



Istituto Zooprofilattico Sperimentale  
del Lazio e della Toscana *M. Aleandri*

## «LA RICERCA DI LABORATORIO DEI CONTAMINANTI IPA, METALLI E NF»

**A tu per tu con i contaminanti  
ambientali**

Ubaldi Alessandro – Dir. Op. Chimica IZSLT  
Roma, 05 maggio 2015





# Contaminanti Ambientali

- **Contaminanti:** *«qualsiasi sostanza non intenzionalmente aggiunta all'alimento, ma che sia presente in esso come risultato del processo produttivo e dei processi di fabbricazione, trasformazione, preparazione, trattamento, imballaggio, trasporto o conservazione di tale alimento, o in seguito alla contaminazione ambientale. Non rientrano in questa definizione le materie estranee, quali frammenti di insetti, peli di animali ecc.».* (**Codex Alimentarius Commission – ALINORM 95/12°, Appendix VI – 1995).**



- Specie chimiche caratterizzate da **elevata persistenza** che ne consente la loro trasferibilità, attraverso molteplici meccanismi, dalla loro fonte (sorgente di contaminazione) all'alimento.
- La loro presenza negli alimenti è praticamente **inevitabile**.
- Le specie contaminanti presenti in un alimento, associate ai rispettivi livelli di contaminazione riscontrati, determina il **grado di rischio** per il consumatore derivante dal **pericolo** per la salute insito nei meccanismi di interazione che i diversi contaminanti hanno con gli organismi viventi.



- **Esposizione** : situazione per cui una persona viene a trovarsi a contatto con fattori di rischio (agenti chimici, fisici, biologici) presenti negli ambienti di vita e di lavoro
- **Esposizione Cronica**: esposizione a basse dosi, e/o piccole concentrazioni per tempi lunghi o condizioni permanenti.
- **Esposizione Acuta**: esposizione a grandi concentrazioni per tempi brevi.



**Esposizione Acuta** DL50 media (ingestione) (dose che uccide il 50% di individui) per l'uomo di alcuni elementi/composti chimici.

- Bario : dose letale media 250 mg/kg;
- Arsenico : dose letale media 45 mg/kg;
- Mercurio : dose letale media 23 mg/kg;
- Cianuro : dose letale media 10 mg/kg;
- Selenio : dose letale media 5 mg/kg





## INTERFERENTI ENDOCRINI o EDC (EDC : Endocrine Disrupting Chemicals )

“Una sostanza **esogena** che interferisce con la produzione, il rilascio, il trasporto, il metabolismo, il legame, l’azione o l’eliminazione degli ormoni naturali dell’organismo responsabili del mantenimento dell’**omeostasi** e della regolazione dei processi di sviluppo”.





## INTERFERENTI ENDOCRINI o EDC (EDC : Endocrine Disrupting Chemicals )

- Livelli di esposizione non elevati in grado di causare profondi e significativi effetti a livello fisiologico.
- Sostanze contaminanti persistenti bioaccumulanti appartenenti a numerose classi di composti/elementi chimici, di cui fino a poco tempo fa si ignoravano gli effetti sul sistema endocrino.
- L'esposizione dell'uomo a queste sostanze è **ubiquitaria**.





## CONTAMINANTI INORGANICI

### Elementi tossici

- Pb , Cd, Hg, Cr : metalli «pesanti»
- As, Sb : metalloidi o semimetalli
- Se : non metalli





## CONTAMINANTI ORGANICI

- Pesticidi organoclorurati : DDTs; **HCHs**; ***Pentaclorofenolo***
- Ftalati : impiegati come «Plastificanti»
- Fenoli : Clorofenoli, ***Alchilfenoli***, Bisfenolo-A
- Polibromodifenileteri (PBDEs) impiegati come ritardanti di fiamma
- Acido Perfluorooctanoico e suoi Sali (PFOS  
perfluoroottansulfonato, PFOA acido perfluoroottanoico)
- **Policlorodibenzodiossine/Policlorodibenzofurani PCDDs/PCDFs)**
- **Policlorobifenili (PCBs)**
- ***Idorcarburi Policiclici Aromatici (IPA)***

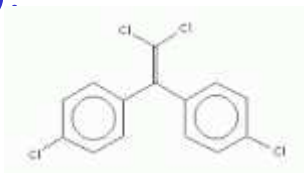


## CONTAMINANTI ORGANICI

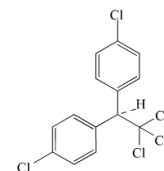
### para-diclorodifeniltricloroetano o 4,4'-DDT

- Principale principio attivo di efficacia per il debello della malaria in molti paesi compresa l'Italia, dove ne venne vietato l'uso a partire dal 1969.
- Dotato di tutte quelle caratteristiche chimico fisiche tipiche di un contaminante ambientale: *persistenza, lipofilicità e capacità di bioaccumulo*.
- Residui anche consistenti determinabili in molte matrici animali ed alimenti di origine acquatica con particolare prevalenza di determinati metaboliti (4,4'-DDE).

4-4'-DDE



4,4'-DDT



## CONTAMINANTI ORGANICI

### para-diclorodifeniltricloroetano o 4,4'-DDT

- Analisi eseguita con tecniche gascromatografiche (GC-ECD e GC-MS).
- Limiti Massimi (LM) stabiliti dalla normativa (Reg. 149/2008)
- Classificato come lipofilo ( $\log P_{ow} > 3$ ) : limiti definiti in *mg/Kg di grasso* ed in funzione del tenore di grasso della derrata alimentare in esame.
- Se LM per una derrata è definito come Limite di Determinazione si considera cogente il valore definito in mg/Kg a prescindere dal % di grasso della derrata.



## CONTAMINANTI ORGANICI

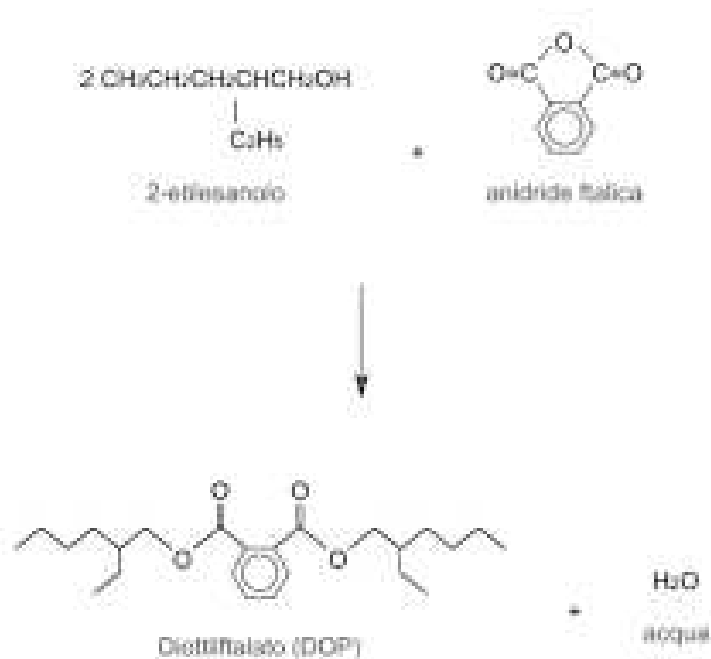


- Classe di composti chimici usati per ammorbidire e aumentare la flessibilità delle plastiche (PVC) e presenti in centinaia di prodotti (detergenti, lubrificanti, tubi e sacche medicali, materiali da costruzione.....) a concentrazioni dell'ordine delle unità %.
- Esposizione a bassi livelli attraverso il consumo di alimenti confezionati in plastiche che li contengano. L'acqua in confezioni è una potenziale fonte di esposizione.
- Esposizioni rilevanti da utilizzo di tubi e sacche medicali e dispositivi per alimentazione di bambini.

## CONTAMINANTI ORGANICI

### FTALATI

#### ➤ SINTESI del diottilftalato o di-2-etilesilftalato (DEHP)





## CONTAMINANTI ORGANICI FTALATI

Denominazione chimica	Abbreviazione
di (2-etilexil) ftalato	DEHP
dibutilftalato	DBP
diisononilftalato	DiNP
dietilftalato	DEP
di (2-metoxietil) ftalato	DMEP
diisodecilftalato	DiDP
di-n-pentilftalato	DnPP
di-n-octilftalato	DNOP
diisopentilftalato	DiPP
diisobutilftalato	DiBP
butilbenzilftalato	BBP
bis (2-propylheptyl) ftalato	DPHP

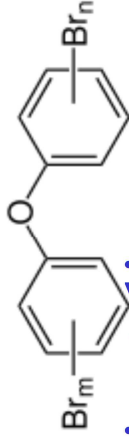




## di-2-etilesilftalato (DEHP)

- Liquido incolore, poco solubile in acqua ( $< 100$  mg/L)
- $LD_{50\text{orale}}$  ratti 30 g/Kg
- Vietato l'uso nella CE nella produzione di giocatoli e prodotti destinati all'uso in ambienti chiusi
- Possibili effetti cardiotossici
- Interferente endocrino : effetti atrofici sulle gonadi maschili e non solo
- Limite di 6 ug/L nell'acqua potabile (EPA) – non normati su alimenti
- Determinazione strumentale con tecnica GC-MS





## POLIBROMODIFENILETERI - PBDES

- Classe di composti chimici di sintesi usati come *ritardanti di fiamma* in molti prodotti di consumo in ambito domestico, dei trasporti ed altro, al fine di renderne difficoltosa la combustione.

Prodotti in tre diverse «miscele tecniche»: la decaBDE usata per l'80% dei prodotti trattati.

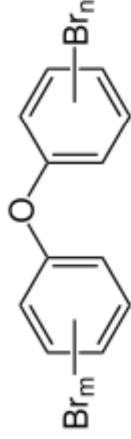
**Table 4:** Composition of technical PBDE products (concentrations in %, w/w) (WHO, 1994).

Technical product	tetraBDEs	pentaBDEs	hexaBDEs	heptaBDEs	octaBDEs	nonaBDEs	decaBDE
PentaBDE	24-38	50-60	4-8				
OctaBDE			10-12	44	31-35	10-11	< 1
DecaBD						< 3	97-98

- Non sono chimicamente legati ai prodotti in cui si usano ma presenti nell'ordine del 5- 30 % in peso nei materiali

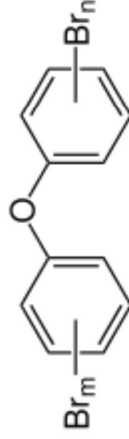
## POLIBROMODIFENILETERI - PBDEs

- Prodotti in migliaia di tonnellate sin dagli anni '70 ma non più autorizzato l'uso sia nell'UE che negli USA.
- Potenziali 209 congeneri (analogamente ai PCBs)
- Inclusi nella classificazione di «POPs» (persistent organic pollutants)



## POLIBROMODIFENILETERI - PBDEs

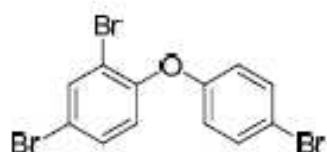
- Congeneri con 1-5 atomi di bromo i più pericolosi : **maggiore capacità di bioaccumularsi.**
- Dei 209 congeneri potenzialmente possibili quelli prioritariamente ricercati sono i BDE-28, -47, -99, -100, -153, -154, -183 e -209, rilevanti ai fini dell'esposizione tramite la dieta (analogia con PCB-NDL INDICATORI)



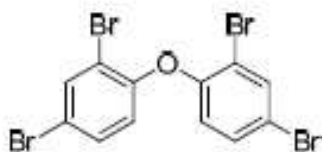


## POLIBROMODIFENILETERI - PBDEs

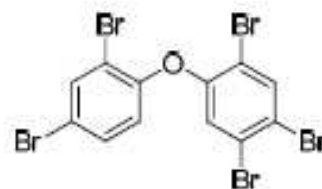
PBDEs  
«indicatori»



BDE-28



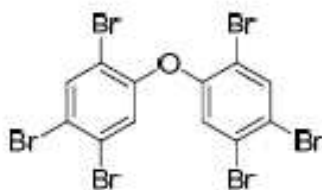
BDE-47



BDE-99



BDE-100



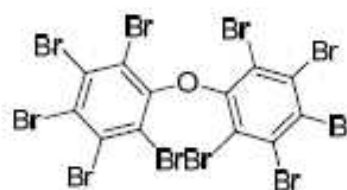
BDE-153



BDE-154



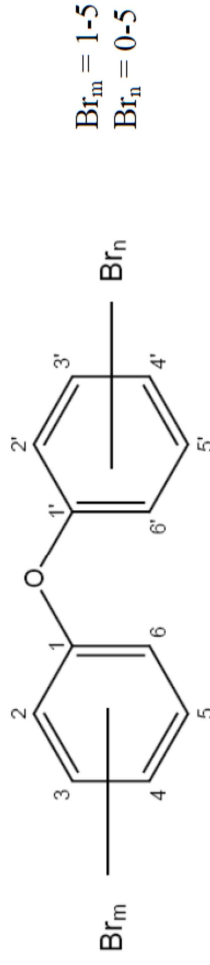
BDE-183



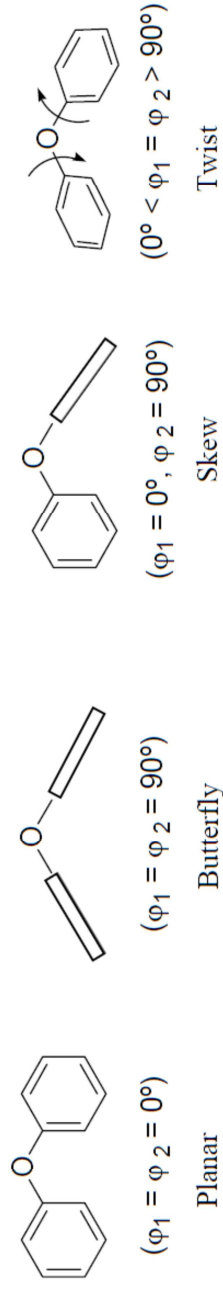
BDE-209

Figure 3: Structure of the eight PBDE congeners considered.

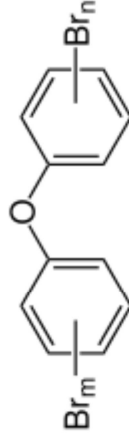
## POLIBROMODIFENILETERI - PBDEs



**Figure 1:** General structure of the PBDE congeners.

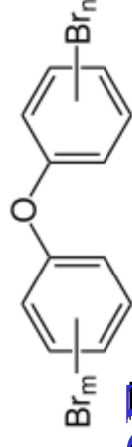


**Figure 2:** Theoretical conformations of diphenyl ethers (planar and butterfly) and the actual conformations of PBDEs, skew and twist.





## CONTAMINANTI ORGANICI



## POLIBROMODIFENILETERI - PBDES

**Table 1:** Homologues, number of isomers for each homologue group and nomenclature for PBDEs.

Homologues	Chemical formula (Molecular mass)	Number of isomeric congeners	Congeners
monoBDEs	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> Br <sub>1</sub> O (MW: 249.1)	3	BDE-1 to BDE-3
diBDEs	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>2</sub> O (MW: 328.0)	12	BDE-4 to BDE-15
triBDEs	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Br <sub>3</sub> O (MW: 406.9)	24	BDE-16 to BDE-39
tetraBDEs	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>4</sub> O (MW: 485.8)	42	BDE-40 to BDE-81
pentaBDEs	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Br <sub>5</sub> O (MW: 564.7)	46	BDE-82 to BDE-127
hexaBDEs	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>6</sub> O (MW: 643.6)	42	BDE-128 to BDE-169
heptaBDEs	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Br <sub>7</sub> O (MW: 722.5)	24	BDE-170 to BDE-193
octaBDEs	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Br <sub>8</sub> O (MW: 801.4)	12	BDE-194 to BDE-205
nonaBDEs	C <sub>12</sub> H <sub>1</sub> Br <sub>9</sub> O (MW: 880.3)	3	BDE-206 to BDE-208
decaBDE	C <sub>12</sub> Br <sub>10</sub> O (MW: 959.2)	1	BDE-209

## POLIBROMODIFENILETERI - PBDEs

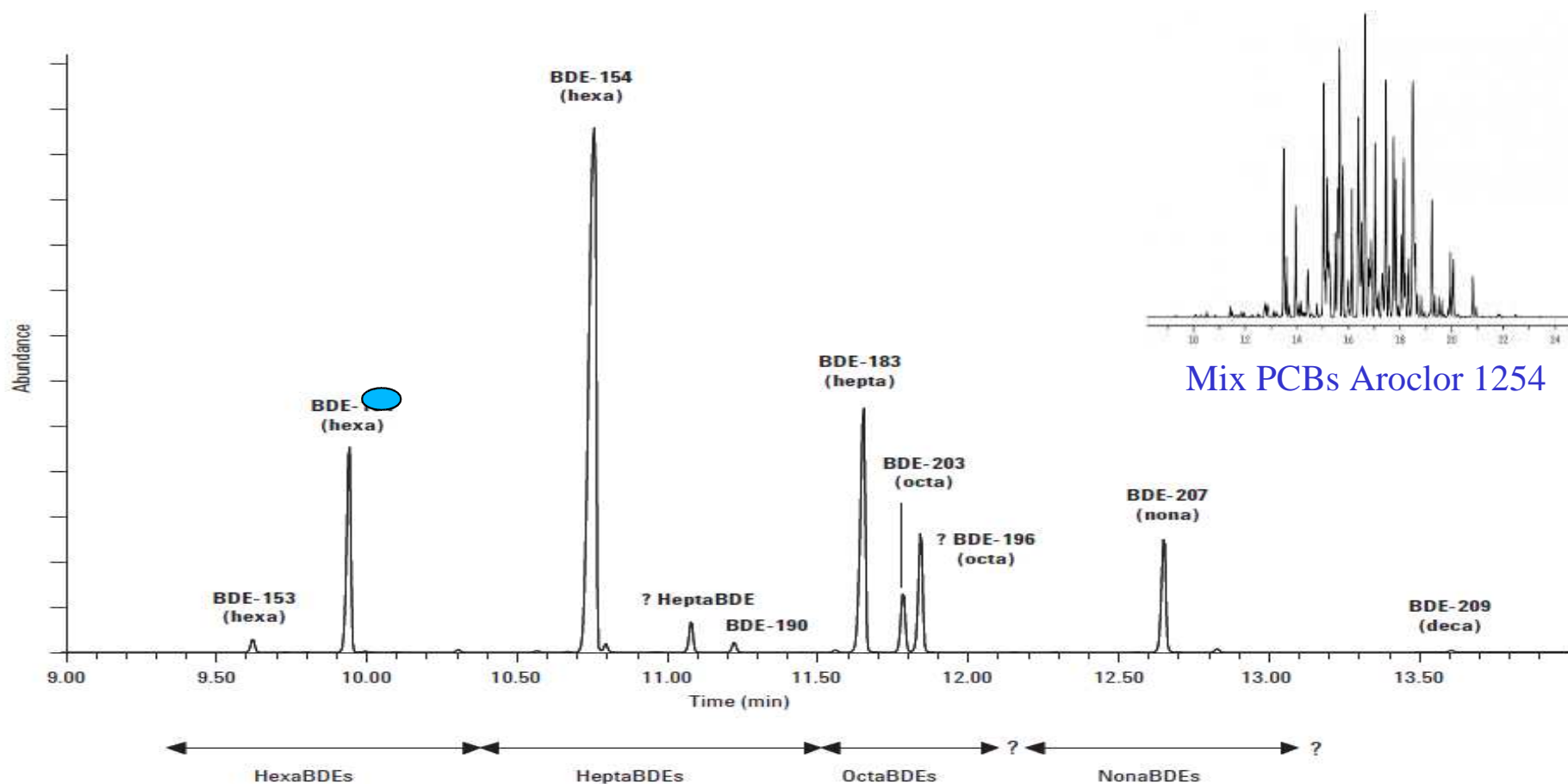
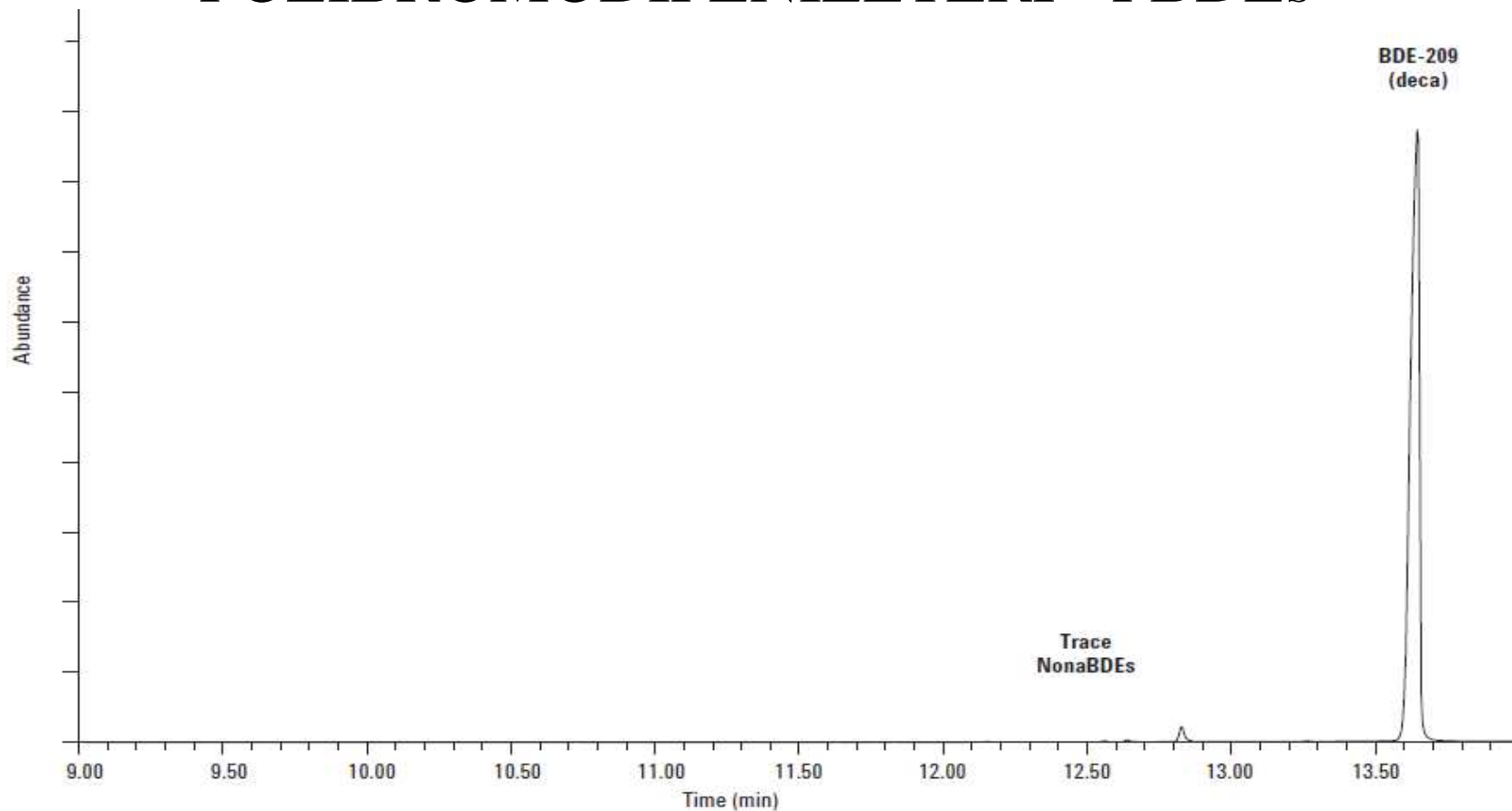


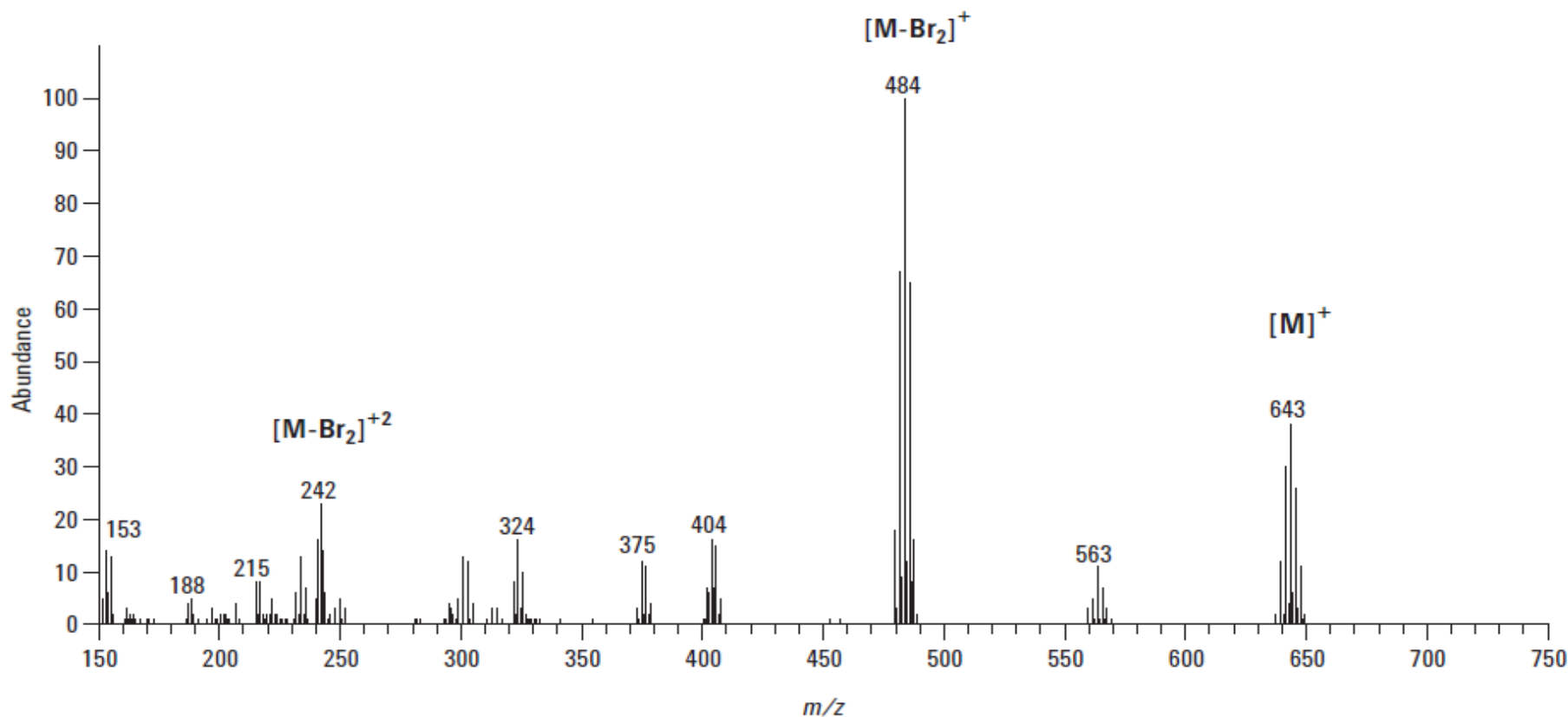
Figure 2 RIC for the GC/MS EI-SIM acquisition of a OctaBDE technical mixture (Cambridge Isotope Laboratories)

## POLIBROMODIFENILETERI - PBDEs



**Figure 3** RIC for the GC/MS EI-SIM acquisition of a DecaBDE technical mixture (Cambridge Isotope Laboratories).

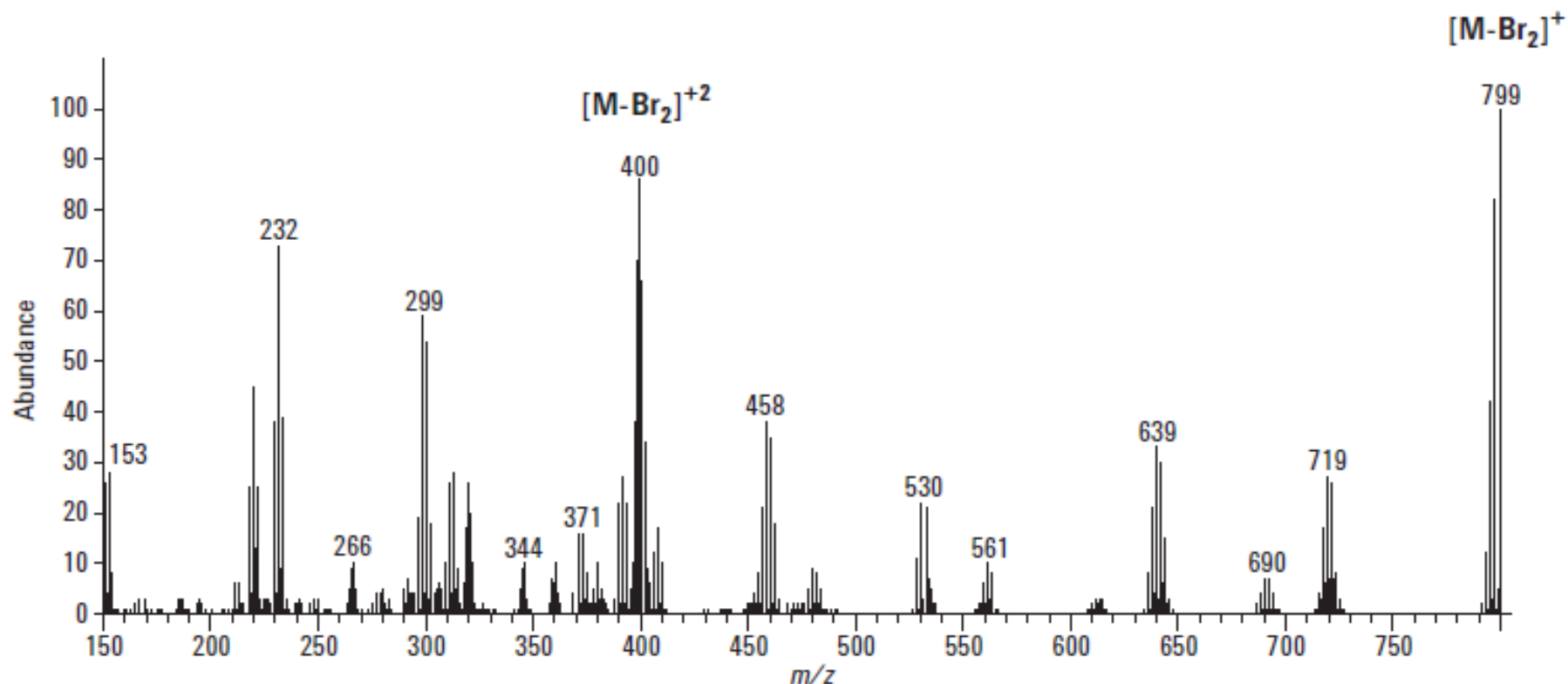
## POI IBROMODIFENIL ETTERI - PBDEs



**Figure 4** Normalized EI mass spectrum of a hexabrominated-DE, PBDE-138, obtained in scan from 150–800  $m/z$  at a source temperature of 300 °C.

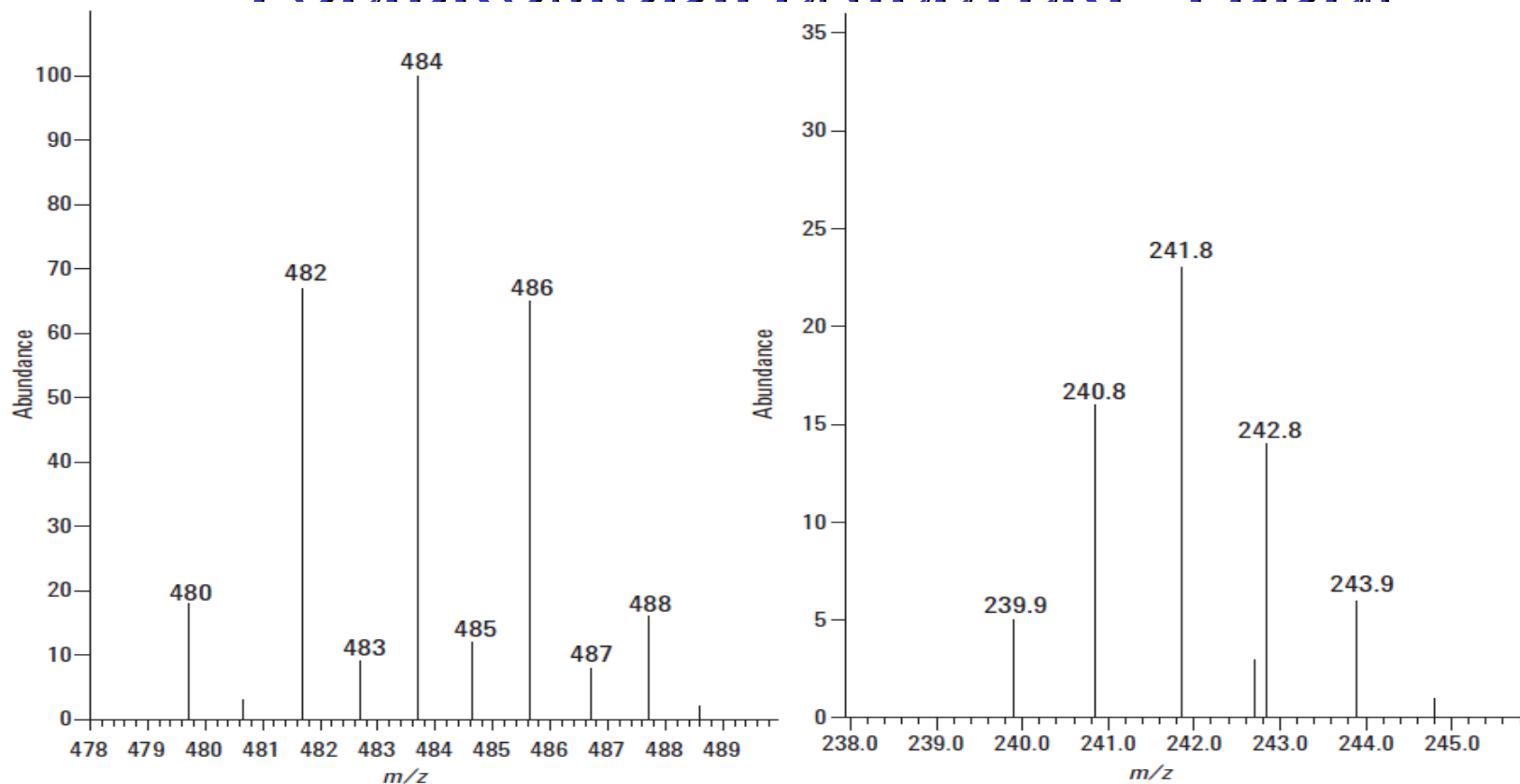


## POLIBROMODIFENILETERI - PBDEs



**Figure 10** Normalized EI mass spectrum of the decabrominated-DE, PDBE-209, obtained in scan from 150–800  $m/z$  at a source temperature of 300 °C.

## POI IBROMODIFENIL ETTERI - PBDEs



**Figure 5** Sections of the normalized EI mass spectrum of the hexabrominated-DE, PBDE-138, for the  $[M-Br_2]^+$  and proposed  $[M-Br_2]^{+2}$  clusters.





## POLIBROMODIFENILETERI – PBDE<sub>s</sub>

- Non sono stabiliti Limiti Massimi negli alimenti
- Ridotti ad un massimo dello 0.1% i livelli consentiti di incorporazione nei prodotti delle miscele «pentaBDE» e «octaBDE» - Reg. EC 1907/2006 (REACH)



## POLIBROMODIFENILETERI – PBDEs

**Table 11:** Statistical description of concentrations of BDE-28, -47, -99, -100, -153, -154, -183 and -209, calculated on 25,824 analytical records (3,933 samples) across eight broad food categories of the FoodEx food classification system. PBDE levels (mean concentration) are reported on a fat (ng/g fat) or wet weight basis (ng/g w.w.) according to the different food categories. The mean fat content calculated from the original samples is also reported (%). n: number of results reported. The column ND indicates the percentage of results below the LOD or the LOQ.

		PBDE congeners																								Mean (%) fat in original sample			
		BDE-28 <sup>(a)</sup>				BDE-47			BDE-99			BDE-100			BDE-153 <sup>(a)</sup>			BDE-154			BDE-183			BDE-209					
Food categories (FoodEx_Level 1)	TYPE	n	MEAN	ND	n	MEAN	ND	n	MEAN	ND	n	MEAN	ND	n	MEAN	ND	n	MEAN	ND	n	MEAN	ND	n	MEAN	ND	n	MEAN	ND	
		Results expressed on a fat basis (ng/g fat)																											
Eggs and egg products	LB	167	0.01	67%	192	0.88	33%	179	3.12	22%	176	0.98	27%	216	0.67	20%	177	0.33	38%	156	0.04	35%	122	3.40	33%	13.5			
	UB	167	0.09	67%	192	1.30	33%	179	3.20	22%	176	1.06	27%	216	0.74	20%	177	0.42	38%	156	0.07	35%	122	3.98	33%	13.5			
Milk and dairy products	LB	163	0.00	79%	187	0.13	38%	186	0.09	39%	185	0.01	54%	206	0.02	48%	185	0.01	72%	187	0.01	82%	163	0.30	76%	10.9			
	UB	163	0.06	79%	187	0.20	38%	186	0.17	39%	185	0.09	54%	206	0.13	48%	185	0.13	72%	187	0.14	82%	163	1.69	76%	10.9			
Meat and meat products (including edible offal)	LB	546	0.00	79%	573	0.24	48%	569	0.18	45%	553	0.06	60%	638	0.03	51%	570	0.01	66%	341	0.03	48%	228	1.14	41%	8.38			
	UB	546	0.30	79%	573	0.52	48%	569	0.44	45%	553	0.33	60%	638	0.28	51%	570	0.28	66%	341	0.08	48%	228	2.83	41%	8.38			
Animal and vegetable fats and oils	LB	207	0.00	96%	235	0.07	45%	235	0.08	44%	235	0.01	69%	235	0.03	60%	235	0.01	73%	210	0.02	81%	166	0.21	87%	87.6			
	UB	207	0.12	96%	235	0.18	45%	235	0.19	44%	235	0.13	69%	235	0.18	60%	235	0.16	73%	210	0.14	81%	166	1.50	87%	87.6			
		Results expressed on a wet weight basis (ng/g w.w.)																											
Fish and other seafood (including amphibians, reptiles, snails and insects)	LB	1986	0.06	27%	2472	1.30	12%	2275	0.13	26%	2231	0.33	24%	2264	0.03	48%	2264	0.03	48%	2030	0.01	70%	487	0.04	71%	9.58			
	UB	1986	0.07	27%	2472	1.32	12%	2275	0.17	26%	2231	0.36	24%	2264	0.07	48%	2264	0.07	48%	2030	0.08	70%	487	0.40	71%	9.58			
Products for special nutritional use	LB	70	0.06	54%	75	1.78	20%	75	0.31	31%	75	0.30	43%	75	0.05	53%	75	0.05	53%	75	0.00	93%	26	2.22	73%	74.8			
	UB	70	0.09	54%	75	1.79	20%	75	0.34	31%	75	0.33	43%	75	0.12	53%	75	0.12	53%	75	0.07	93%	26	2.73	73%	74.8			
Food for infants and small children	LB	36	0.00	75%	42	0.21	36%	42	0.08	43%	42	0.02	64%	41	0.00	80%	41	0.00	80%	42	0.00	93%	36	0.12	44%	4.42			
	UB	36	0.00	75%	42	0.21	36%	42	0.08	43%	42	0.02	64%	41	0.01	80%	41	0.01	80%	42	0.00	93%	36	0.13	44%	4.42			

(a): Replicates of analysis within one sample were reported in some cases. For this reason, the total number of individual samples does not always correspond with the total analytical results reported in this table.



Istituto Zooprofilattico Sperimentale  
del Lazio e della Toscana *M. Aleandri*

## Contaminanti Ambientali

### POLIBROMODIFENILETERI – PBDEs

Bassa tossicità acuta

- $LD_{50}$ ratto 2640 – 6200 mg/Kg per la miscela «pentaBDE»
- $LD_{50}$ ratto  $\gg$  5000 mg/Kg per le miscele «octa e deca BDE»



Ubaldi Alessandro - Contaminanti Ambientali (Roma 05 maggio 2015)



Istituto Zooprofilattico Sperimentale  
del Lazio e della Toscana M. Aleandri

## Contaminanti Ambientali

### POLIBROMODIFENILETERI – PBDEs

#### Tossicità Cronica

- I dati di tossicità cronica indicano in modo inequivoco la loro capacità di interferenti endocrini
- Particolare bersaglio il *sistema ormonale della tiroide*
- Evidenziati effetti *in vivo* sui processi mediati da ormoni, sia androgeni che estrogeni.
- Anche il sistema nervoso è vulnerabile a queste sostanze.



Ubaldi Alessandro - Contaminanti Ambientali (Roma 05 maggio 2015)



## SOSTANZE PERFLUOROALCHILICHE – PFASs

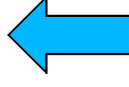
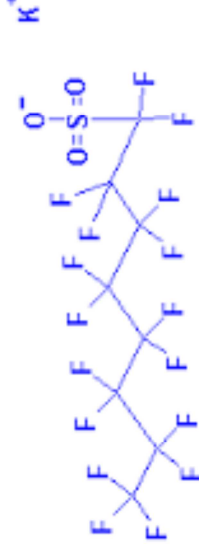
Table 1: List of PFASs for which data were reported.

PFAS family/substance	Acronyms
Perfluoroalkyl carboxylic acids	PFCAs
Perfluorobutanoic acid	PFBA
Perfluoropentanoic acid	PFPA
Perfluorohexanoic acid	PFHxA
Perfluoroheptanoic acid	PFHpA
Perfluorooctanoic acid	PFOA
Perfluorononanoic acid	PFNA
Perfluorodecanoic acid	PFDA
Perfluoroundecanoic acid	PFUnDA
Perfluorododecanoic acid	PFDoDA
Perfluorotridecanoic acid	PFTriDA
Perfluorotetradecanoic acid	PFTeDA
Perfluoropentadecanoic acid	PFPeDA
Perfluorohexadecanoic acid	PFHxDA
Perfluorooctadecanoic acid	PFODA

Perfluoroalkane sulfonic acids	PFSA <sub>s</sub>
Perfluorobutane sulfonic acid	PFBS
Perfluorohexane sulfonic acid	PFHxS
Perfluoroheptane sulfonic acid	PFHpS
Perfluorooctane sulfonic acid	PFOS
Perfluorodecane sulfonic acid	PFDS
Perfluoroalkane sulfinic acids	PFSIA <sub>s</sub>
Perfluorooctane sulfinic acid	PFOSI
(n:2) Fluorotelomer alcohols	(n:2) FTOH <sub>s</sub>
8:2 Fluorotelomer alcohol	8:2 FTOH
Polyfluoroalkyl phosphoric acid esters	PAP <sub>s</sub>
8:2 Fluorotelomer phosphate monoester	8:2 monoPAP
8:2 Fluorotelomer phosphate diesters	8:2 diPAP
Perfluoroalkane sulfonamides	FASA <sub>s</sub>
Perfluorooctane sulfonamide	FOSA
N-ethyl perfluoroalkane sulfonamides	EtFASA <sub>s</sub>
N-ethylperfluorooctane sulfonamide	EtFOSA
N-Ethyl perfluoroalkane sulfonamidoethanol	EtFASE <sub>s</sub>
N-Ethyl perfluorooctane sulfonamidoethanol	EtFOSE
Perfluoroalkyl phosphate	FC-807

## SOSTANZE PERFLUOROALCHILICHE – PFASs

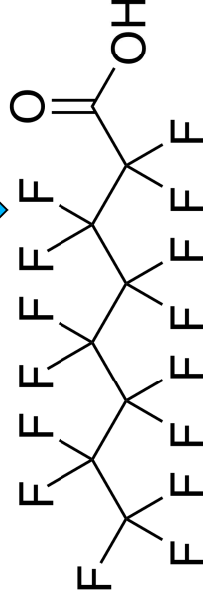
- Acido Perfluorooctansolfonico (PFOAS)



SOSTANZE PIU' STUDIATE SU CUI L'EFSA HA ESEGUITO  
UNA VALUTAZIONE DEL RISCHIO



- Acido Perfluorooottanoico (PFOA)





## SOSTANZE PERFLUOROALCHILICHE – PFASs

- Composti dotati di alta stabilità termica e chimica e con caratteristiche tensioattive
- Impiegate nella formazione di emulsioni per le reazioni di polimerizzazione di fluoropolimeri (es. TEFLON)
- Il PFOA utilizzato fino al 2013 nella produzione del Gore-Tex.
- PFOS e PFOA di gran lunga le PFASs prodotte in maggiore quantità negli USA ed evidentemente le più utilizzate a livello globale.
- Campi produttivi d'impiego: tessuti e prodotti in pelle, placcatura in metallo, nell'industria fotografica, fotolitografia, semi-conduttori, carta e imballaggi, rivestimento degli additivi, prodotti per la pulizia e pesticidi.

## SOSTANZE PERFLUOROALCHILICHE – PFASs

### Exhibit 1: Physical and Chemical Properties of PFOS and PFOA

(ATSDR 2009; Brooke and others 2004; EFSA 2008; Environment Canada 2012; EPA 2002b; OECD 2002; UNEP 2006)

Property	PFOS (Potassium Salt)	PFOA (Free Acid)
Chemical Abstracts Service (CAS) Number	2795-39-3	335-67-1
Physical Description (physical state at room temperature and atmospheric pressure)	White powder	White powder/ waxy white solid
Molecular weight (g/mol)	538	414
Water solubility at 25°C (mg/L)	550 to 570 (purified), 370 (fresh water), 25 (filtered sea water)	9.5 X 10 <sup>3</sup> (purified)
Melting Point (°C)	> 400	45 to 54
Boiling point (°C)	Not measurable	188 to 192
Vapor pressure at 20 °C (mm Hg)	2.48 X10 <sup>-6</sup>	0.017 <sup>1</sup>
Octanol-water partition coefficient (log K <sub>ow</sub> )	Not measurable	Not measurable
Organic-carbon partition coefficient (log K <sub>oc</sub> )	2.57 (Value estimated based on anion and not the salt)	2.06
Henry's law constant (atm-m <sup>3</sup> /mol)	3.05 × 10 <sup>-9</sup>	Not measurable
Half-Life	Atmospheric: 114 days Water: > 41 years (at 25° C)	Atmospheric: 90 days <sup>2</sup> Water: > 92 years (at 25° C)

Abbreviations: g/mol – grams per mole; mg/L – milligrams per liter; °C – degree Celsius; mm Hg – millimeters of mercury; atm-m<sup>3</sup>/mol – atmosphere-cubic meters per mole.

<sup>1</sup> Extrapolation from measurement.

<sup>2</sup> The atmospheric half-life value identified for PFOA is estimated based on available data determined from short study periods.





## SOSTANZE PERFLUOROALCHILICHE – PFASs

### METODO DI ANALISI

- Richiesta elevata sensibilità e selettività analitica
- Tecnica strumentale d'elezione : LC-MS/MS
- Range di concentrazioni di PFASs riscontrabili in alimenti : da decine di pg/g a qualche ng/g
- Analisi che richiede accortezze specifiche legate alla necessità di usare materiali di plastica per il campionamento, plastica verificata dal punto di vista di eventuali cessioni di PFASs a causa dei processi di produzione (bianchi procedurali).



## SOSTANZE PERFLUOROALCHILICHE – PFAS<sub>s</sub>

### Esempio di metodo di analisi - strumentale

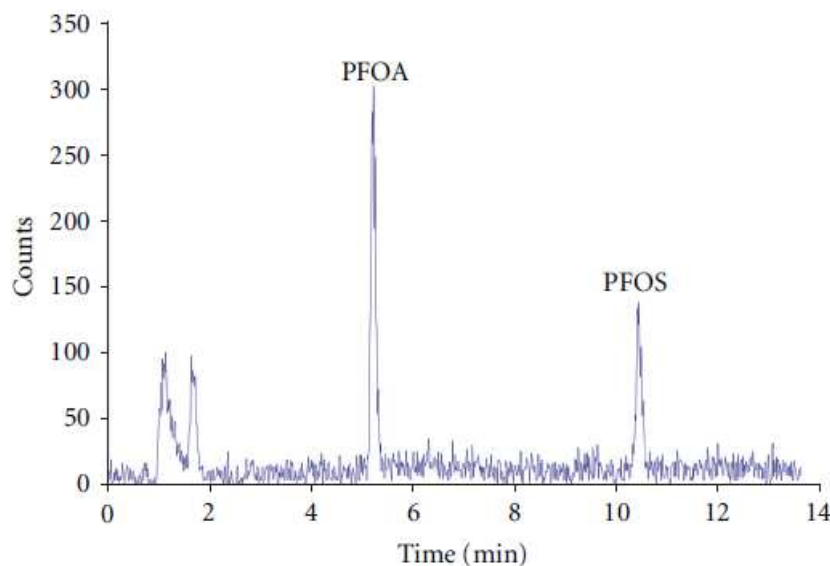
TABLE 1: Ionization and fragmentation conditions for PFOS and PFOA, using an ESI source in negative ion mode.

Compound name	Precursor ion (Da)	Product ion (Da)	Dwell time (ms)	Fragmentor energy (V)	Collision energy (eV)
<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFOS	503	99	100	200	48
<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFOS	503	80	100	200	56
PFOS	499	99	100	200	48
PFOS	499	80	100	200	56
<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFOA	417	372	100	80	4
<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFOA	417	172	100	80	16
PFOA	413	369	100	80	4
PFOA	413	169	100	80	16

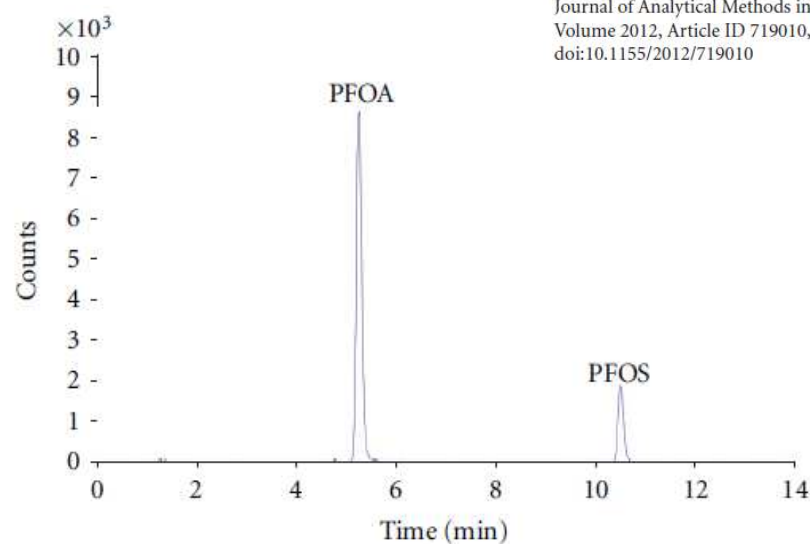


## SOSTANZE PERFLUOROALCHILICHE – PFAS<sub>s</sub>

### Esempio di metodo di analisi - strumentale



(a)



(b)

Hindawi Publishing Corporation  
Journal of Analytical Methods in Chemistry  
Volume 2012, Article ID 719010, 5 pages  
doi:10.1155/2012/719010

Cromatogrammi di corrente ionica totale MRM : (a) estratto di pesce; (b) soluzione standard

TABLE 3: Concentration levels (mean  $\pm$  standard deviation) of PFOS and PFOA in wild and farmed fish samples.

Samples	<i>n</i>	Concentration (ng/g)	
		PFOS	PFOA
Wild fish	52	1.24 $\pm$ 1.10	0.19 $\pm$ 0.35
Farmed fish	13	0.05 $\pm$ 0.01	<0.05





## SOSTANZE PERFLUOROALCHILICHE – PFASs

ESPOSIZIONE PFOS e PFOA (US-EPA marzo 2014)

- Principalmente attraverso gli alimenti e l'acqua; aggiuntiva per operatori del settore produttivo o residenti in prossimità di impianti
- I pochi dati a disposizione indicano nei prodotti della pesca la fonte di maggiore esposizione
- Studi tossicologici depongono per un rapido assorbimento di PFOA e PFOS dopo ingestione con accumulo preferenziale nel siero, rene e fegato.
- La natura chimica dei composti non **sembra consentire meccanismi di metabolizzazione**





## SOSTANZE PERFLUOROALCHILICHE – PFASs

TOSSICITA' - PFOS PFOA (US-EPA marzo 2014)

- Emivita nell'organismo di 2-9 anni; intervallo molto ampio influenzato dalla continua esposizione
- Studi di somministrazione acuta su roditori indicano effetti avversi sullo sviluppo, la riproduzione e altri effetti sistemici
- Uno studio retrospettivo di coorte sulla mortalità osservata su 600 operatori di un impianto produttivo esposti al PFOA indicava un rapporto elevato di mortalità per cancro ai reni e incremento di mortalità per diabete nei lavoratori maschi.





## SOSTANZE PERFLUOROALCHILICHE – PFASs

PARERE EFSA 2012 – esposizione attraverso la dieta

- Presenza di PFASs frequente nei prodotti della pesca e nelle carni e prodotti derivati con particolare presenza nel fegato
- Esposizione al PFOS < del 3.5% e del 6.5% rispettivamente per il consumatore medio e «alto» rispetto al TDI
- Ancora minore per il PFOA
- L'EFSA conclude il parere affermando che è **altamente improbabile che la dieta esponga i consumatori a rischi derivanti da queste sostanze assunte con gli alimenti**





Istituto Zooprofilattico Sperimentale  
del Lazio e della Toscana *M. Aleandri*

# GRAZIE PER L'ATTENZIONE

Ubaldi Alessandro- Contaminanti Ambientali (Roma 05 maggio 2015)

