

Università degli Studi di Trieste

Corso di Studio in Scienze e Tecnologie Biologiche

Ciclo dei contaminanti:

- ❖ Contaminazione e Inquinamento
- ❖ Origine e distribuzione
- ❖ Sostanze di interesse
- ❖ Contaminanti emergenti
- ❖ Nutrienti ed eutrofizzazione
- ❖ Xenobiotici
- ❖ Fattori che interferiscono con il destino ambientale
- ❖ Vie di esposizione
- ❖ Bioconcentrazione
- ❖ Bioaccumulo
- ❖ Biomagnificazione
- ❖ Rischi per la salute umana

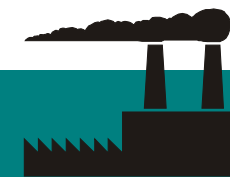
ECOLOGIA

Prof. Monia Renzi (BIO/07)

mrenzi@units.it

III anno – I Semestre

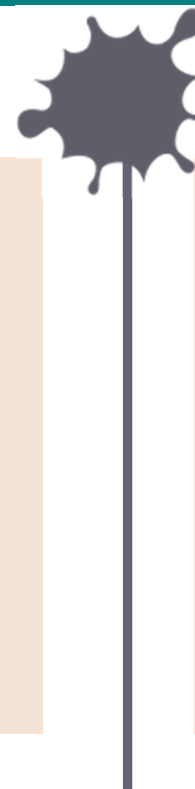
Nessuna attività umana è ad impatto zero...



Contaminazione

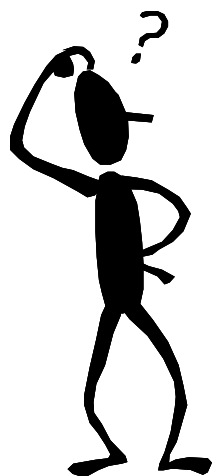
Azione umana in grado di modificare le proprietà dell'ambiente o la disponibilità delle risorse in un dato spazio ed in un certo intervallo di tempo.

Non implica necessariamente effetti misurabili sugli organismi viventi



Inquinamento

Presenza di fattori/sostanze estranee all'ambiente esaminato a livelli in grado di produrre effetti misurabili sugli organismi, sulle popolazioni, sulle comunità biologiche



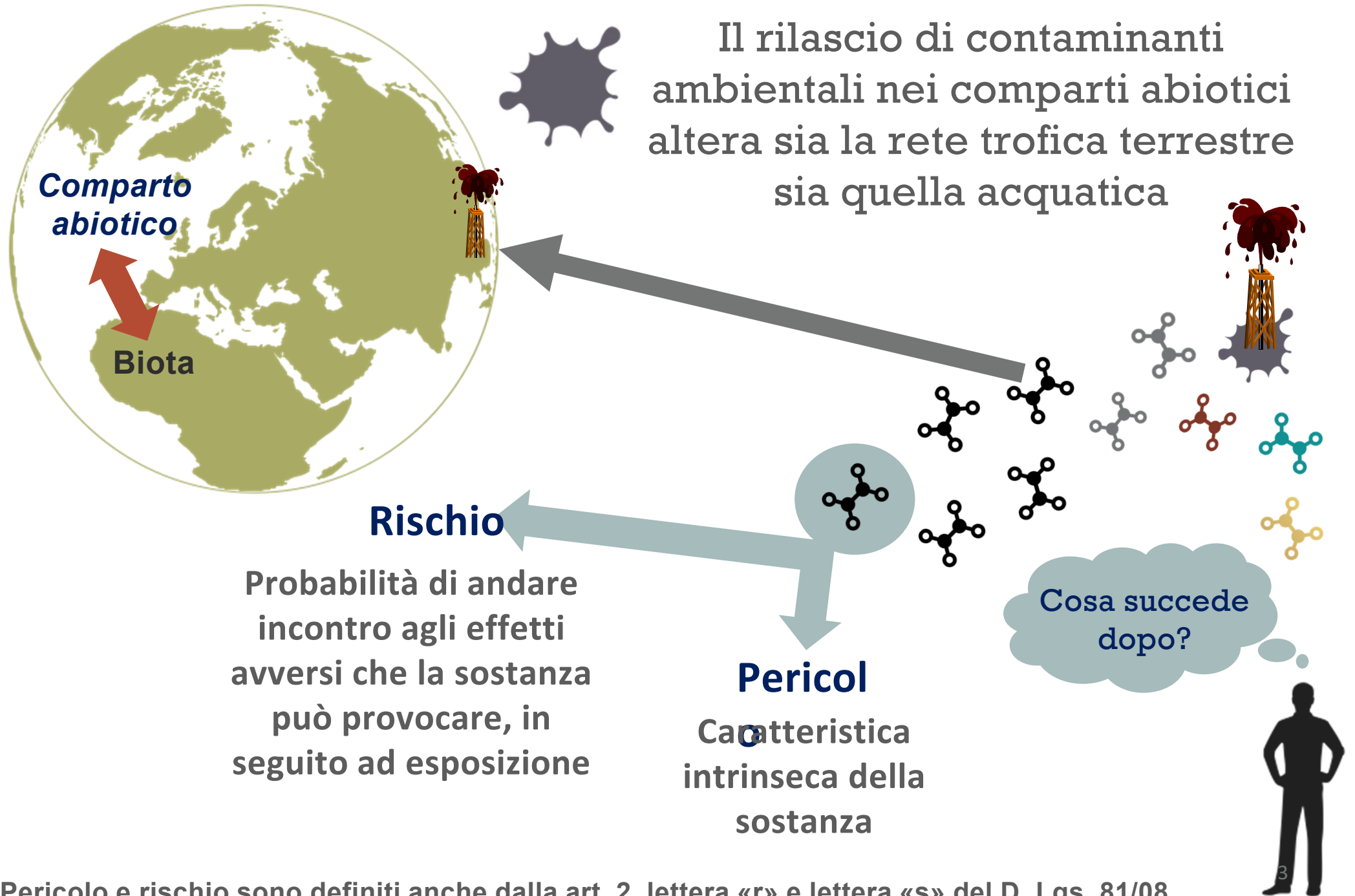
La distinzione non è semplice da effettuare

Un contaminante può essere inquinante in relazione alle concentrazioni ambientali e alla specie considerata ...

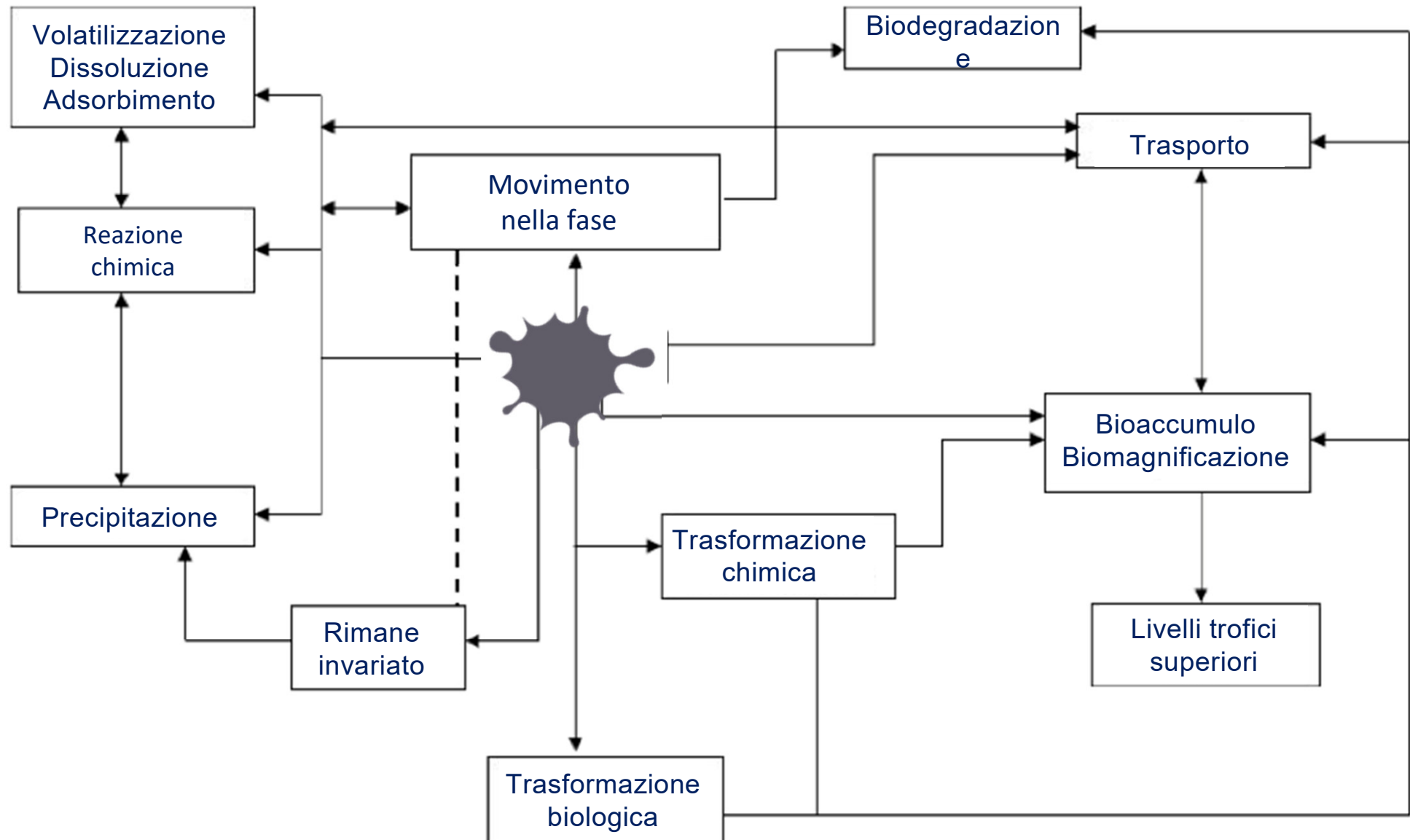
... pertanto questi due termini sono usati come sinonimi

(Walker et al., 1996)

Origine e distribuzione dei contaminanti

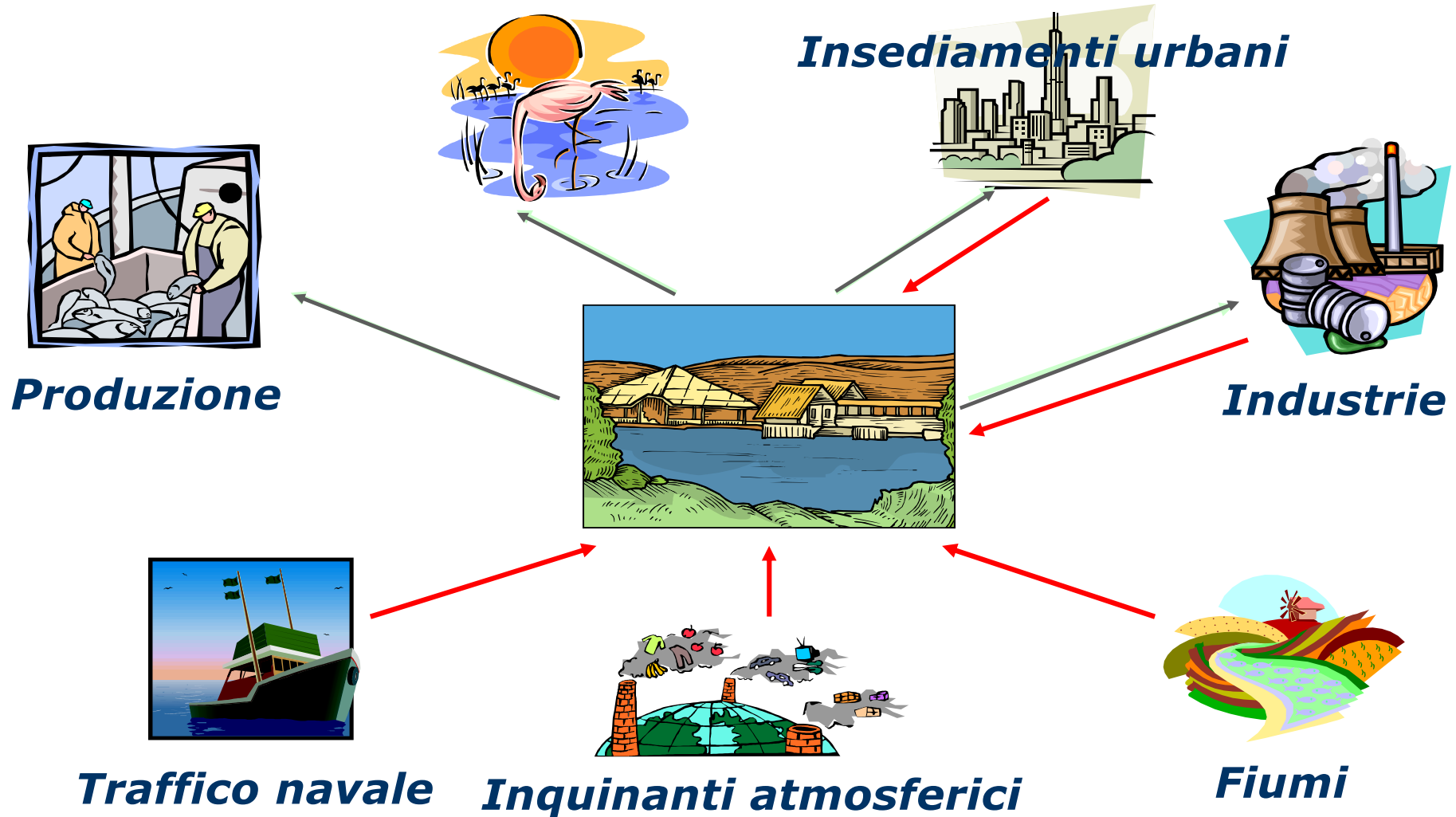


Modello generico di distribuzione ambientale contaminanti



Quali sono gli ambienti più impattati?

Protezione ambientale



Gli ecosistemi acquatici mostrano un forte incremento di fattori di stress. Molti indicatori ambientali evidenziano come le zone costiere siano tra le più interessate da questi fenomeni.

Quali sono le sostanze considerate?

N
P
S

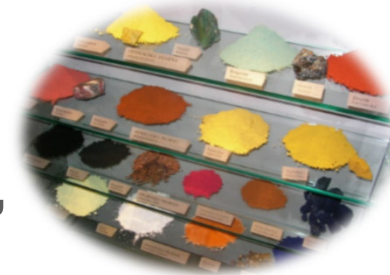
Macroelementi inorganici

(e loro composti)

Al
As
Fe
Cd
Cr
Cu
Hg
Mn
Mg
Pb
Zn

Elementi in traccia

sono costituenti naturali della crosta terrestre sotto la forma di ossidi, silicati, carbonati, solfati, solfuri, clorati.



Le attività umane possono incidere su:

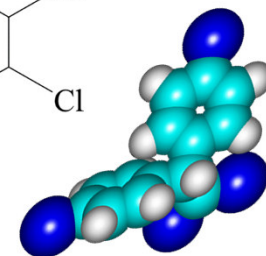
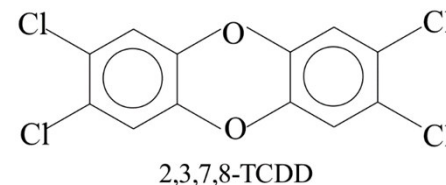
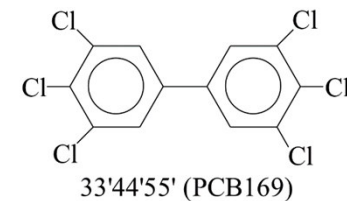
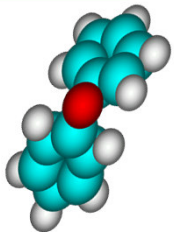
Quantitativi locali, Forma chimica, Tempo di residenza, Biodisponibilità, Reattività

Sostanze chimiche organiche naturali e di sintesi

Idrocarburi alifatici/aromatici

Idrocarburi policiclici aromatici

Xenobiotici



PERICOLOSITA'

Contaminanti emergenti

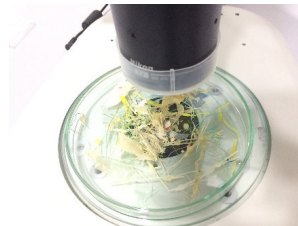
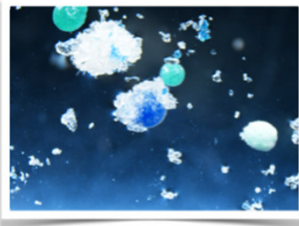
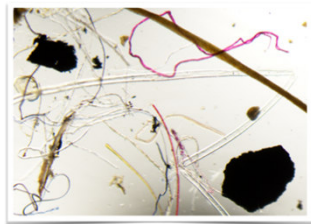
Xenobiotici di nuova generazione (PFOA/S, C6O4, PBDE, ftalati, muschi, metaboliti delle droghe/medicinali, ormoni femminili)



Nanoparticelle (es. n-ZnO, n-TiO₂)

Radionuclidi

Microplastiche

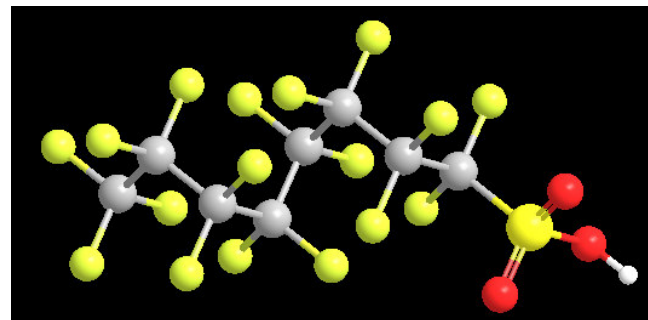
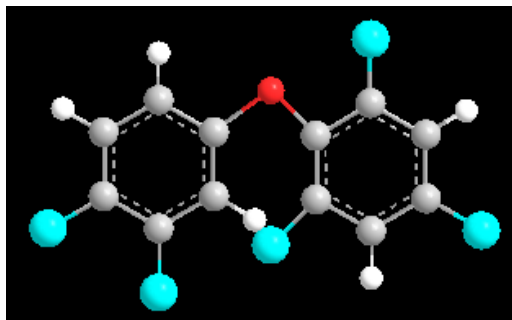


PBDE 119

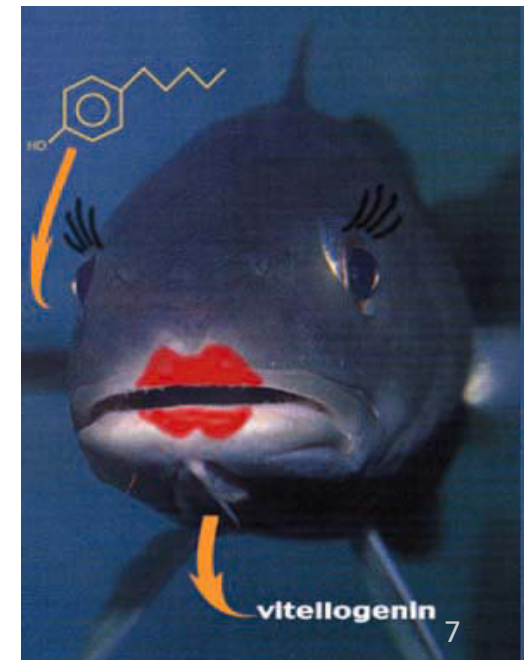
*Polybrominated diphenyl ethers
(1 of 209 PBDEs)*

PFOS

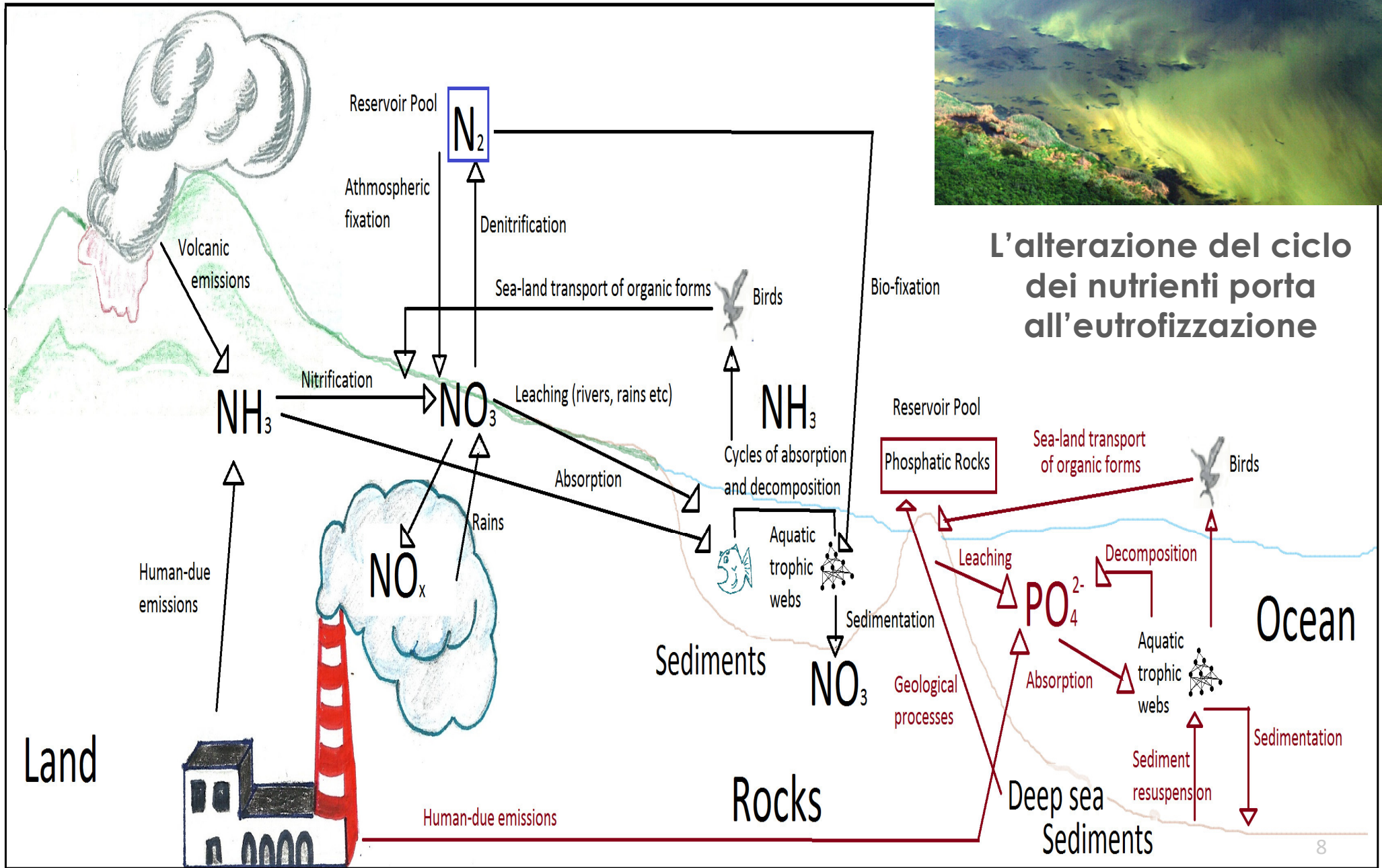
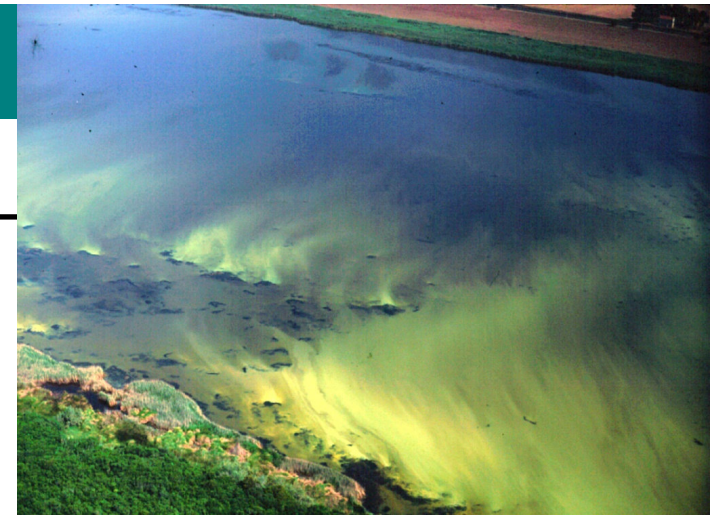
Perfluorooctane sulfonates



Endocrine disruptors

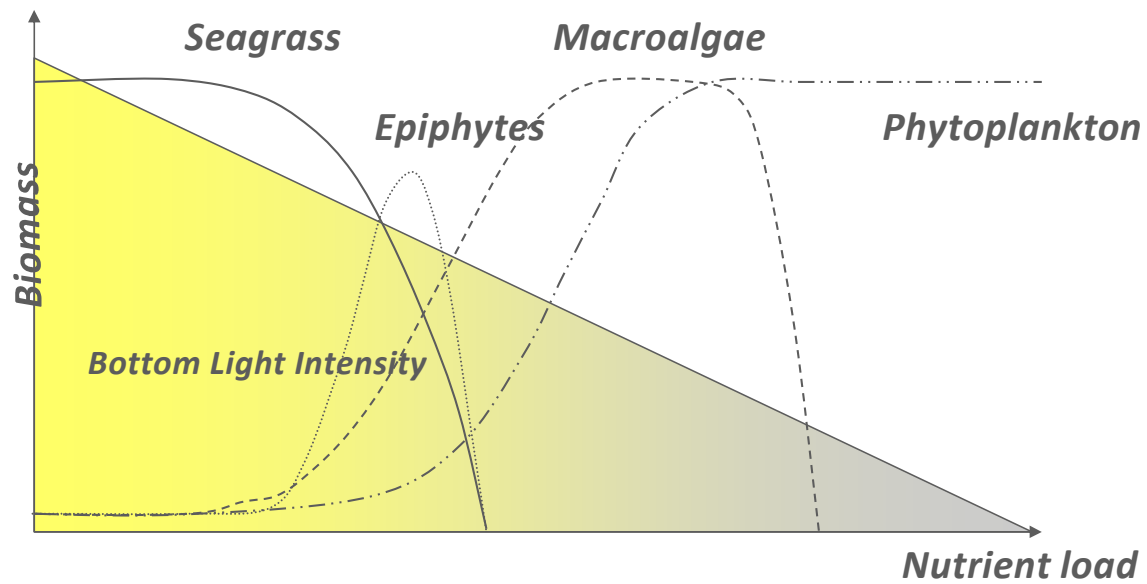
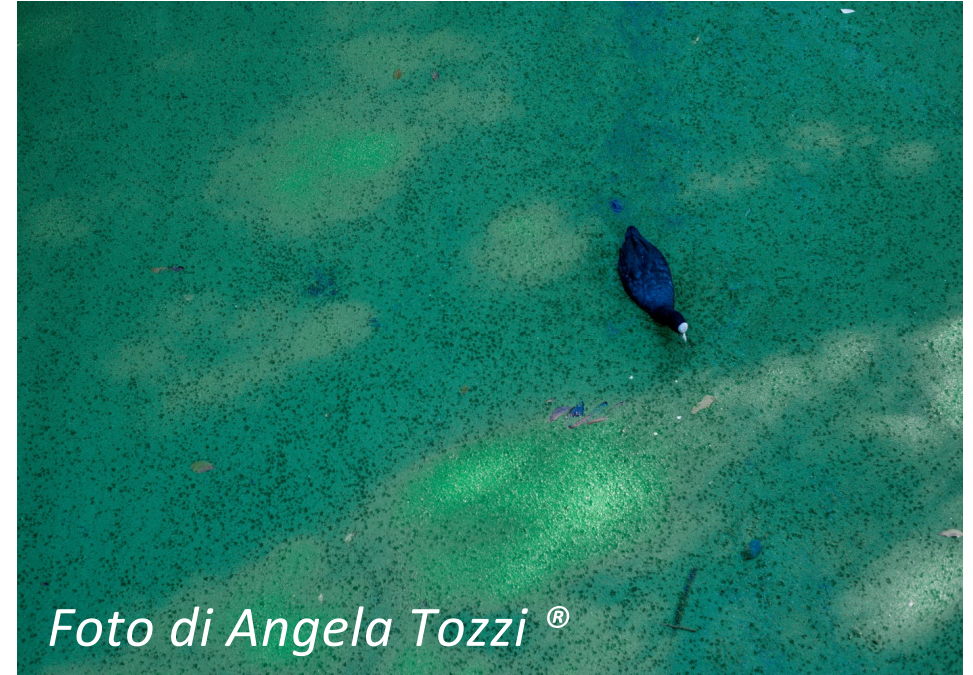
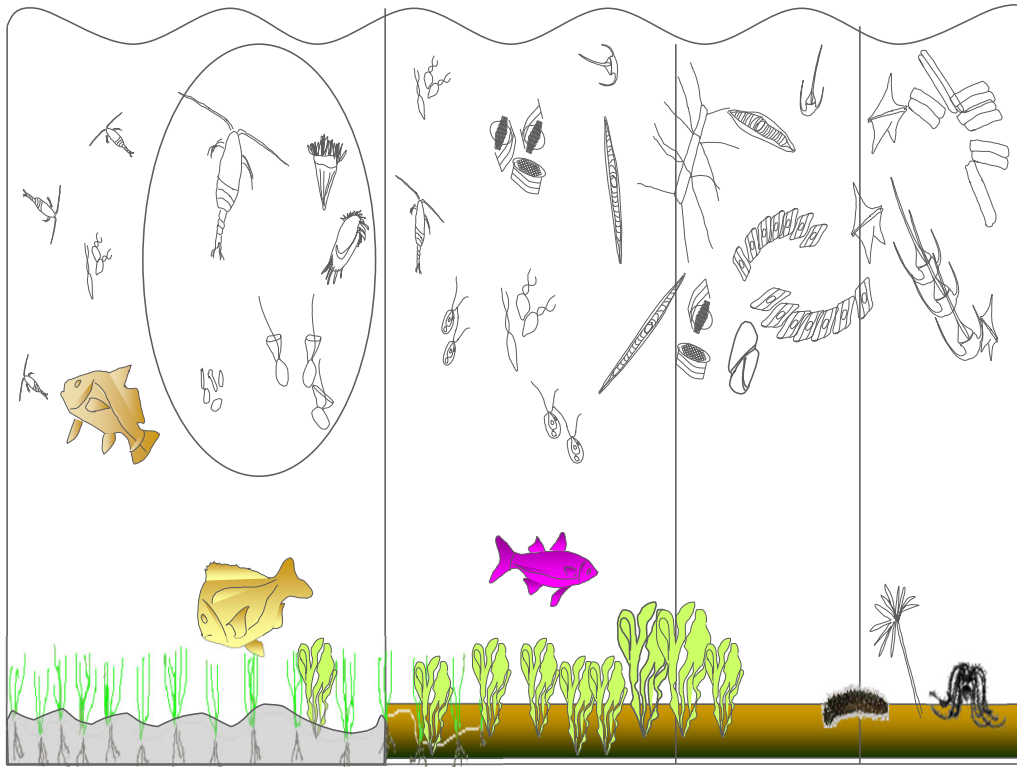


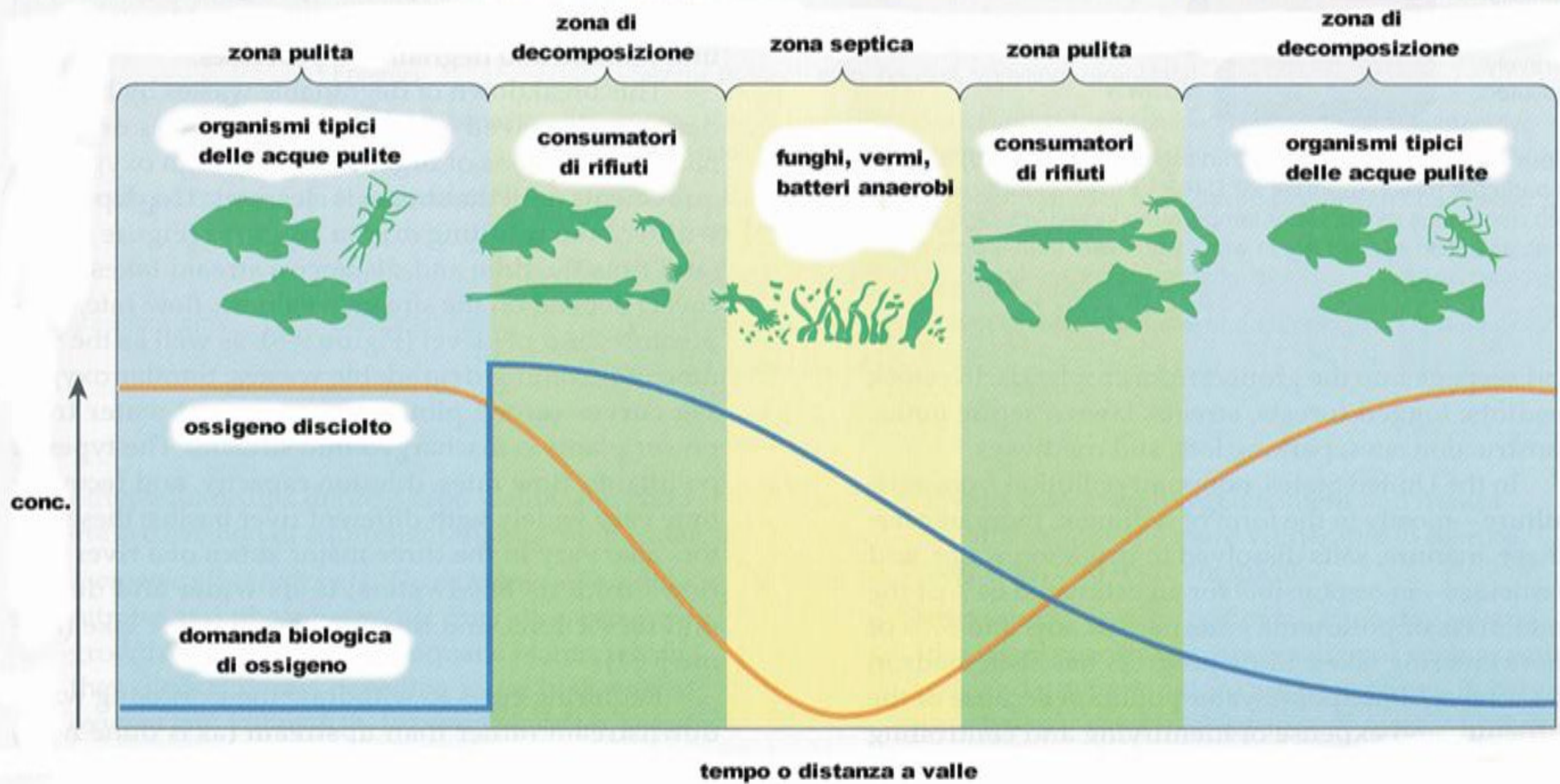
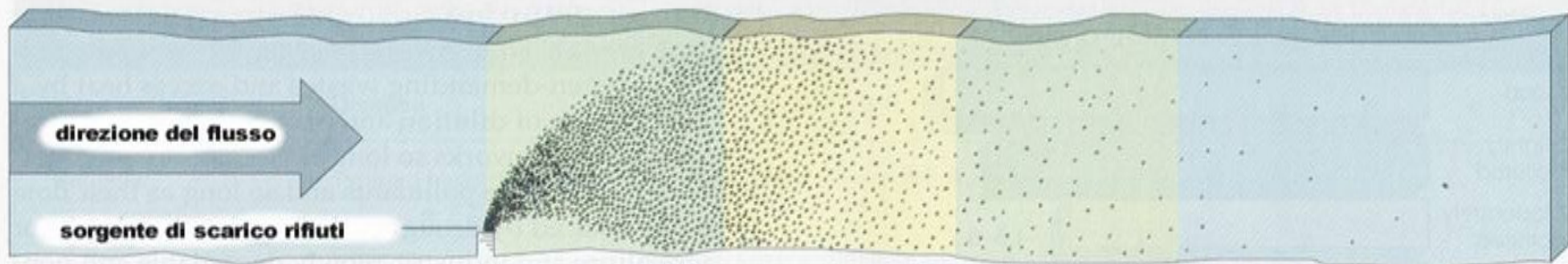
Nutrienti come contaminanti ambientali



L'alterazione del ciclo dei nutrienti porta all'eutrofizzazione

Effetti avversi dell'eutrofizzazione





Effetto di una sorgente inquinante lungo il corso di un fiume

Xenobiotici

Dall'uso entusiasta della chimica ...



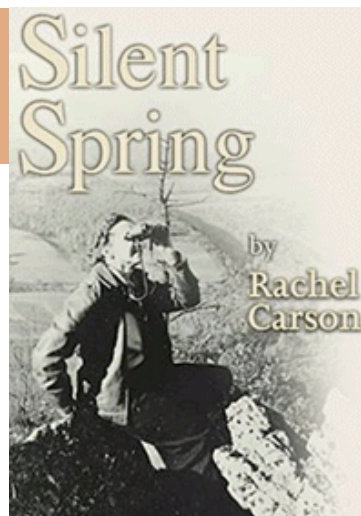
• Nel 1929 una miscela commerciale di PCBs detta Arochlor è immessa nel mercato

• Nel 1933 l'HCB è commercializzato come fungicida e usato per altri scopi industriali

• Nel 1943 il Lindano è commercializzato per la prima volta come pesticida

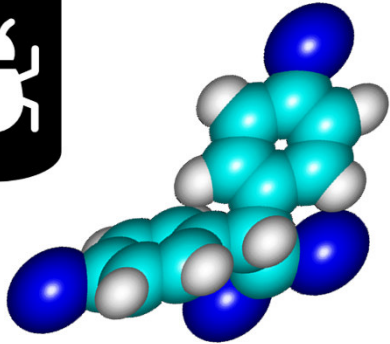
... alla scoperta dei rischi per la vita

• Nel 1962 Rachel Carson pubblicò "Silent Spring" i POPs vengono conosciuti in tutto il mondo per i loro effetti sui rapaci...

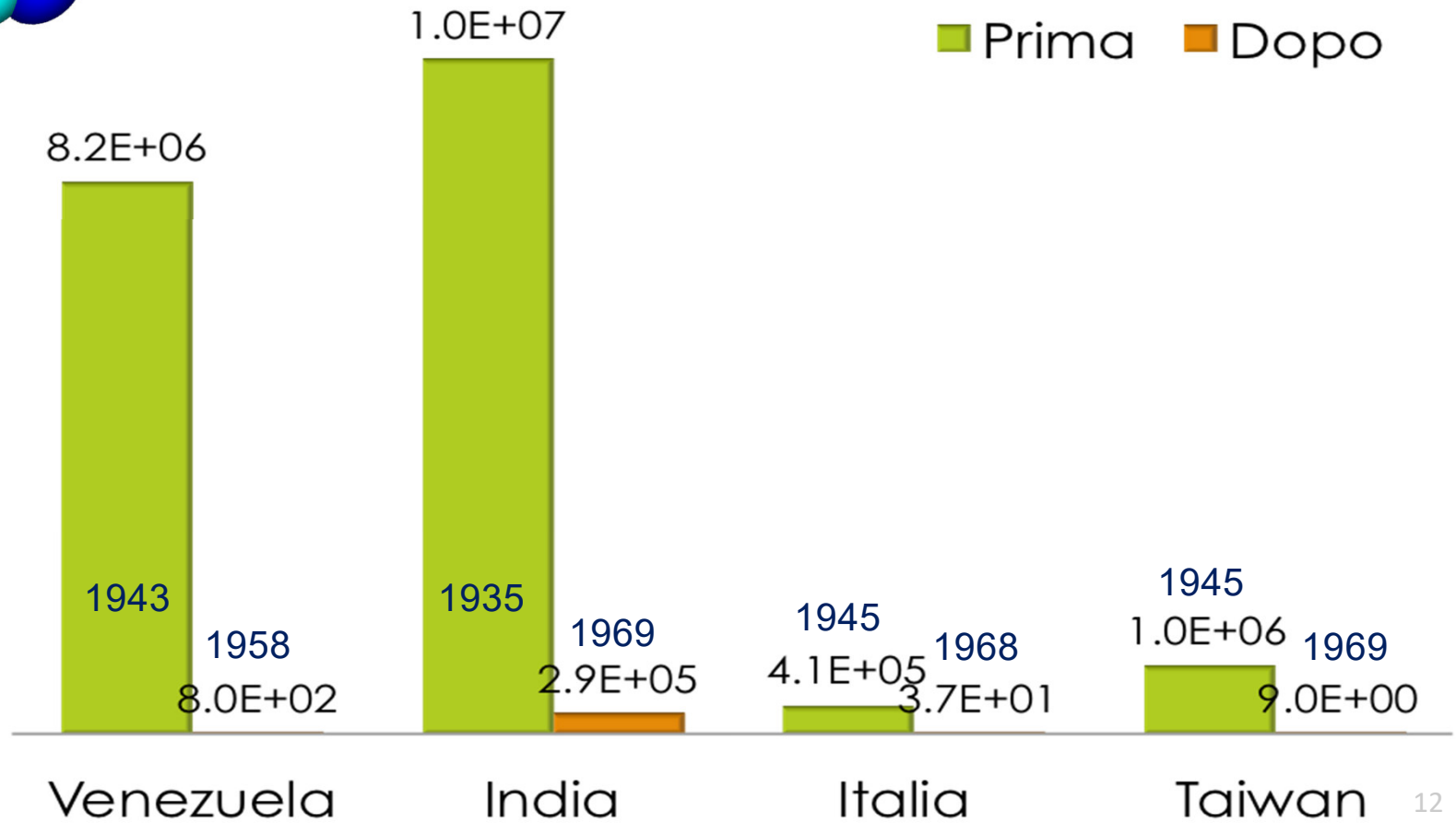


• Nel 1966 i PCBs sono scoperti come contaminanti nei pesci del Mar Baltico₁

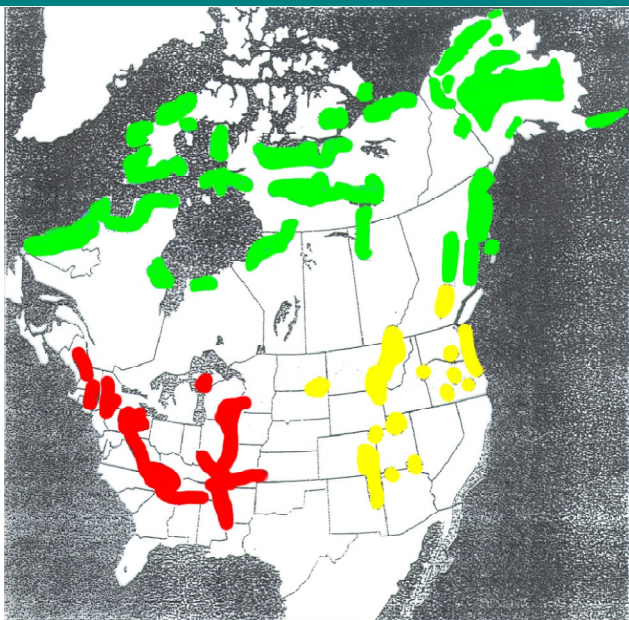
Efficacia del DDT nel controllo della malaria



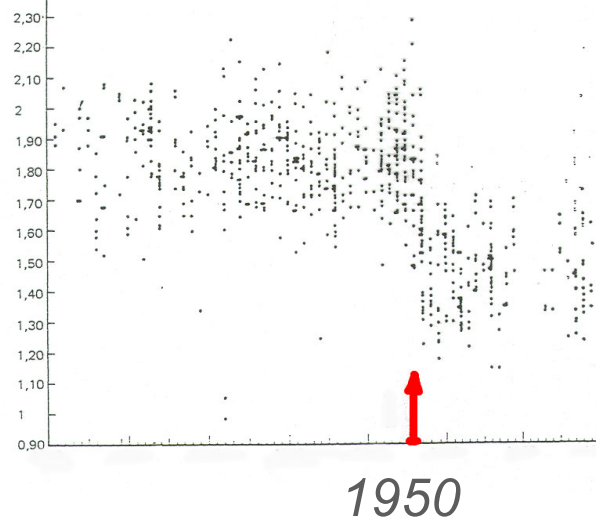
Casi malaria/anno



Il caso del DDT: la primavera silenziosa di Rachel Carson



Declino del falco pellegrino in America del Nord



Il falco pellegrino rappresenta una buona specie di studio perché:

- è all'apice della rete trofica, utilizza gli stessi nidi ogni anno
- Specie ampiamente diffusa
- Popolazione stabile

Dimensioni del guscio delle uova:

(1900-1946) 3,8 g

Prima dell'uso del DDT

(1950-1967) 3,1 g

Dopo l'uso del DDT

-18%

"Over increasingly large areas of the United States spring now comes unheralded by the return of birds, and the early mornings are strangely silent where once they were filled with the beauty of bird song."

Rachael Carson, 1962, Silent Spring



Impatto della primavera silenziosa di Rachel Carson

Il volume ha avuto **impatti sociali importanti**:

- ✓ Richiesta di metodi meno pericolosi per il pest control
- ✓ Cambiamento di attitudine verso l'ambiente
- ✓ Abbandono del concetto di "conquista" della natura e sviluppo dell'approccio di "relazione"
- ✓ Attacco delle industrie produttrici di prodotti chimici al libro che presto diventa un best seller

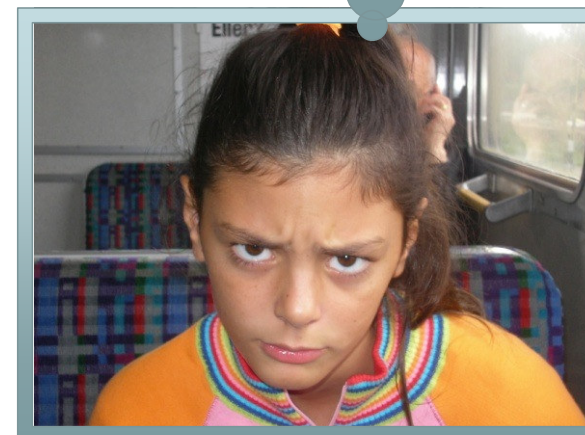
Emerge chiaramente che:

- ✓ Una tecnologia senza rischi apparenti può mostrare effetti sull'ambiente a lungo termine
- ✓ Le azioni umane possono avere grandi effetti sullo stato di salute del pianeta

Si ha la necessità di comprendere:

- I livelli ambientali di pesticidi
- I livelli nei tessuti delle varie specie
- Il loro meccanismo di azione... perché sono in grado di interferire con la riproduzione

...Maybe
DDT is not
so good
for me...



Analisi retrospettiva sul caso del DDT ... "col senno di poi"...

Quali sono gli aspetti critici che hanno determinato il rischio associato all'uso della molecola:

- ❖ Elevata persistenza ambientale (suolo/sedimento)
- ❖ Bioaccumulo e biomagnificazione
- ❖ L'assenza di tossicità per l'uomo non garantisce la sicurezza per altre specie (es. uccelli)
- ❖ L'esposizione su lungo periodo determina lo sviluppo di resistenza negli insetti

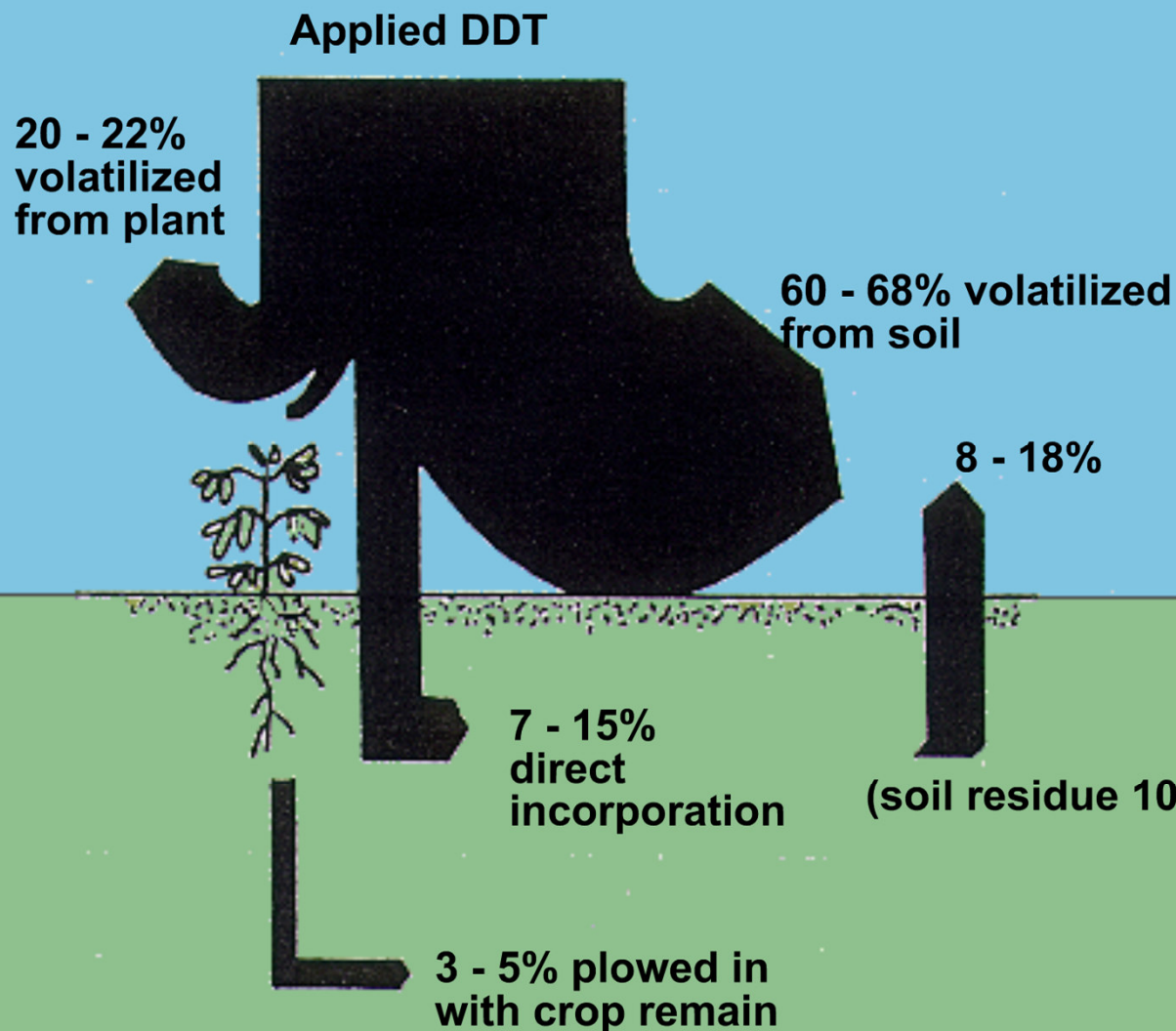
Bene ma ... non benissimo



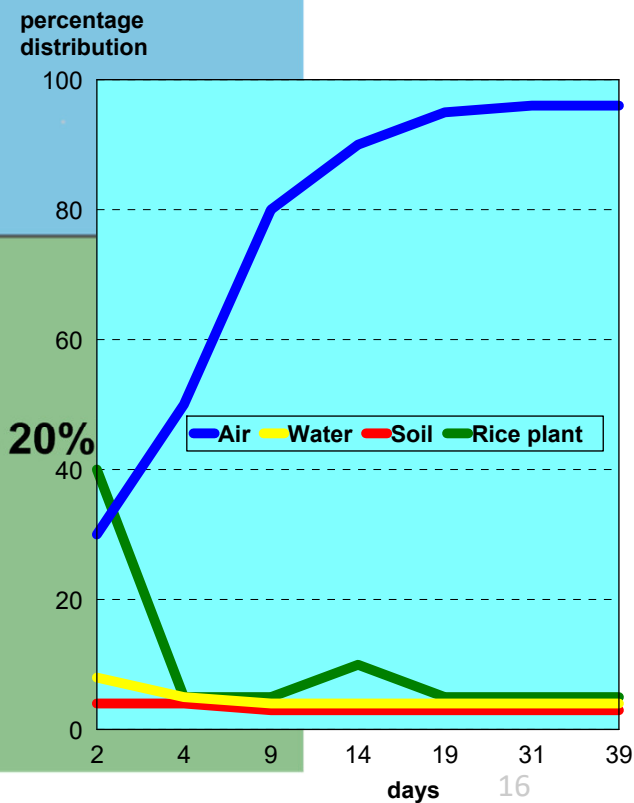
L'uso del DDT è stato bandito in molti paesi a partire dal 1972.

Ancora in uso nei paesi tropicali affetti da malaria.

Rappresentazione schematica del destino del DDT dopo l'applicazione alle colture (Perfect, 1980)



ENVIRONMENTAL FATE OF HCH IN AN EXPERIMENTAL PADDY FIELD



Fattori che interferiscono con il destino ambientale

Una volta immessi in ambiente, i contaminanti tendono a diffondere dal sito di emissione iniziale verso il comparto di accumulo.

*L'esplicarsi dell'effetto tossico di una sostanza chimica potenzialmente pericolosa è funzione di diversi fattori che dipendono: -dalle **caratteristiche intrinseche** delle sostanze;*

-dalle caratteristiche del sistema esposto sia a livello di individuo che a livello superiore di organizzazione (comunità, ecosistema);

-dalle modalità di esposizione.

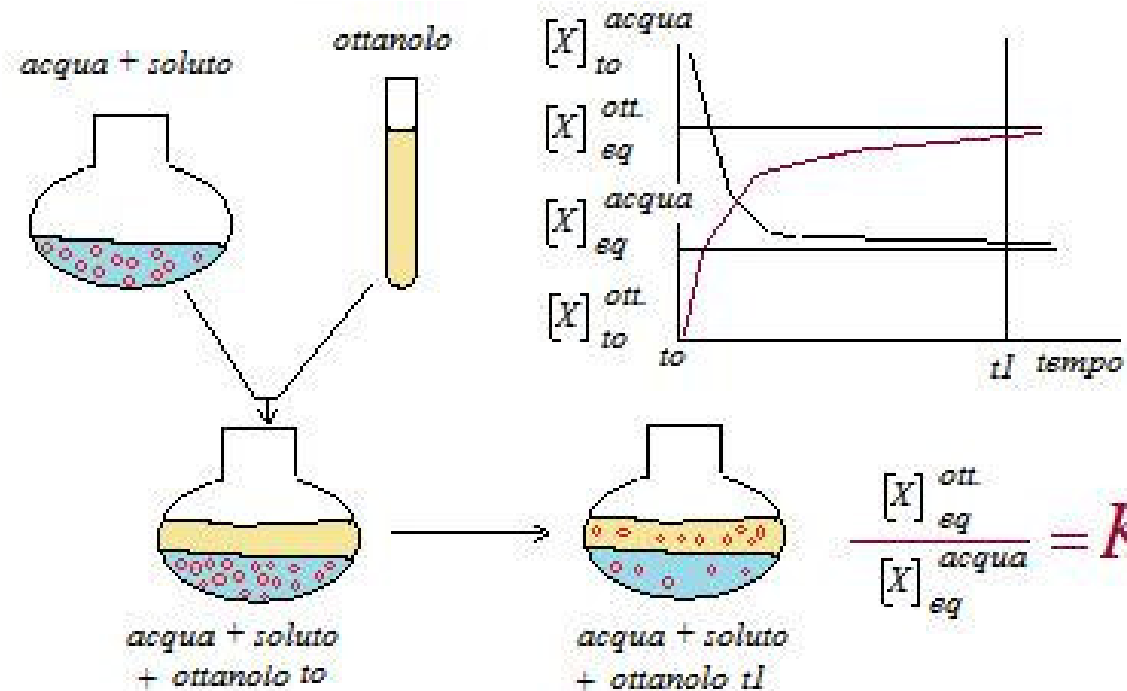
Caratteristiche intrinseche delle molecole in grado di interferire con il loro destino ambientale:

	→	Peso della sostanza / moli (g/mol)
-peso molecolare	→	Massa / Volume (m/V, g/cm ³)
-densità	→	{ Proprietà intensiva delle sostanze pure solide (T, ° C)
-punto di fusione	→	
	→	{ Proprietà intensiva delle sostanze pure liquide (T, ° C)
-punto di ebollizione	→	
	→	{ Tendenza delle molecole a passare allo stato gassoso $P = S_A (RT)$ dove S_A = solubilità in aria, $R = 8,314 \text{ Pa m}^3 / (\text{mol K})$, T = temperatura assoluta (°K) Massa espressa in g che una data temperatura si scioglie in 100 g di acqua formando una soluzione satura
-tensione di vapore (P)	→	
	↗	{ Tendenza delle molecole a solubilizzare e diffondere nei lipidi
-solubilità in acqua (Sw)	↗	
-lipofilicità		

Meccanismo di distribuzione in ambiente: coefficienti di ripartizione

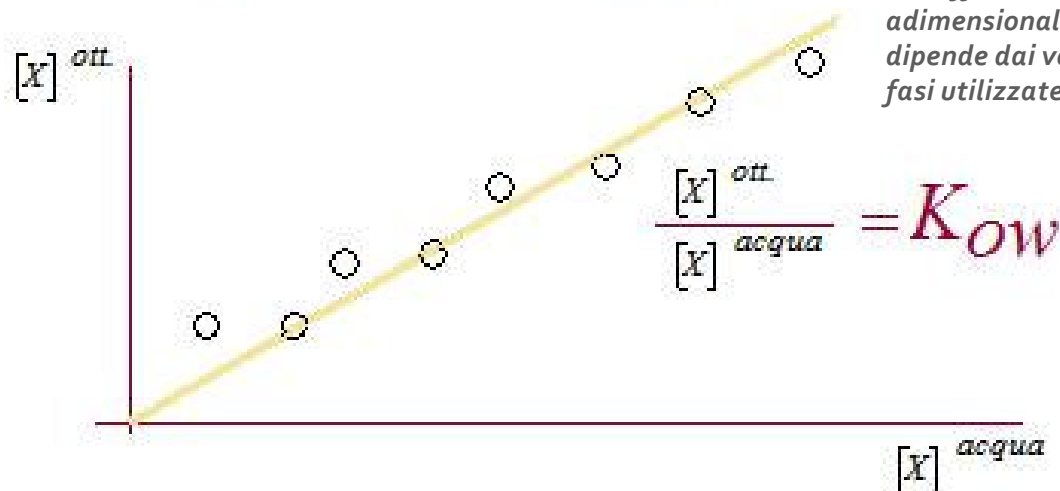
Le molecole introdotte in ambiente tenderanno a muoversi dal punto di immissione verso il comparto di accumulo in relazione alla loro affinità con le matrici ambientali determinata dalle proprietà chimico-fisiche delle molecole disperse.

Uno dei maggiori determinati il destino ambientale è il coefficiente di ripartizione



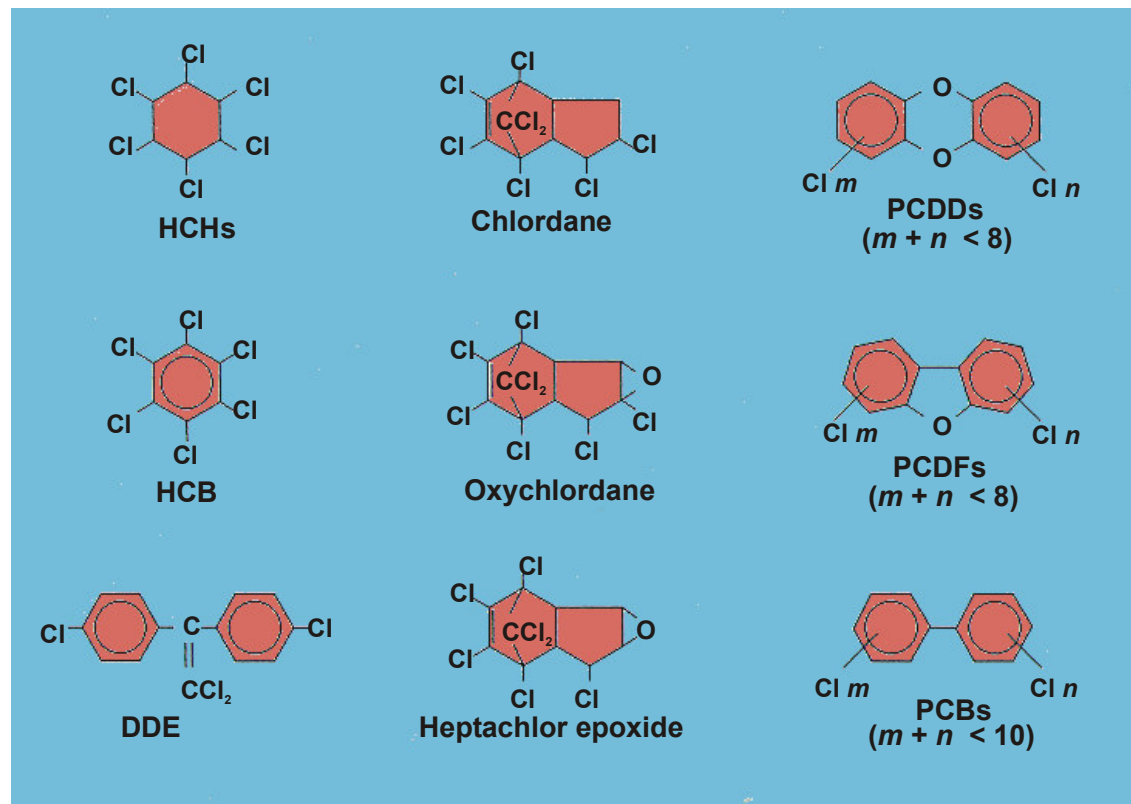
$$\frac{[X]_{ott. eq}}{[X]_{acqua eq}} = K_{ow}$$

Il coefficiente di ripartizione è adimensionale e costante e non dipende dai volumi relativi delle fasi utilizzate

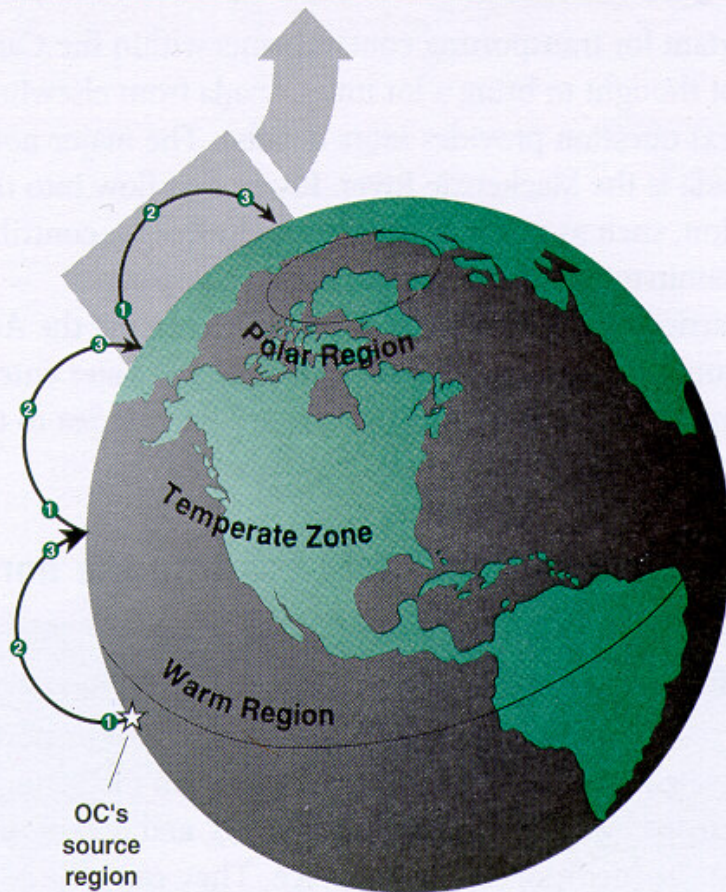
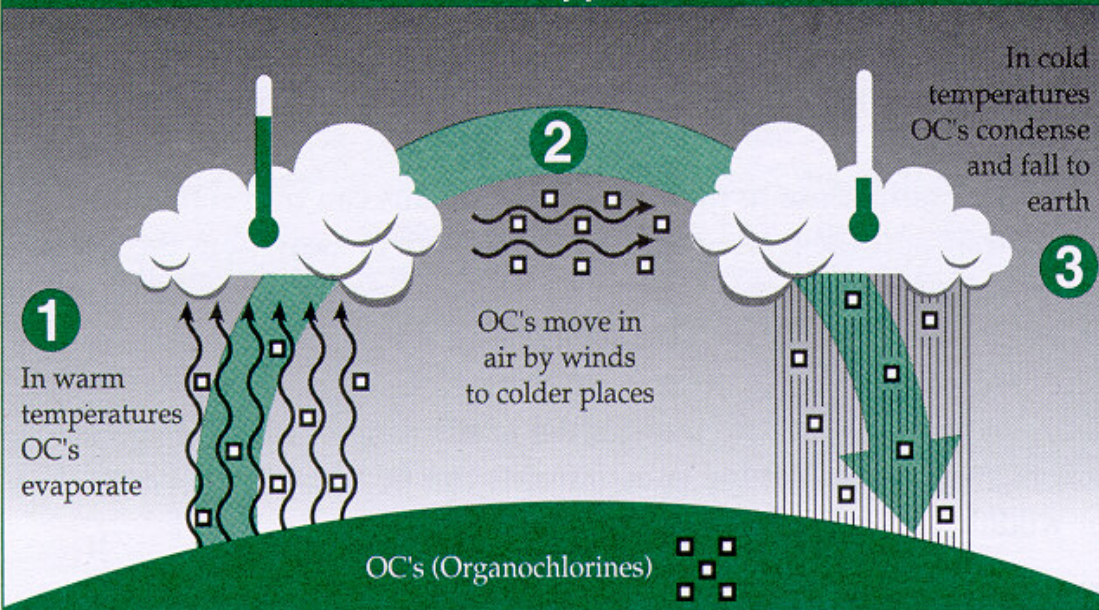


La scoperta di una categoria di sostanze con comportamento simile: i contaminanti organici persistenti (POPs)

- *Persistenza*
- *Resistenza alla degradazione*
- *Semi-volatilità*
- *Solubilità nei lipidi*
- *Bassa solubilità in acqua*
- *Bioaccumulabile*



The Grasshopper Effect



Dal sito di diffusione agli ecosistemi remoti: la distillazione frazionata globale, the grasshopper effect

Coefficiente di ripartizione aerosol/aria (K_{xA})

In aria alcune sostanze si associano al particolato mentre altre preferiscono la fase di vapore.

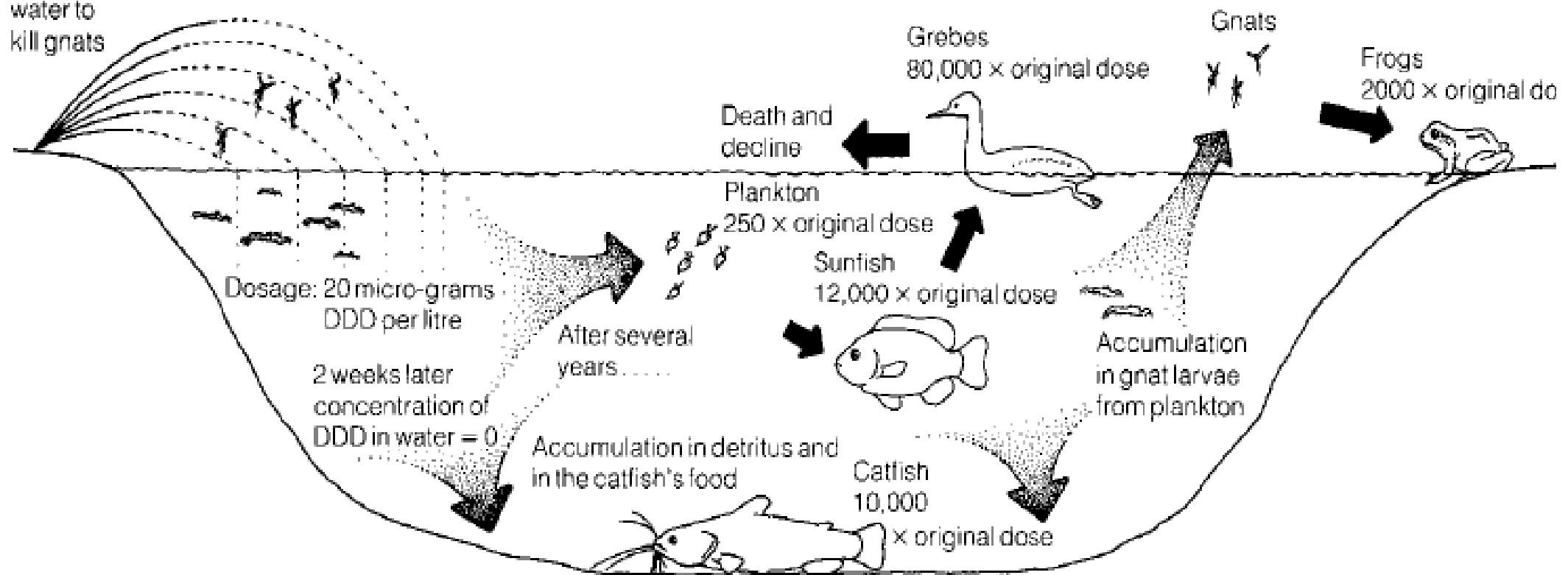
In aria sono presenti particelle sospese di diversa origine e dimensione. Tutte sono caratterizzate da elevata superficie specifica (superficie per unità di volume) alla quale corrisponde una buona capacità adsorbente.

Molti contaminanti si trovano in forma di vapore in atmosfera ma si associano al particolato sospeso in troposfera per via delle basse temperature per poi tornare in forma di vapore in prossimità del suolo.

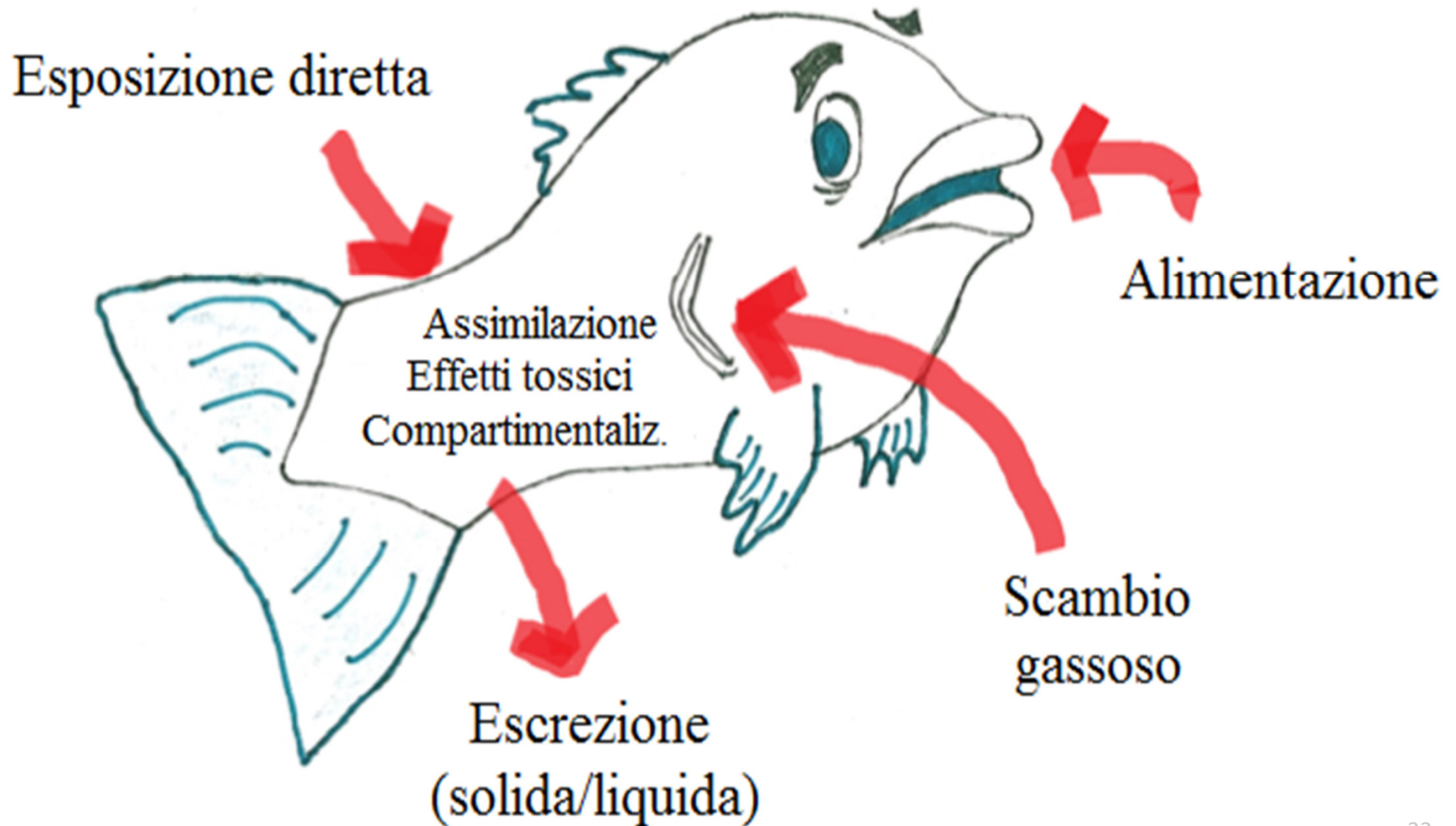
$$K_{xA} = (6 \times 10^6) / P_L$$

Distribuzione del DDT lungo la rete trofica acquatica

1949, 1954, 1957
DDD sprayed on
water to
kill gnats



Dall'ambiente al biota: vie di esposizione



Bioconcentrazione e sua stima mediante BCF

$$BCF_{f/w} = LK_{ow}$$

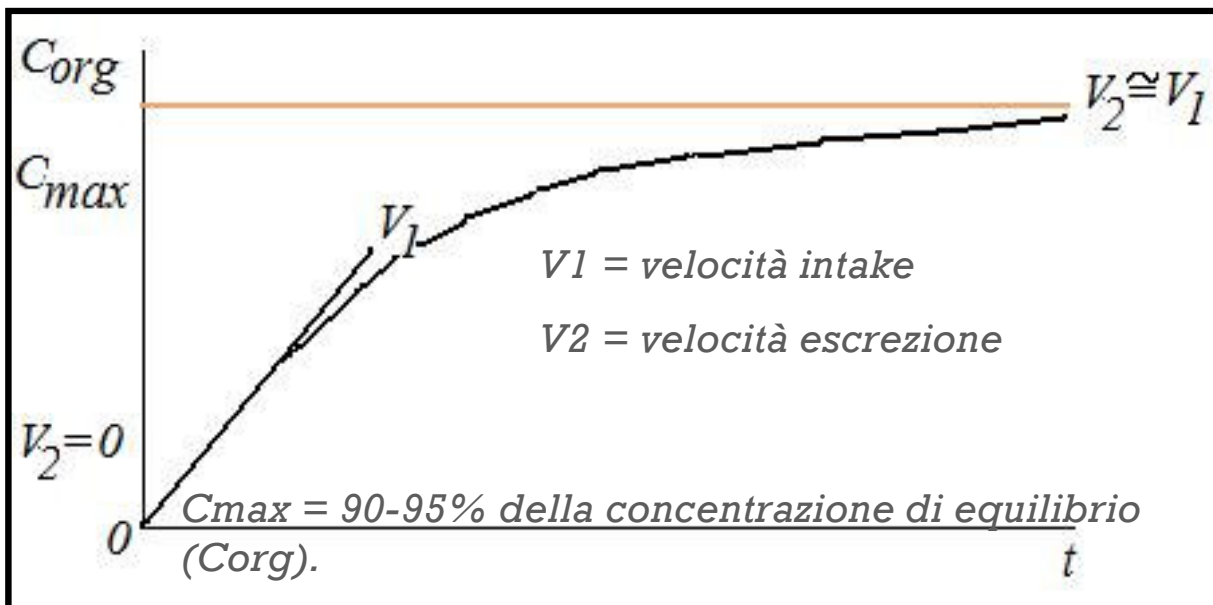
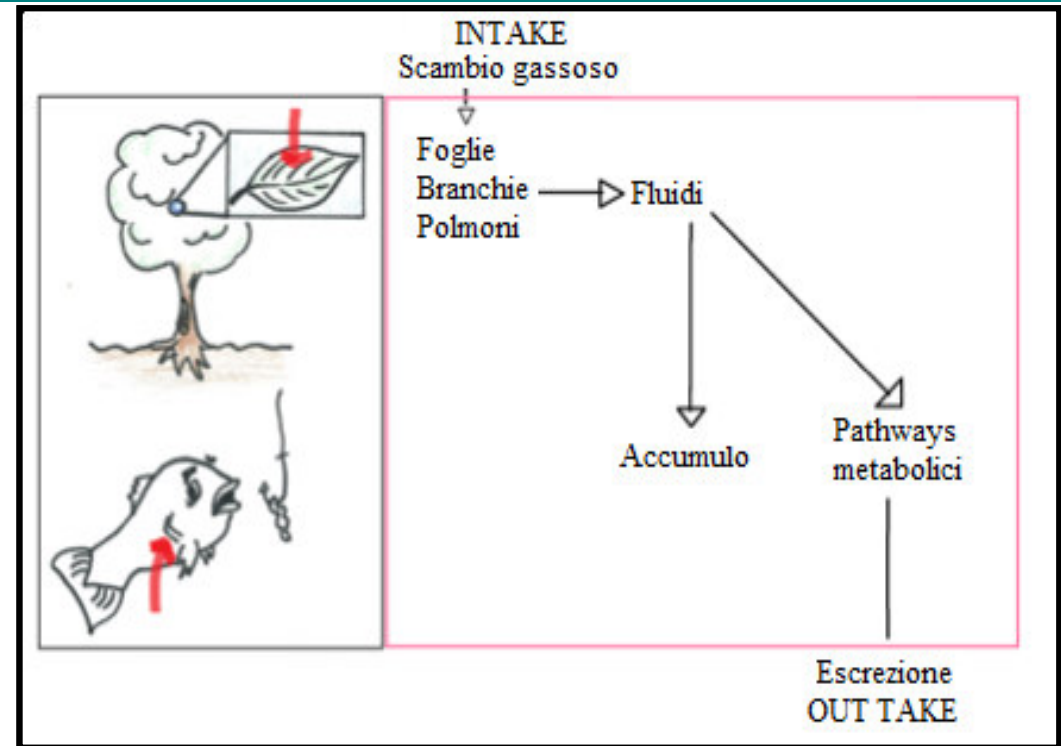
$BCF_{f/w}$ = Bioconcentr.
pesce/acqua

L = Frazione lipidica pesce

$$BCF_{l/a} = LK_{ow}/K_{AW} = LK_{OA}$$

$BCF_{l/a}$ = Bioconcentr. foglia/aria

L = Frazione lipidica foglia



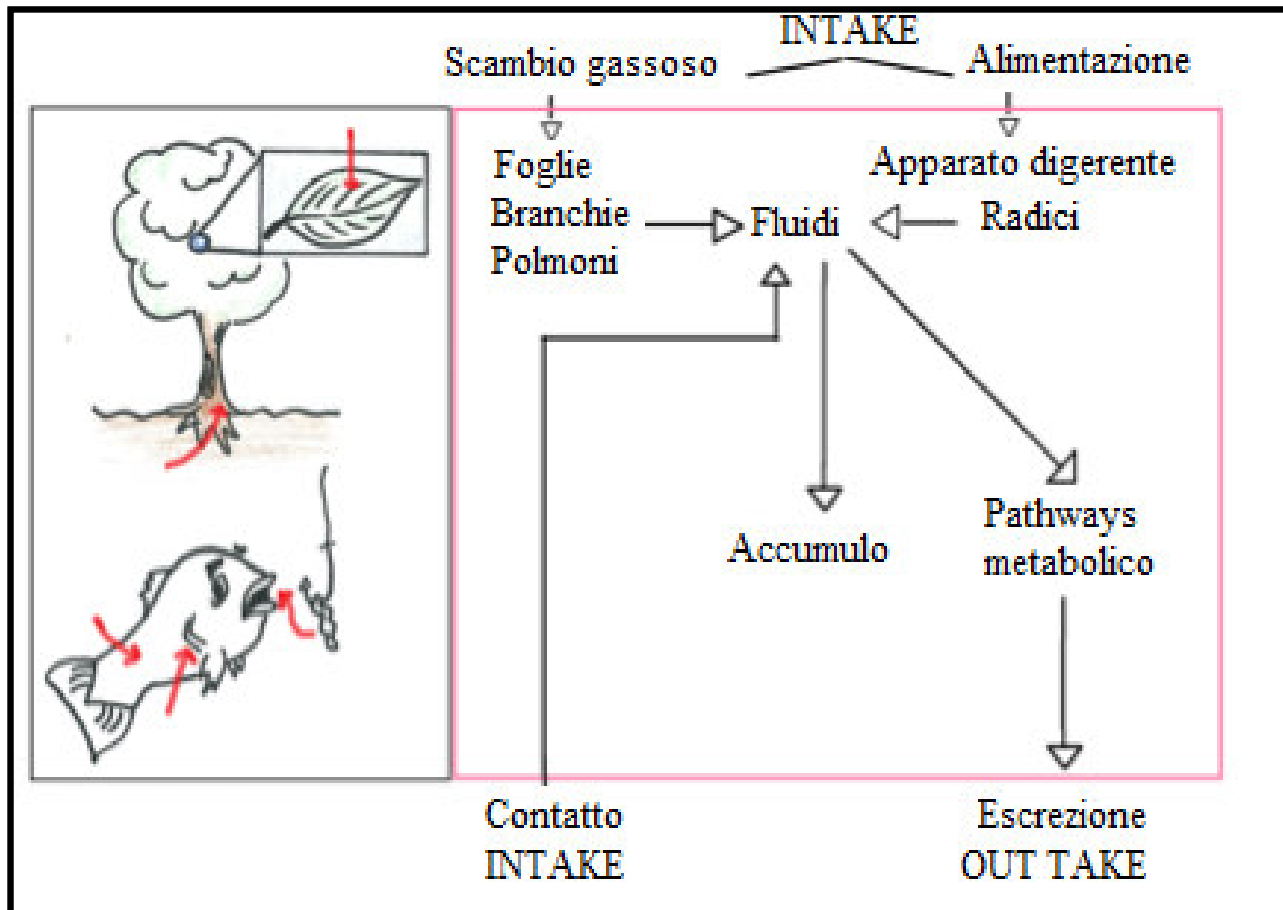
Inizialmente $V1$ non è bilanciata dall'escrezione e i livelli aumentano linearmente, nella seconda parte della curva, $V2$ aumenta fino a raggiungere un equilibrio dinamico.

$$BCF = C_{max}/C_A$$

BCF = Fattore di bioconcentrazione

C_A = Concentrazione ambientale (aria o acqua)

Bioaccumulo

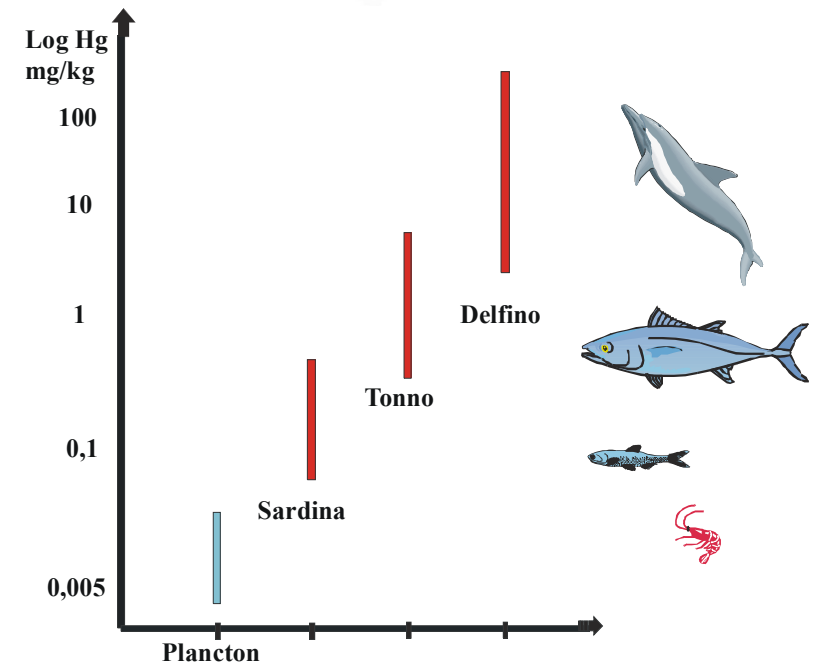
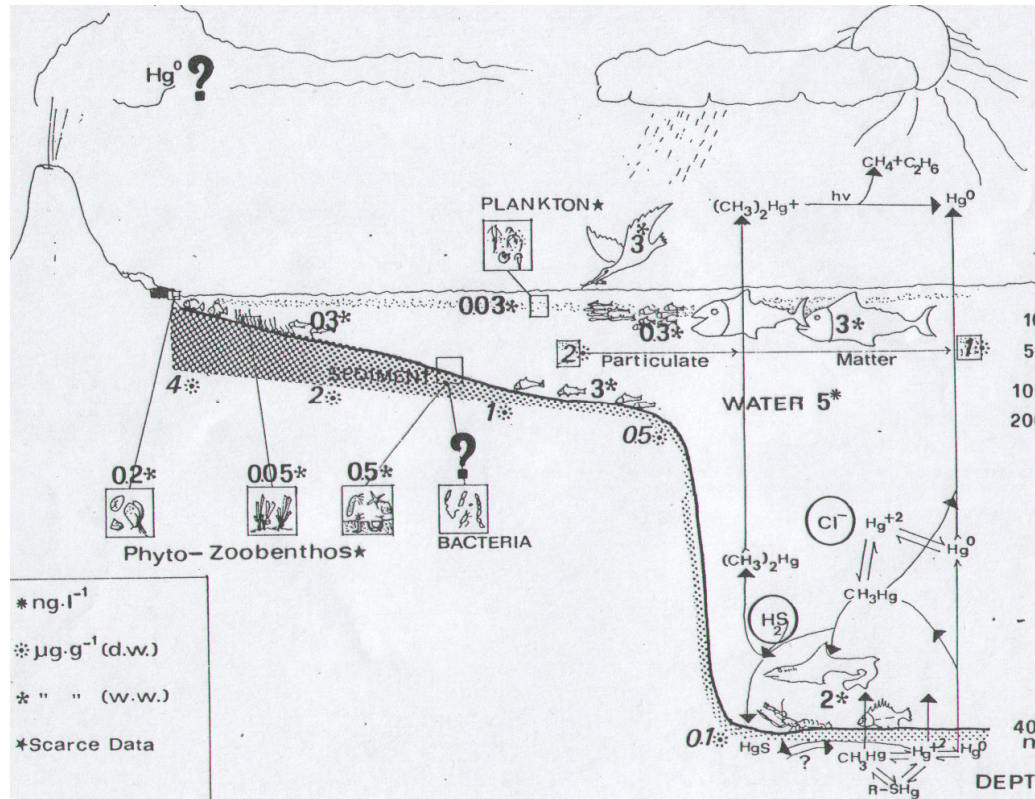
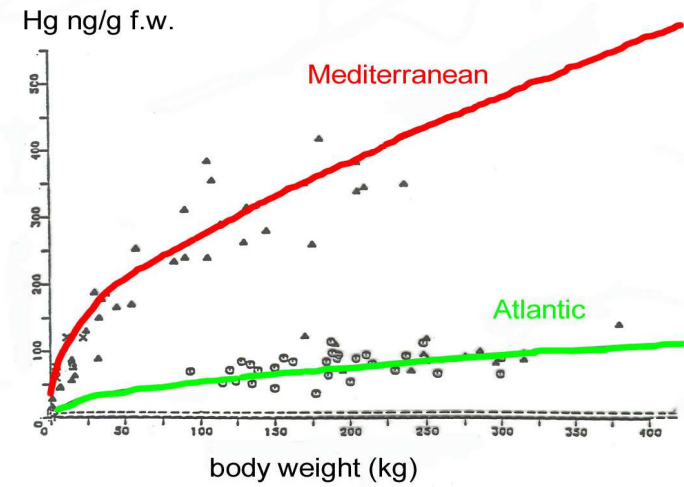


Incremento nelle specie dovuto a tutte le possibili rotte (respirazione, alimentazione, contatto diretto).

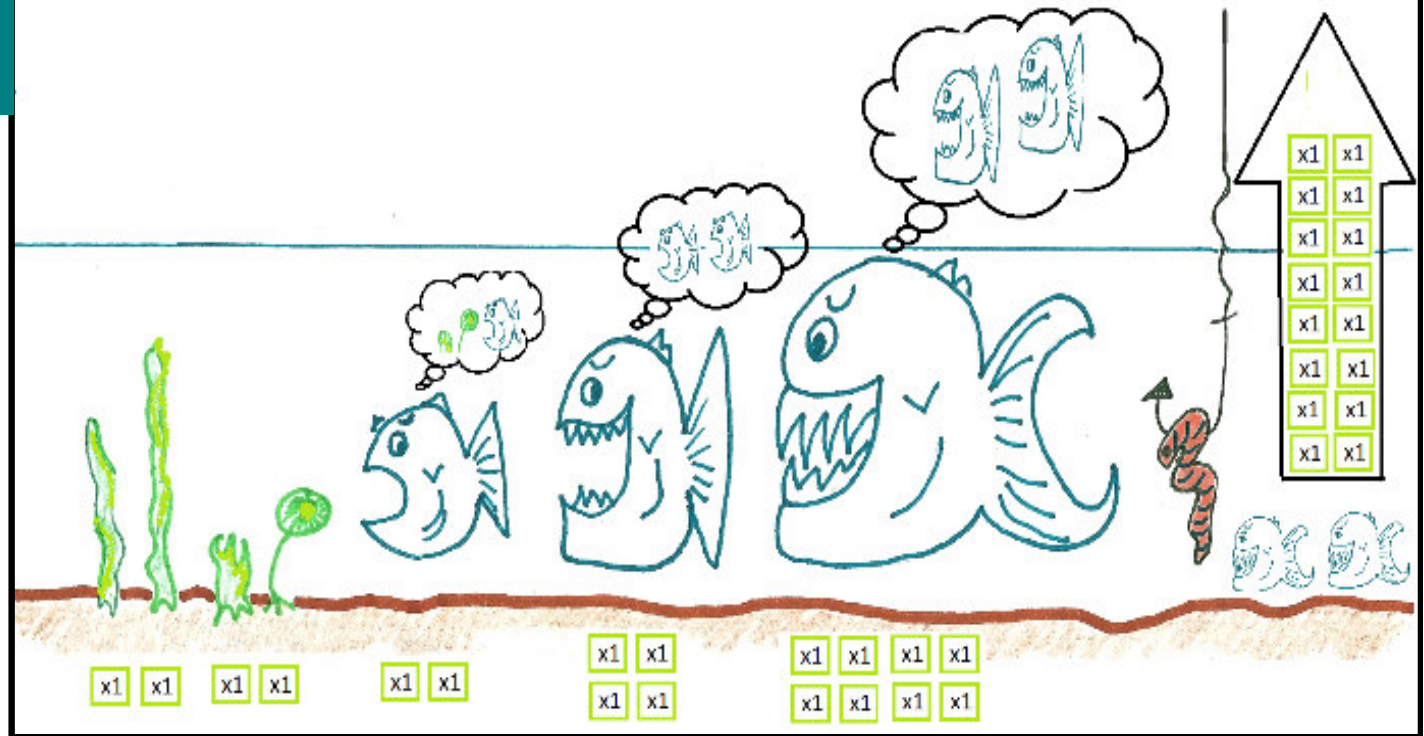
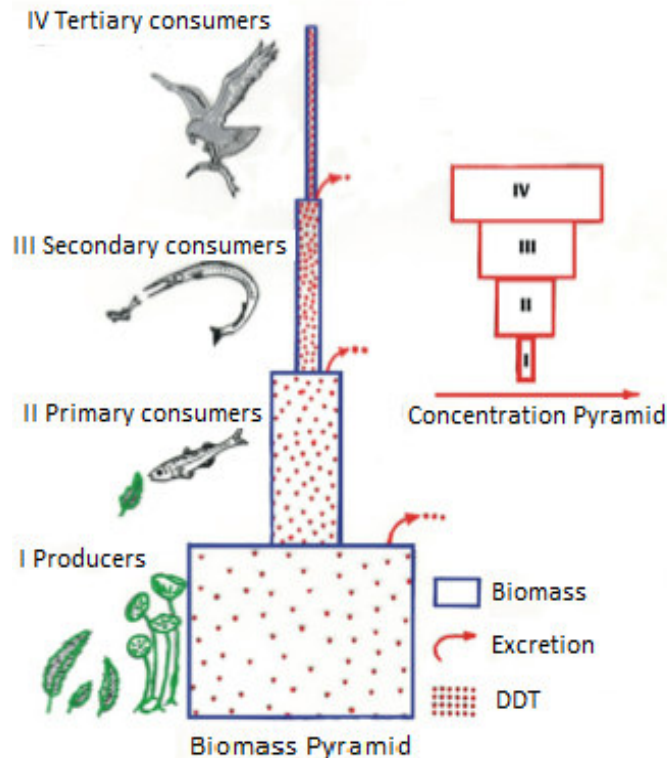
*I tonni del Mediterraneo mostrano **livelli di Hg** più alti di quelli dell'Atlantico.*

Questo fatto è dovuto all'anomalia geologica del Mediterraneo caratterizzato da livelli ambientali di Hg maggiori rispetto a quelli dell'Atlantico.

Concentrations of total Hg in tuna fish from Atlantic and Mediterranean



Biomagnificazione

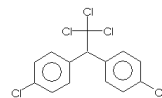


Incremento delle concentrazioni lungo la rete trofica

Questo fenomeno è particolarmente accentuato nei sistemi acquatici per la maggiore complessità delle reti trofiche.

Inoltre nelle piante terrestri, l'accumulo di contaminanti nelle cere riduce significativamente la loro biodisponibilità per gli erbivori.

DDT lungo la rete trofica

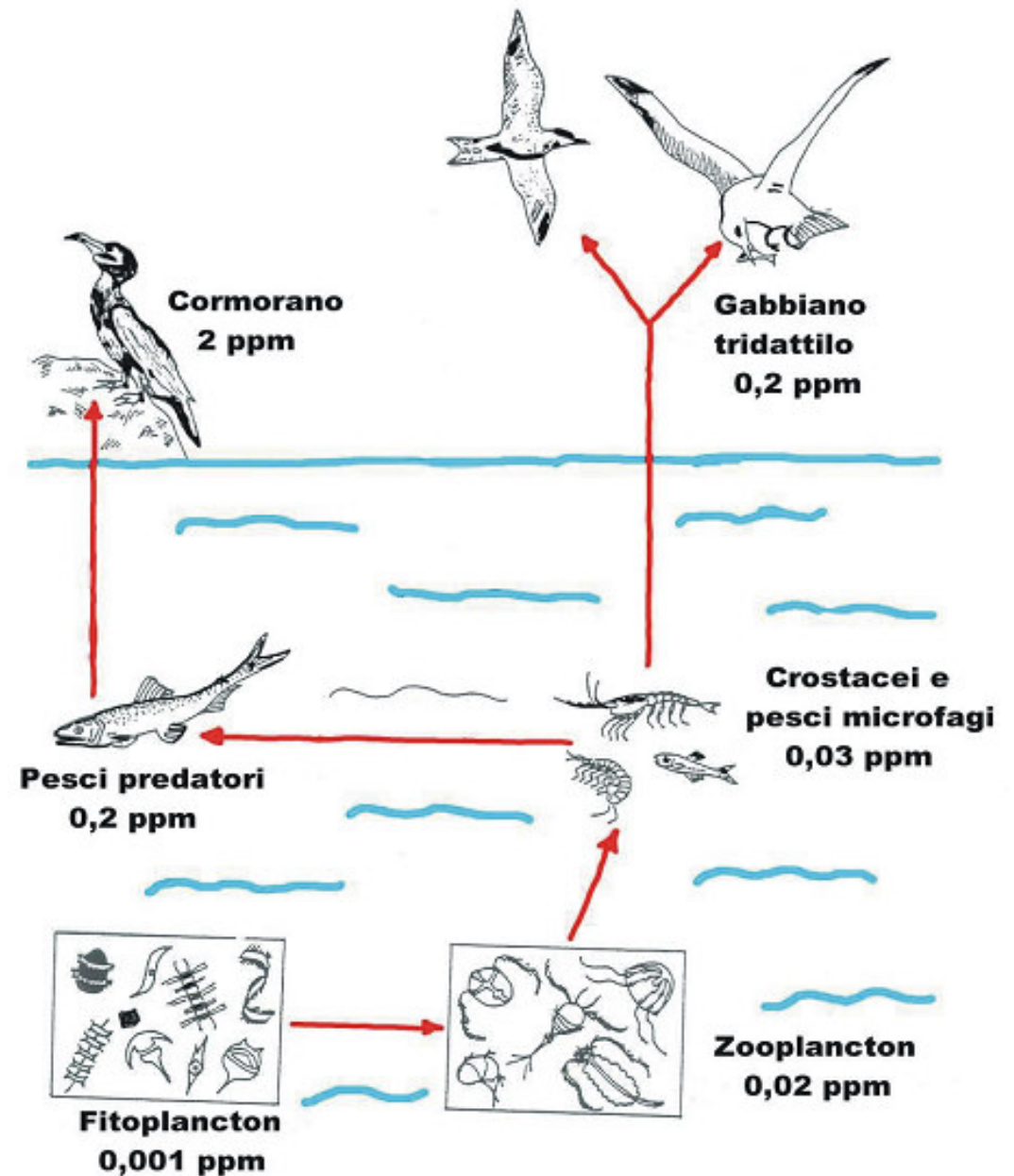


1,1,1-tricloro-2,2-bis(4clorofenil)etano

Biomagnificazione: Trophic Transfer Coefficient

Suedell e coll. (1994) hanno introdotto il TTC (Trophic Transfer Coefficient, coefficiente di trasferimento trofico) definendolo come il rapporto tra la concentrazione di un contaminante nel tessuto del consumatore e quello nell'alimento (preda).

Pertanto con un TTC minore o uguale all'unità, non si ha biomagnificazione, che invece avviene con $TTC > 1$.



**BIOMAGNIFICAZIONE DI UN PESTICIDA
(DIELDRINA) NELLA CATENA ALIMENTARE**

Mercurio e PCBs nel Tonno: un caso di studio

Presenza e livelli di mercurio e PCBs in 23 tonni provenienti da Porto Scuso e Villa Putzu (Sardegna)

Scopo del lavoro è stato quello di valutare il rischio legato al consumo umano

Journal of Environmental Protection, 2014, 5, 106-113
Published Online February 2014 (<http://www.scirp.org/journal/jep>)
<http://dx.doi.org/10.4236/jep.2014.52014>



Levels of Mercury and Polychlorobiphenyls in Bluefin Tuna from the Western Mediterranean Sea: A Food Safety Issue?

Monia Renzi¹, Alessandro Cau², Nicola Bianchi³, Silvano E. Focardi³

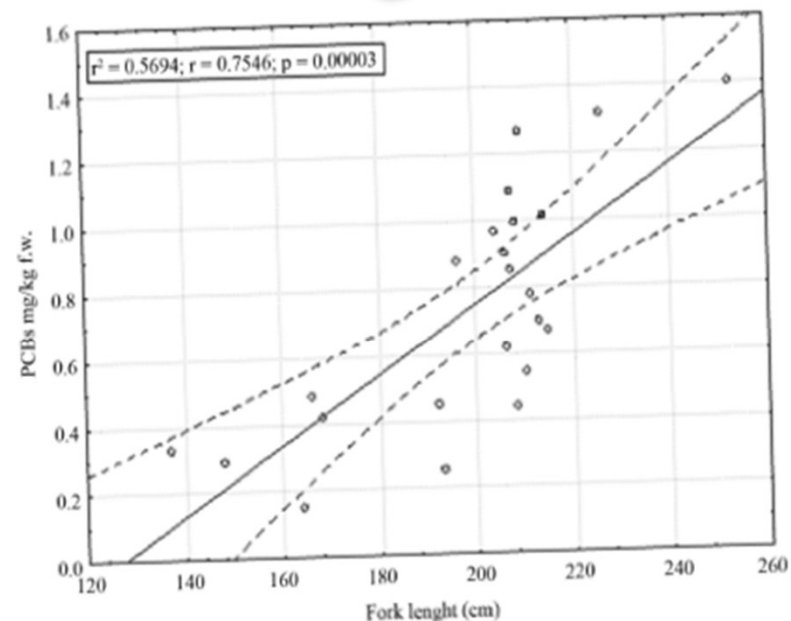
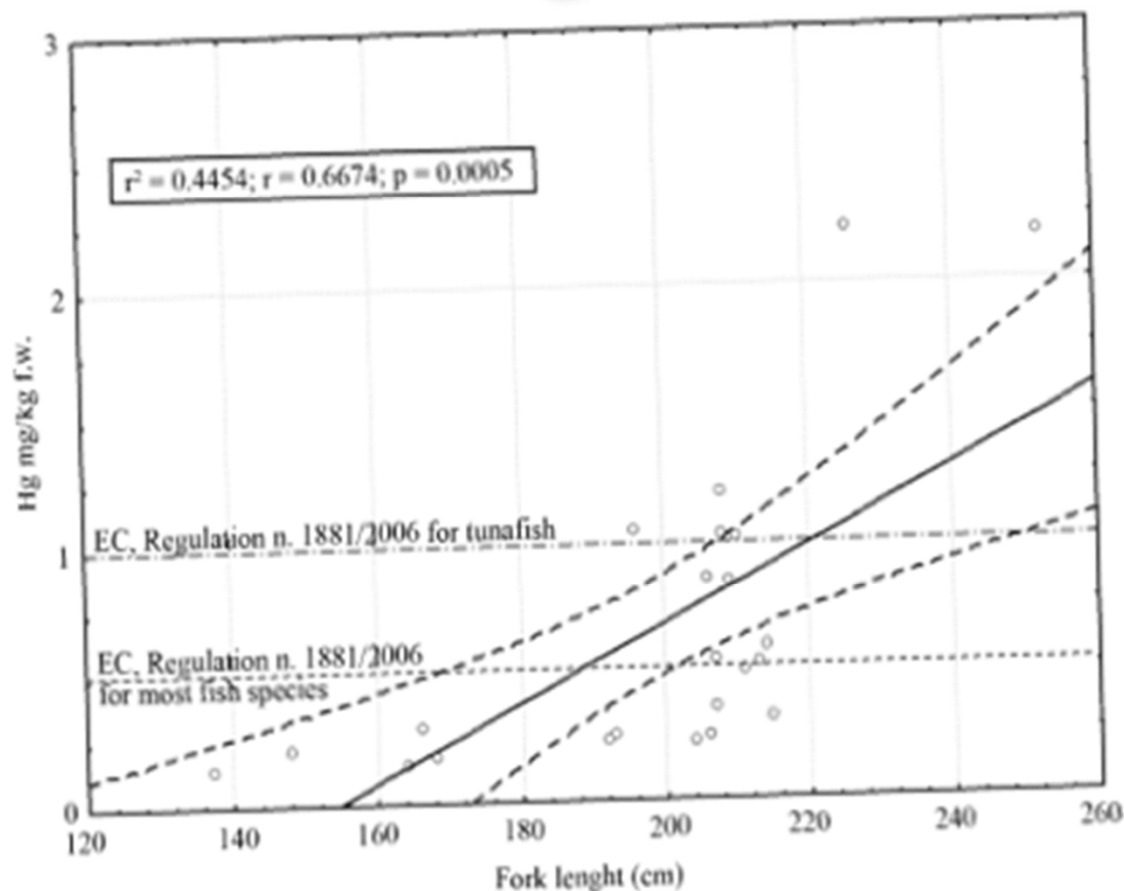
¹Department of Biological and Environmental Sciences and Technologies, University of the Salento, Lecce, Italy; ²Department of Life and Environmental Sciences, University of Cagliari, Cagliari, Italy; ³Department of Physical, Health and Environmental Sciences, University of Siena, Siena, Italy.
Email: monia.renzi@unisalento.it



Levels of Mercury and Polychlorobiphenyls in Bluefin Tuna from the Western Mediterranean Sea: A Food Safety Issue?

Monia Renzi¹, Alessandro Cau², Nicola Bianchi³, Silvano E. Focardi³

¹Department of Biological and Environmental Sciences and Technologies, University of the Salento, Lecce, Italy; ²Department of Life and Environmental Sciences, University of Cagliari, Cagliari, Italy; ³Department of Physical, Health and Environmental Sciences, University of Siena, Siena, Italy.
Email: monia.renzi@unisalento.it



Riscontrato incremento dei livelli di contaminazione con PCBs la taglia.

Media 0,732 mg/kg f.w.

Range 0,155 – 1,403 mg/kg f.w.;

Mercurio

Media 0,660 mg/kg f.w.

Range 0,140 – 2,211 mg/kg f.w.

Il 26% dei campioni contiene più di 1 mg/kg f.w., livello massimo previsto dalla legge (EC, Regulation n. 1881/2006).

Published online 18 September 2003 | Nature | doi:10.1038/news030915-7

News

Salmon dump pollutants on lake bed

Decaying fish dump PCBs in Alaska's lakes.

Michael Hopkin



Dead fish are fodder for insects at the bottom of the food chain.

© GettyImages

Salmon travelling to Alaska's lakes to spawn are carrying large doses of industrial pollutants with them, a study has shown¹.

Environmentalists fear that the accumulation of these compounds, called polychlorinated biphenyls (PCBs), could have harmful consequences for the region's top carnivores: bears, eagles - and humans.

Each summer, millions of sockeye salmon (*Oncorhynchus nerka*) make the 1,000-km trip from the North Pacific back to the lakes where they were born. After spawning there, they die, and their carcasses decompose in the lakes' sediment.

The fish arrive loaded with PCBs from their oceanic feeding grounds, report Jules Blais of the University of Ottawa, Canada, and his colleagues. In the sediment of lakes with the most returning salmon, such as Frazer Lake on Kodiak Island in southern Alaska, PCB concentrations can be seven times those in lakes that receive

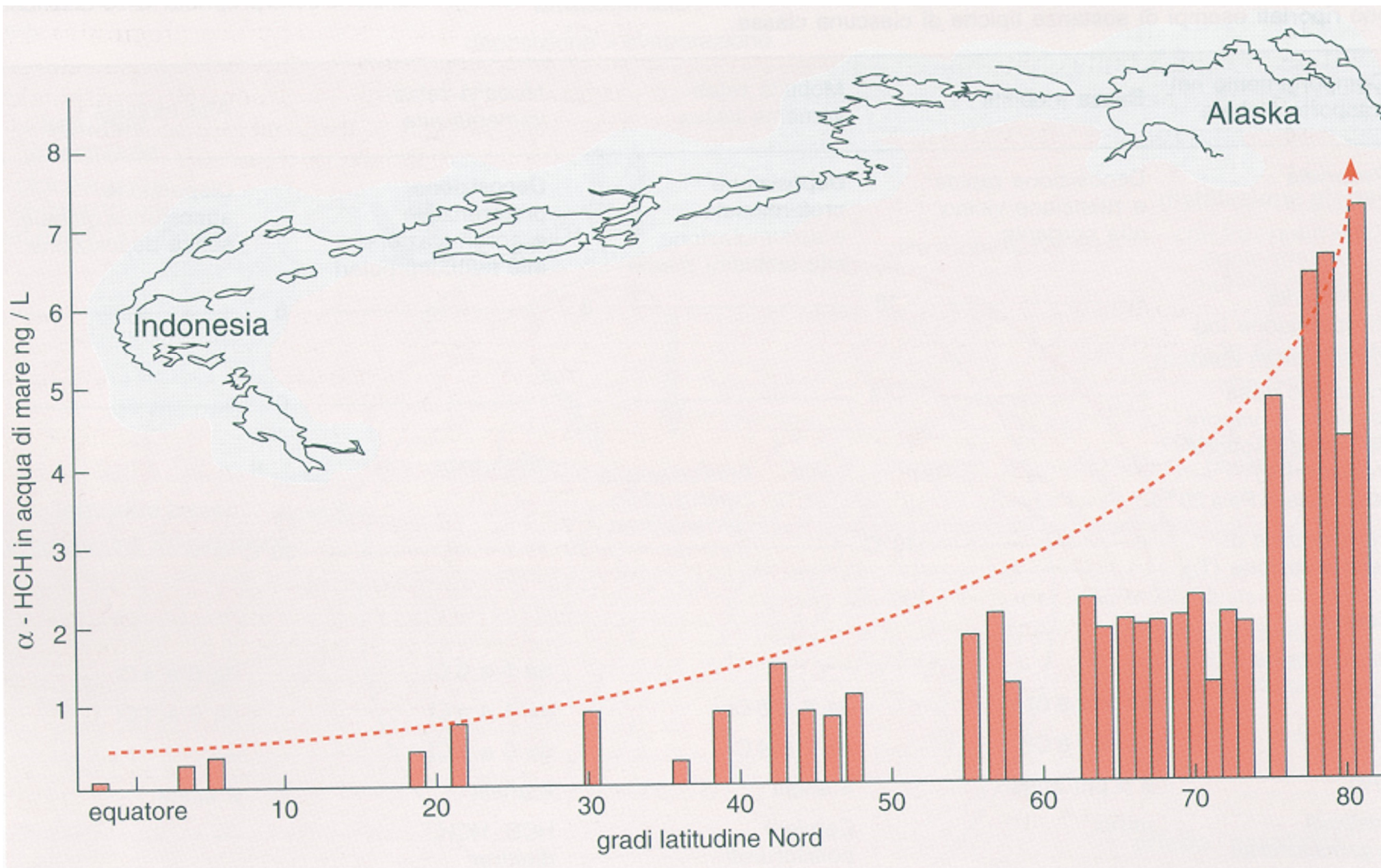
no fish.

The results are akin to having a waste incinerator in Alaska's wilderness - pollution levels are as high as those in Lake Superior, close to the heavily populated northeastern United States. "This is a remote, pristine environment, but with PCB deposition comparable to an industrial site," says Blais.

Salmon cart chemicals - good and bad - upstream, agrees ecologist David Schindler of the University of Alberta, Canada. Dying fish, for example, furnish the lakes with vital nutrients. "If they can transport nutrients, they can also transport things that are not quite so beneficial," Schindler says.

Oltre l'effetto cavalletta

Da un ecosistema all'altro seguendo i flussi migratori di massa: il caso di studio dei salmoni



**ANDAMENTO DELLE CONCENTRAZIONI DI LINDANO
NELLE ACQUE DEL PACIFICO IN FUNZIONE DELLA LATITUDINE**

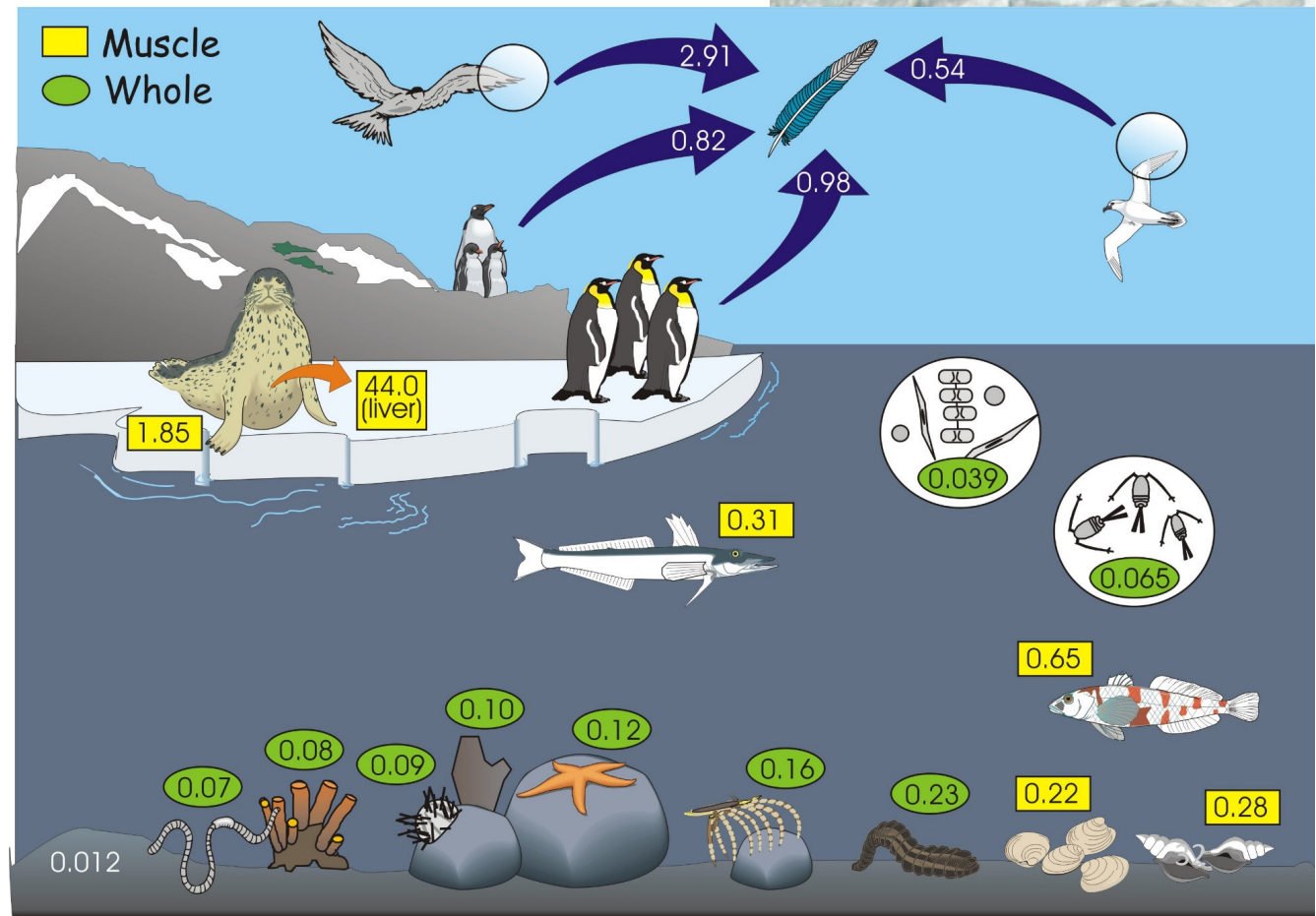
Contaminazione in aree remote



Fattori ulteriori che contribuiscono all'accumulo dei POPs nelle aree polari

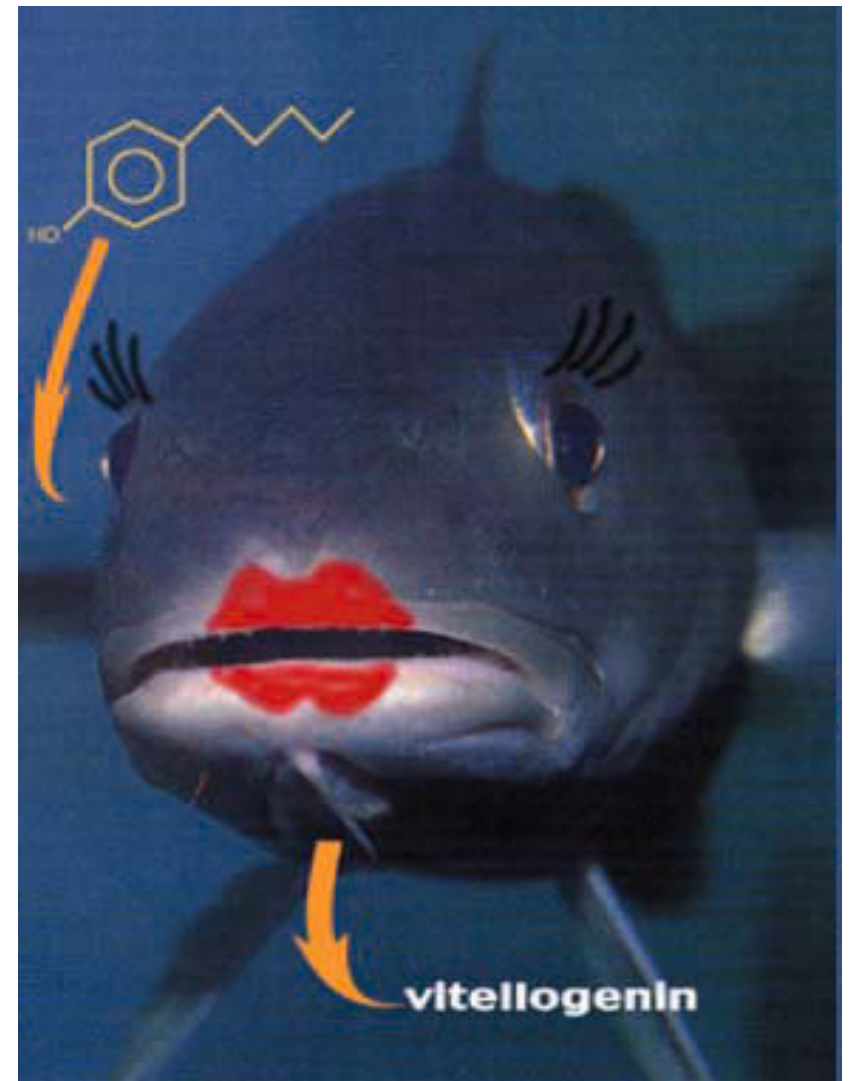


- Temperatura
- Diminuzione del tasso di degradazione
- Bassa produttività degli ecosistemi acquatici
- Rete trofica
- Presenza di gelo e neve



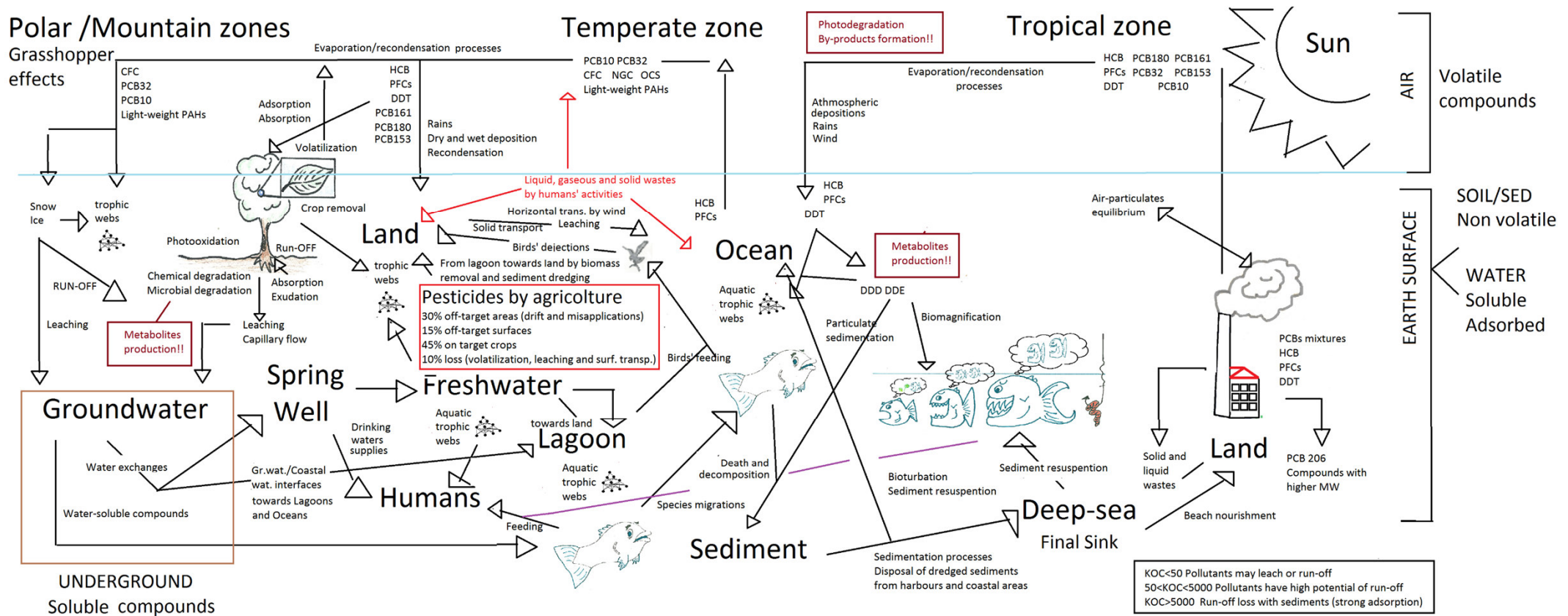
Dal DDT alla scoperta degli endocrine disruptors

I contaminanti organici persistenti sono stati definiti come «endocrine disruptor()», ovvero modulatori del sistema endocrino in grado di alterarne la funzionalità in molti organismi, uomo compreso.*

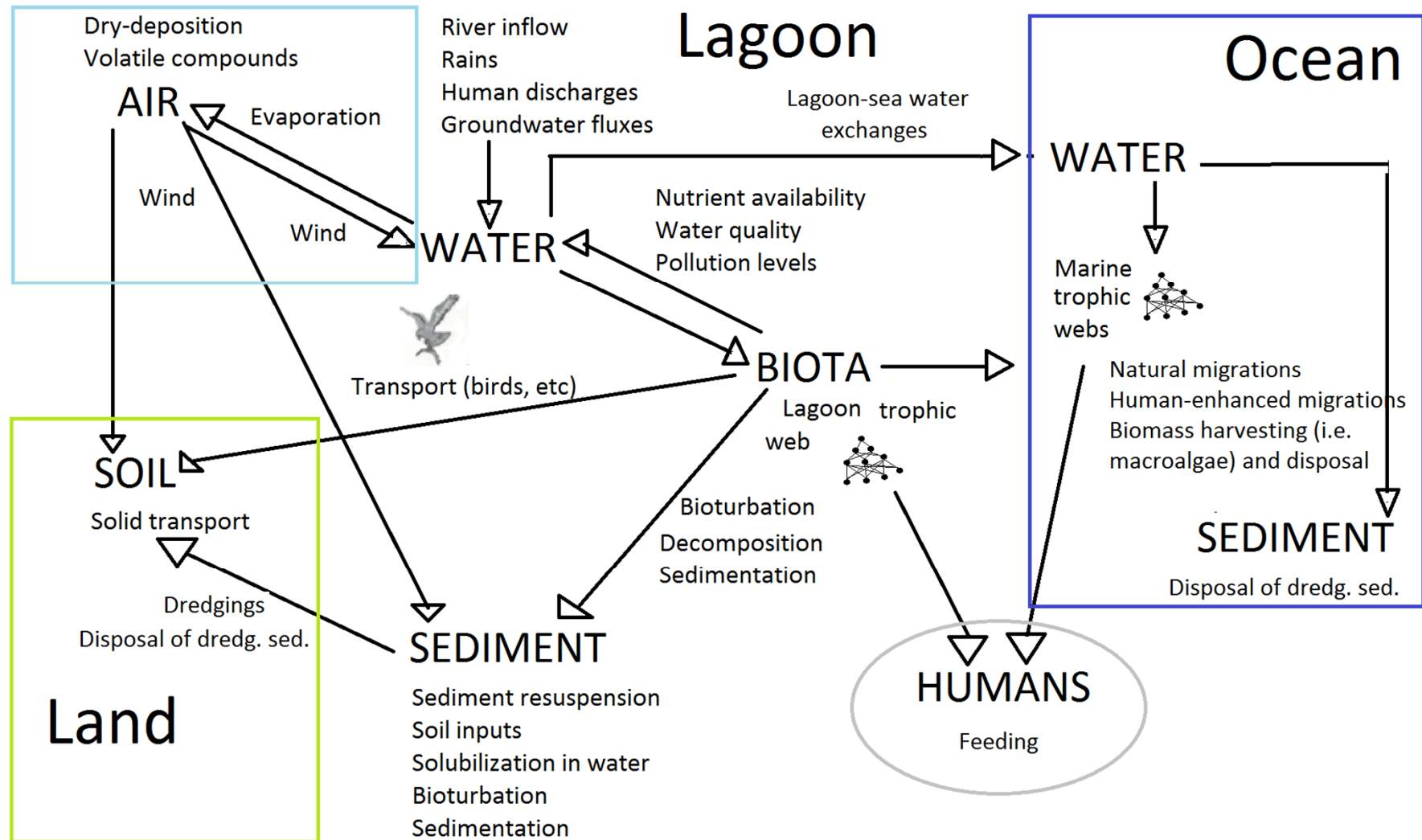


(*) Gli endocrine disruptors (distruttori endocrini) sono: «agenti esogeni che interferiscono con produzione, rilascio, trasporto, metabolizzazione, legame, azione o eliminazione di ormoni naturali nell'organismo, responsabili del mantenimento dell'omeostasi e della regolazione dei processi riproduttivi e di sviluppo» (European Commission, 1996).

Ciclo biogeochimico di POPs



Ciclo di contaminanti in ecosistemi di transizione



Rischi per la salute umana



Angela Tozzi® , Content creator

Contenuto di DDTs e PCBs nel latte



DDTs 1000 ng/g p.f.

PCBs 2000 ng/g p.f.



DDTs 100 ng/g p.f.

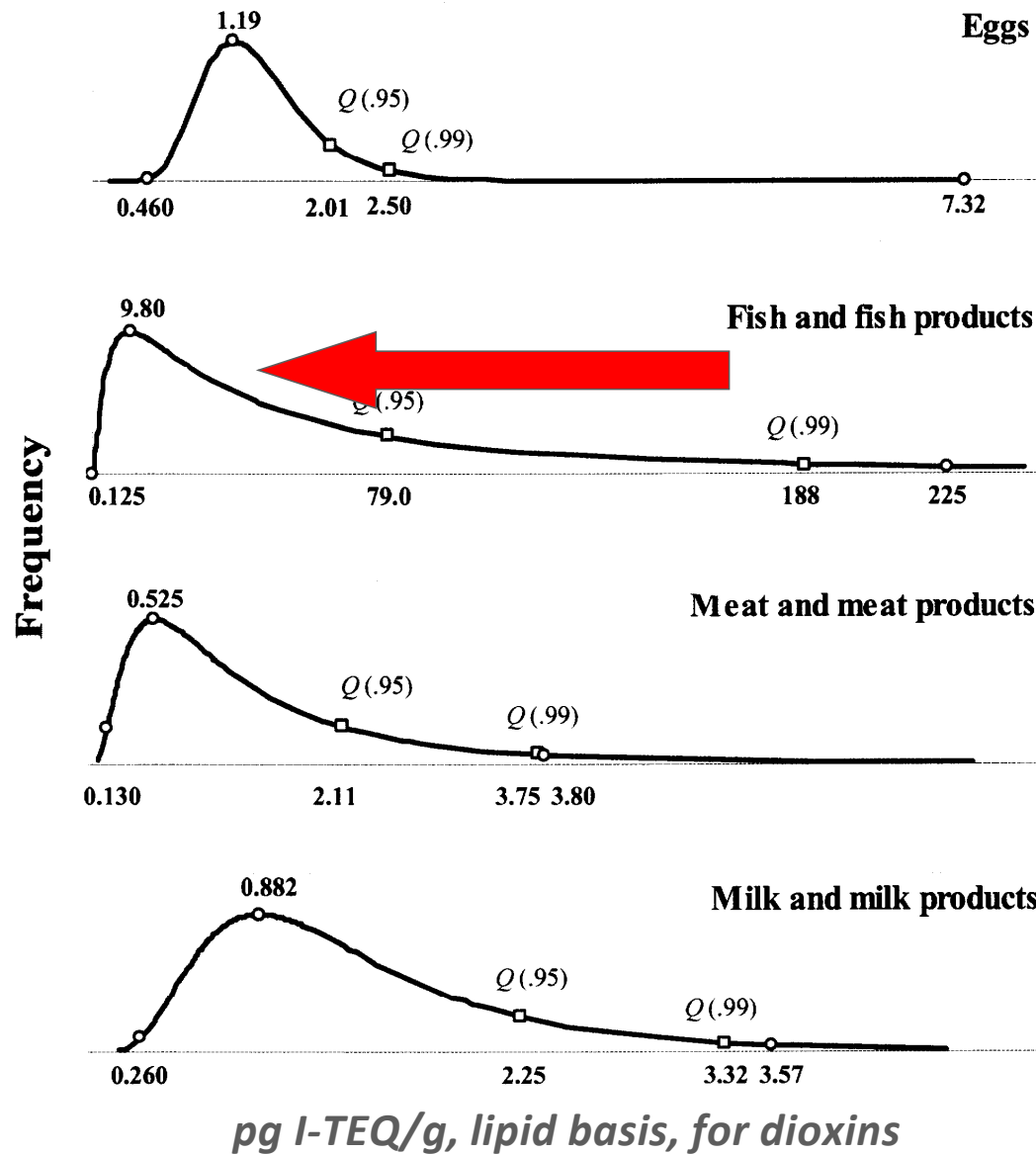
PCBs 200 ng/g p.f.



DDTs 10 ng/g p.f.

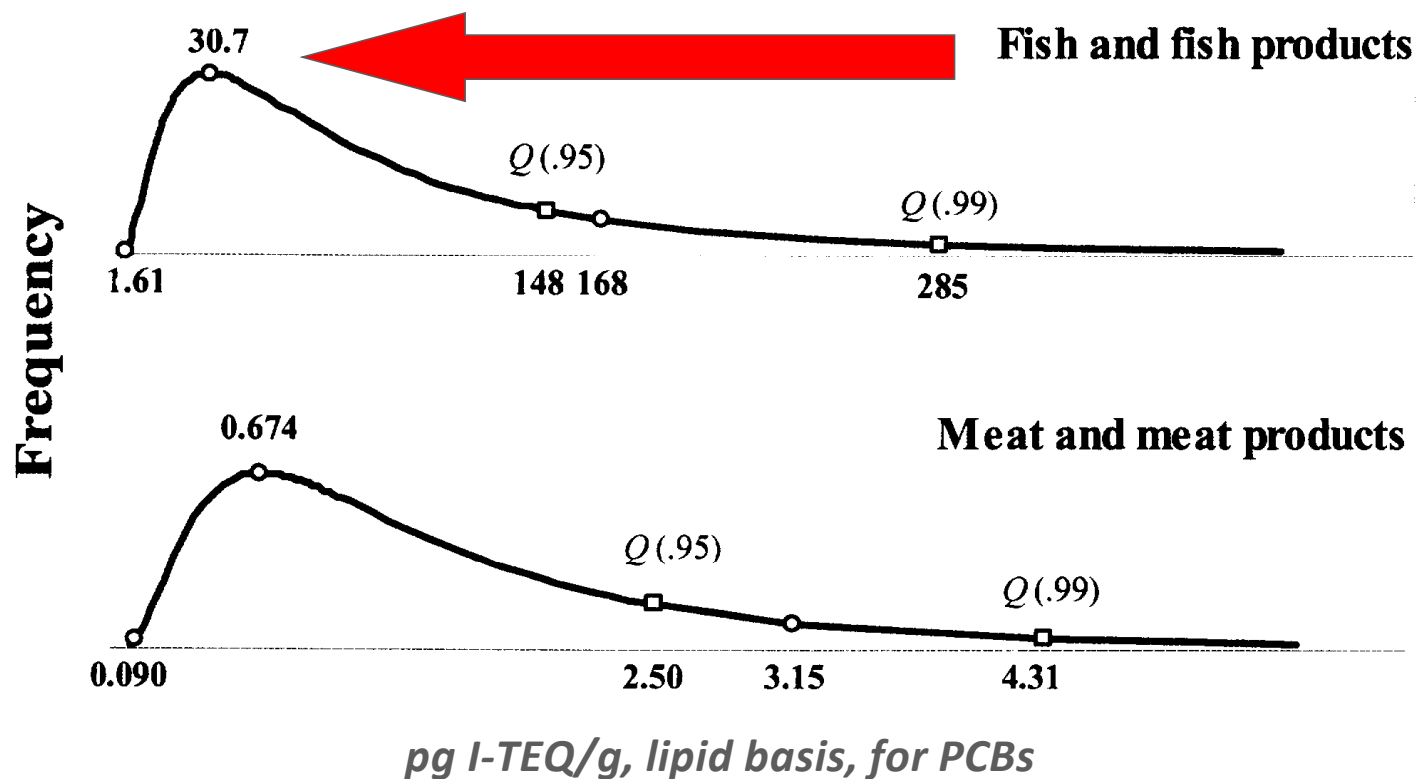
PCBs 20 ng/g p.f.

Contenuto di diossine negli alimenti



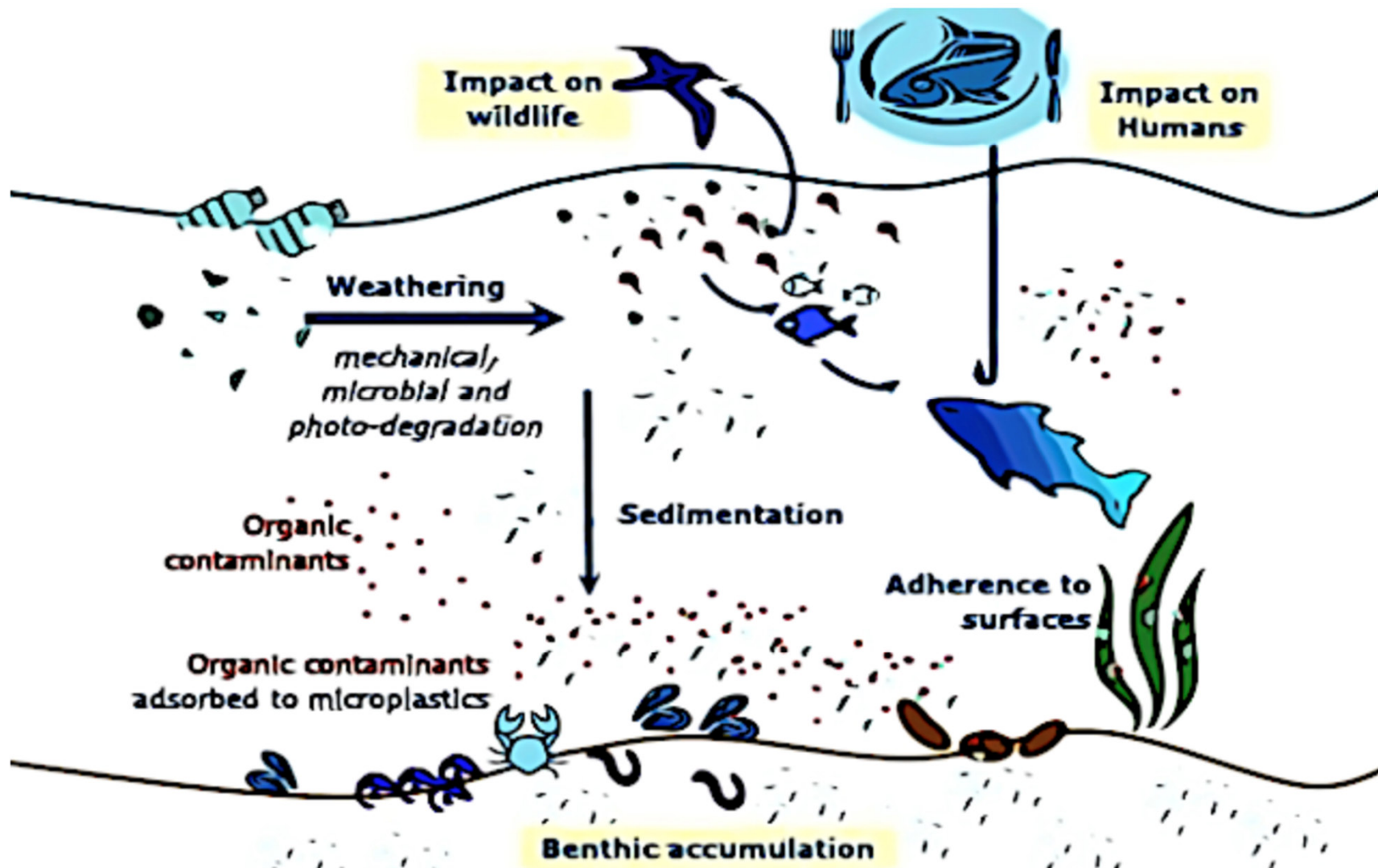
Pesce selvatico e pesce allevato mostrano valori medi di diossine nell'ordine di 10 pg I-TEQ/g, su base lipidica

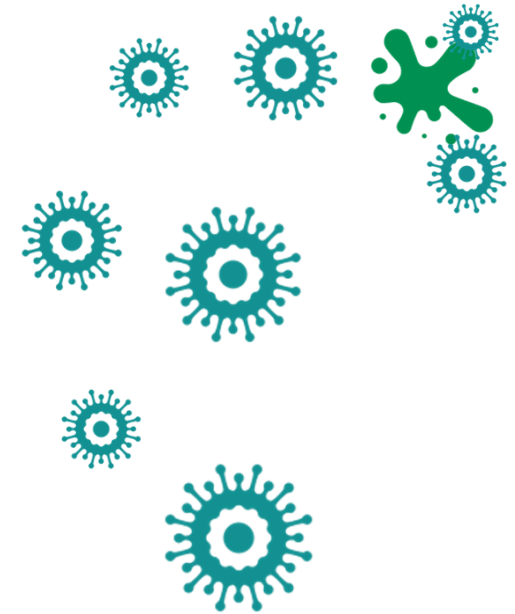
Pesce selvatico e pesce allevato mostrano valori medi di diossine nell'ordine di 10 pg I-TEQ/g I.b. per le diossine e 30 pg I-TEQ/g I.b. per PCB dioxin-like



Contaminazione da microplastiche

© 28/03/2019





DOMANDE??