, determinando la perdita della loro funzionalità.

Mercurio

Il principale effetto sulla salute umana è la neurotossicità negli adulti e la tossicità fetale nelle donne in gravidanza. L'esposizione cronica, dovuta principalmente ad esposizione a Cloruro di mercurio e metil mercurio, altera le funzioni normali soprattutto nel Sistema Nervoso Centrale provocando depressione, paure, allucinazioni, perdita di concentrazione, irritazione, perdita di memoria. Il mercurialismo cronico provoca una sintomatologia esattamente sovrapponibile alla sclerosi multipla.

Mercurio



Mercurio

3.3.1. Prodotti della pesca e muscolo di pesce, escluse le specie elencate al punto 3.3.2. Il tenore massimo si applica ai crostacei, escluse le carni scure del granchio e quelle della testa e del torace dell'aragosta e dei grossi crostacei analoghi (*Nephropidae* e *Palinuridae*)

0,50 mg/Kg
di pesce fresco

3.3.2. Muscolo dei seguenti pesci:

Rana pescatrice, Anguilla, Ippoglossi
Triglia, Palamita, Rombo, Razza
Scorfano, Pagello, Pesce spada, Tonno

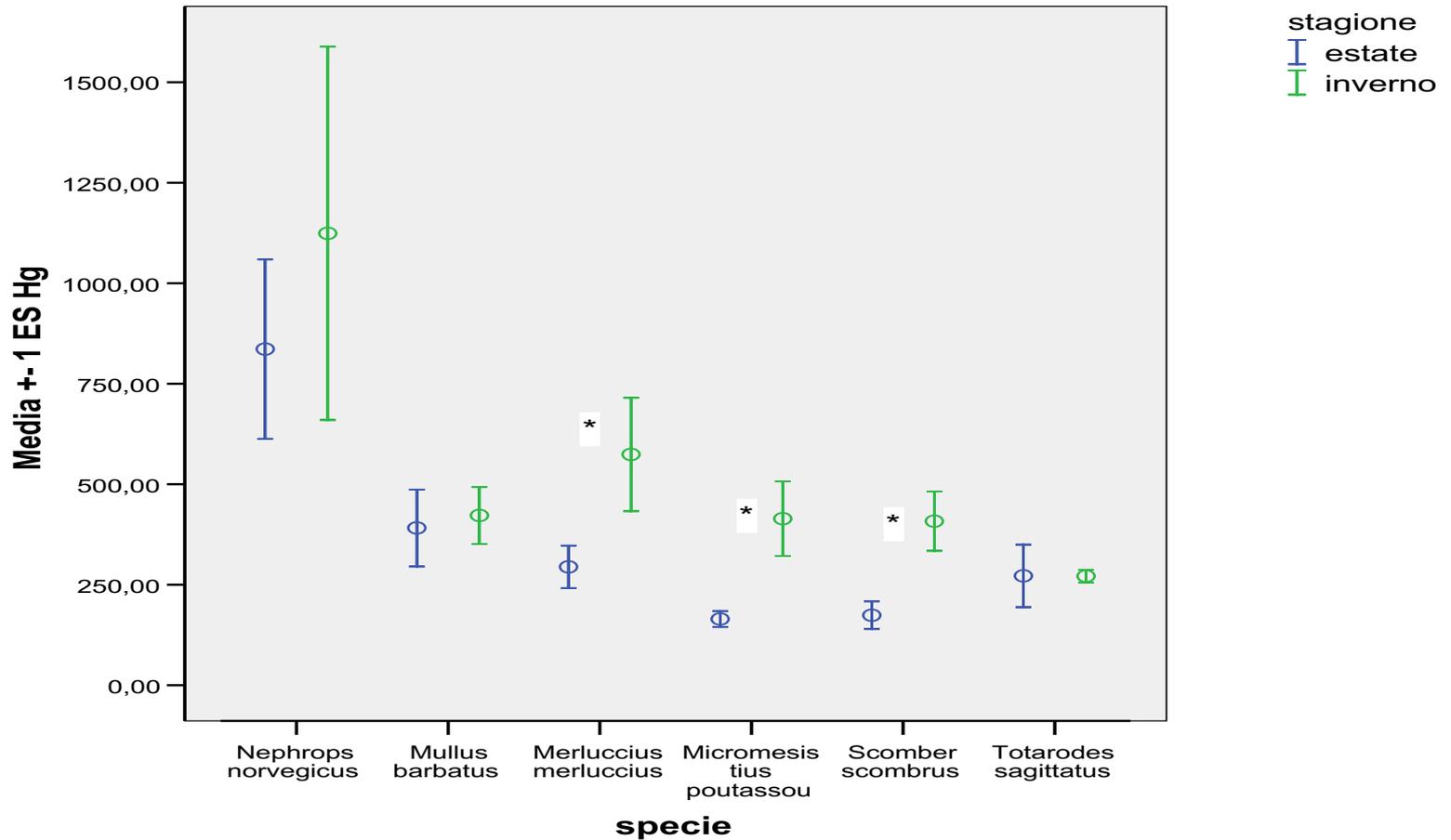
1,0 mg/Kg
di pesce fresco

Total **mercury** in fish from the Central Adriatic Sea in relation to level found in the hair of fishermen

Perugini M., D'Orazio N., Manera M., Giannella B., Zaccaroni A., Zucchini A., Giammarino A., Riccioni G., Ficoneri C. & Amorena M.

**Journal of Veterinary Pharmacology and Therapeutics (2006)
29 (suppl. 1) 176-77**

Concentrazioni medie ed errore standard di Hg (ng/kg) riscontrate in pesci pescati nel medio adriatico



Valori medi delle concentrazioni di Hg (ng/kg) nelle specie ittiche analizzate e nei capelli di pescatori

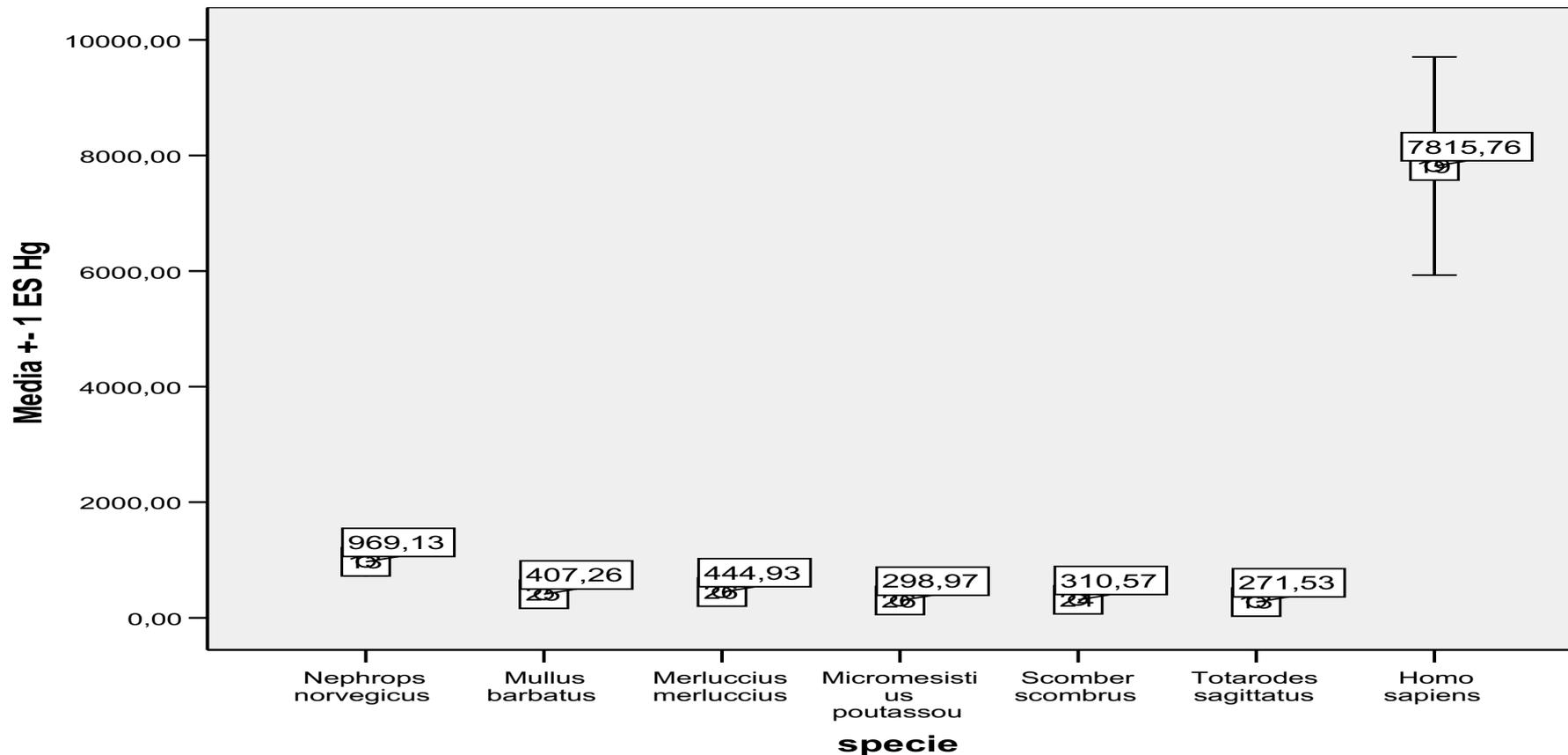
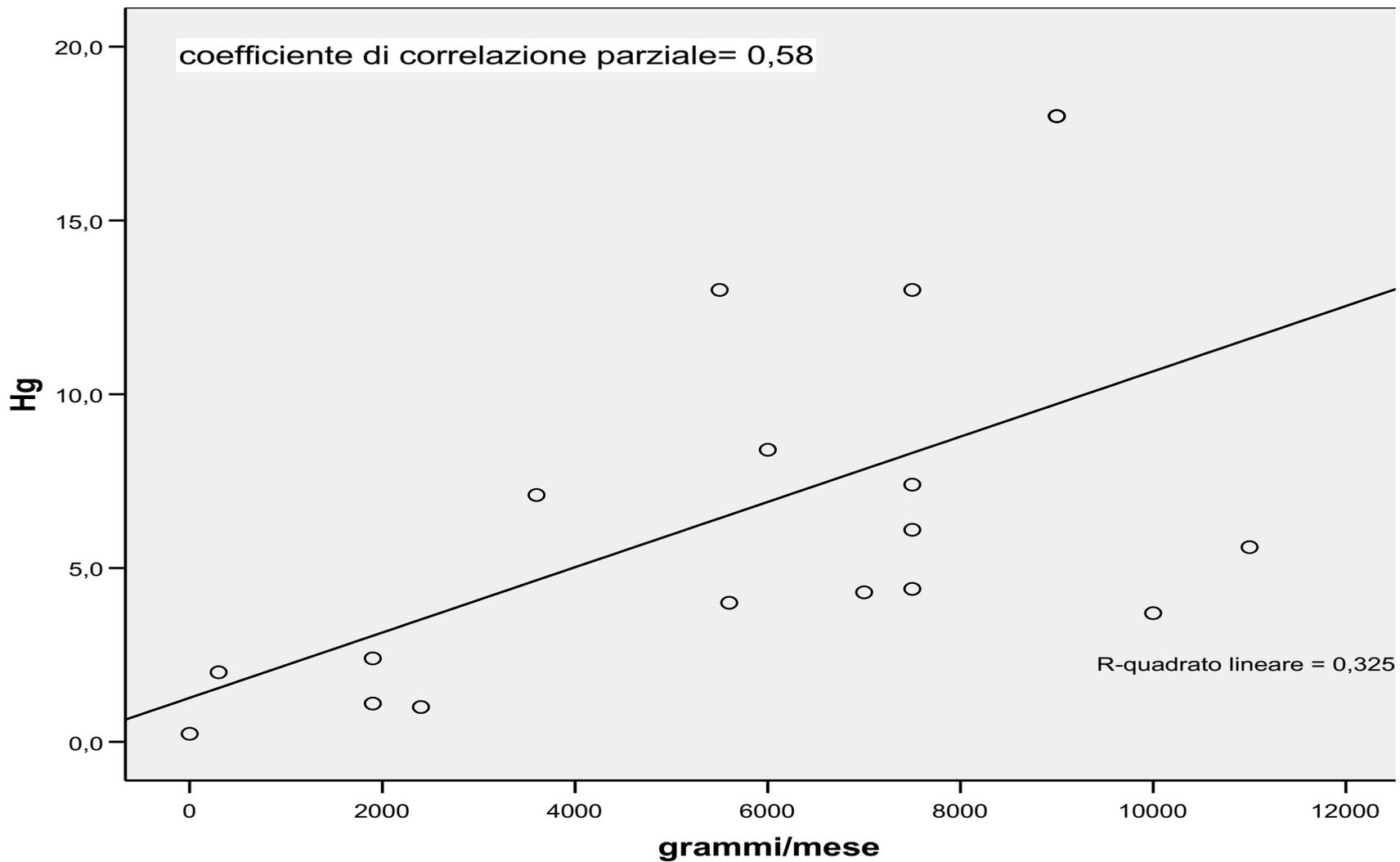


Grafico di dispersione delle concentrazioni di Hg nei capelli di pescatori in relazione al consumo mensile di pesce



Calcolo delle esposizioni alle CMA 0.5-1 mg/kg di Mercurio totale

Concentrazione mg/kg Hg-totale MetHg-90%	Consumo g/die	Esposizione $\mu\text{g}/\text{die}$	Esposizione $\mu\text{g}/\text{kg p.c.}/\text{die}$	Indice di rischio
0.45	32	14.4	0.24	1.05
0,45	130	58.5	0.97	4.24
0,9	32	28.2	0.47	2.05
0,9	130	117	1.95	8.53

TDI 0.23 $\mu\text{g}/\text{kg p.c.}/\text{die}$

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