



la BIENNALE  
DEL MARE E DELL'ACQUA



Livorno  
14.05 > 17.05  
  
[biennalelivorno.it](http://biennalelivorno.it)

MONITORAGGIO DELL'AMBIENTE MARINO SECONDO L'APPROCCIO INTEGRATO ONE HEALTH: DALLA CONTAMINAZIONE  
CHIMICA A QUELLA BIOLOGICA (17/05/2025)

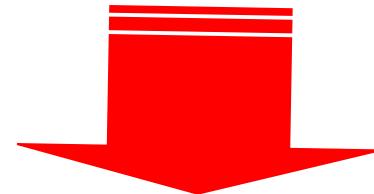
# PFAS: PRIMA INVESTIGAZIONE SU VERTEBRATI MARINI SPIAGGIATI LUNGO LE COSTE DELLA TOSCANA

Cecilia Mancusi, Michele Mazzetti

ARPAT



- MONITORAGGIO MARINO COSTIERO
- STRATEGIA MARINA
- MONITORAGGIO DELLA RISORSA ITTICA
- SUPPORTO ALLA GESTIONE DELLA FASCIA COSTIERA



## MONITORAGGIO DELLA BIODIVERSITA' MARINA

inserito nei **compiti istituzionali obbligatori**  
dell'Agenzia con le Delibere del Consiglio  
regionale della Toscana n. 7/2010 e 9/2013  
(Carta dei servizi e delle attività)



# RETE OPERATIVA CETACEI, TARTARUGHE MARINE E SQUALI

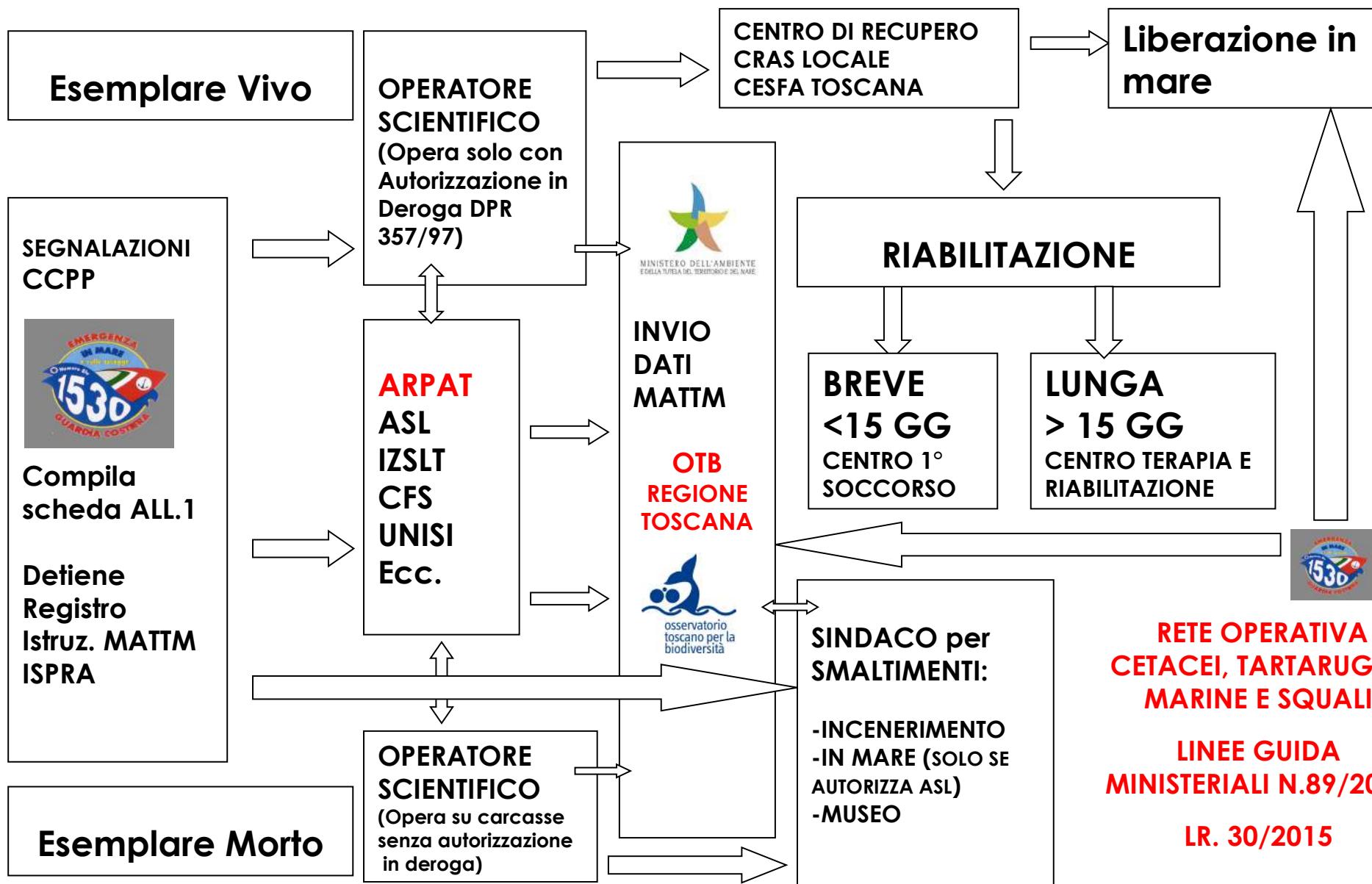


- Legge Regionale 30/2015 - Norme per la conservazione e la valorizzazione del patrimonio naturalistico - ambientale regionale
  - Consulta Biodiversità (CAPO II-art. 9 e 10)
  - Osservatorio Toscano Biodiversità (CAPO II-art.11)



- NATura NEtwork Toscana 2 (NAT.NE.T2) 2022-2024
- Per le sole tartarughe: LINEE GUIDA MINISTERIALI N.89/2013
- Strategia dell'UE sulla biodiversità per il 2030





Cetacean conservation status	Description	Photos
1	Alive animal	
2	Fresh carcass	
3	Moderate decomposition status	
4	Advanced decomposition status	
5	Mummified carcass or skeletal remains	
ND	Not Determined	

Sea turtle conservation status	Description	Photos
1	Alive animal	
2	Fresh carcass	
3	Moderate decomposition status (Internal organs in good condition; it is possible to record all useful data (also for the evaluation of ingested marine litter))	
4	Advanced decomposition status , skin scales are raised or lost (in these cases it is possible only register CCL, presence of ingested marine litter and entanglement status)	
5	Mummified carcass or skeletal remains (internal organs exposed and possible loss of material from the gastrointestinal tract; part of the body are missing)	
ND	Not determined	

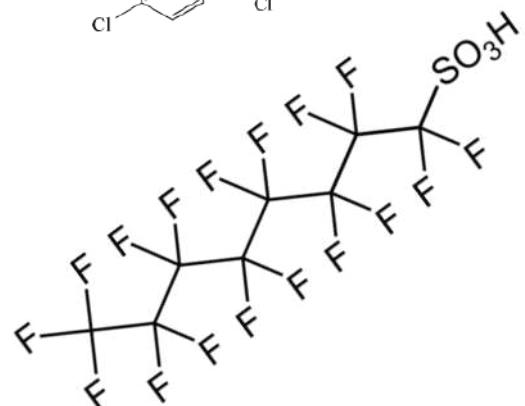
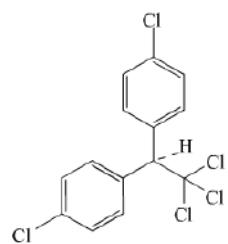


ARPAT  
Agenzia regionale  
per la protezione ambientale  
della Toscana



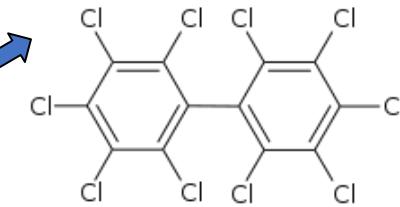
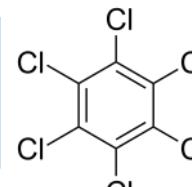
MONITORAGGIO DELL'AMBIENTE MARINO SECONDO L'APPROCCIO INTEGRATO ONE HEALTH: DALLA CONTAMINAZIONE CHIMICA A QUELLA BIOLOGICA (17/05/2025)

# Campionamento



# **ADIPÉ**

## **HCB, DDTs, PCBs**



# MUSCOLO

## PFOS

## PFOA

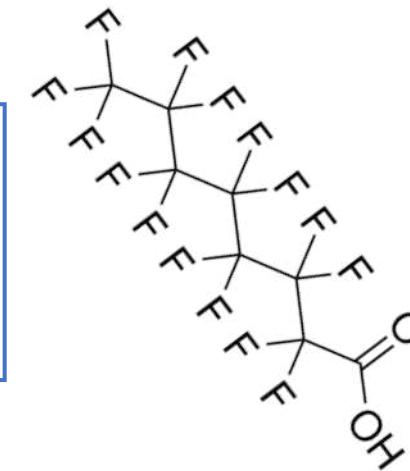
# CERVELLO PFOS PFOA

# STOMACO

## Sorting

### **Lista specie**

### **Marine litter**



# SANGUE FEGATO

## PFOS PFOA



1<sup>a</sup> BIENNALE  
DEL MARE E DELL'ACQUA  
**Blu**  
**Livorno**  
1<sup>a</sup> EDIZIONE



Sistema Nazionale  
per la Protezione  
dell'Ambiente



**ARPAT**  
Agenzia regionale  
per la protezione ambientale  
della Toscana



# Sostanze Perfluorurate (PFAS): Forever Chemicals



Le sostanze perfluoroalchiliche e polifluoroalchiliche (PFAS) sono tra i principali **contaminanti emergenti**, anche in ambiente marino

I loro effetti sulla salute umana e sull'ambiente destano grande **preoccupazione** a livello globale

La **quantificazione** dei PFAS, prevista dalle normative, e la **scoperta** di nuove sostanze PFAS, non sono mai stati così importanti

E' fondamentale determinare la migliore strategia analitica per queste molecole e la migliore **matrice** su cui lavorare: il BIOTA è una di queste (D.Lgs172/15)



Agenzia regionale  
per la protezione  
ambientale  
della Toscana



# Organismi studiati: stenelle, tartarughe comuni, squali pelagici e le loro prede

- Striped dolphins (*Stenella coeruleoalba*)  
adults and calves; offshore



- Sharks (*Prionace glauca*, *Isurus oxyrinchus*, *Carcharhinus* spp.)  
coastal species  
young of the year



- Sea turtles (*Caretta caretta*)



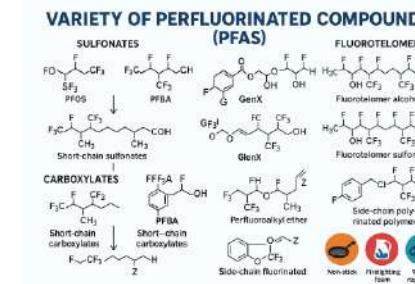
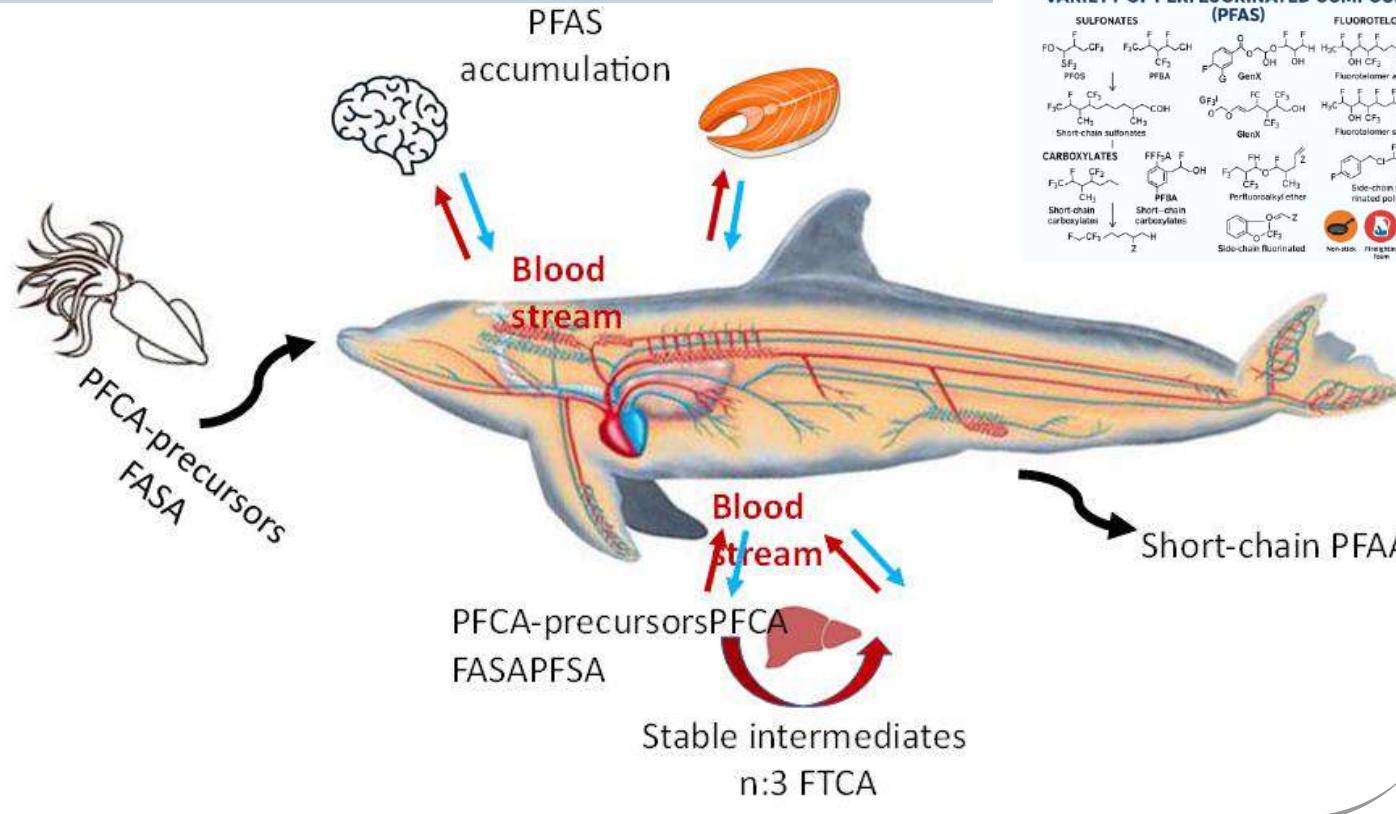
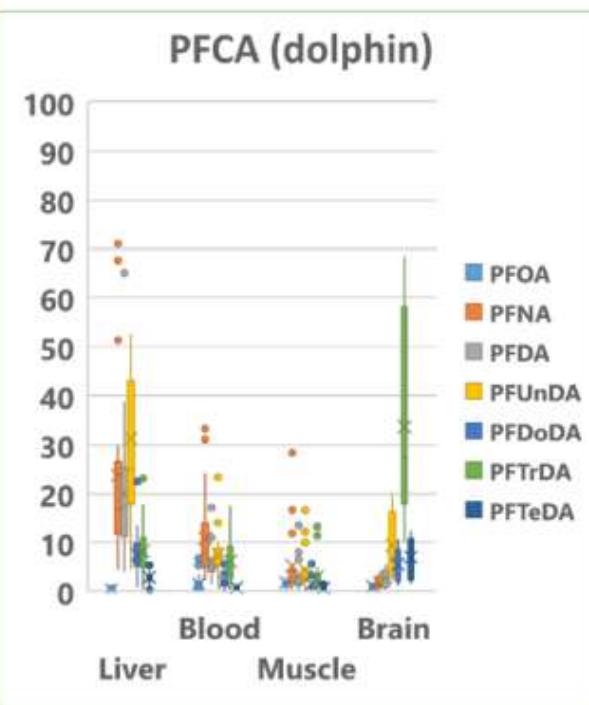
inshore  
shallow sandy bottoms (max 30 m)



2

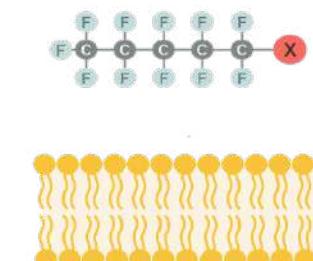


# Perché ricercare PFAS in vertebrati marini?



**IPOTESI:** Esposizione ai PFAS attraverso la dieta e conseguente distribuzione ai tessuti

- Valori elevati → **Elevata accumulazione tissutale  
Produzione di metabolite in situ**
- Valori ridotti → **Bassa accumulazione tissutale**



# Intervallo di concentrazione esaminato: Cosa significa 1 µg/Kg (ppb o parte per miliardo)?

1 chicco di riso anomalo in un camion pieno  
(20 tonnellate di riso)



1 goccia d'acqua in una cisterna  
(50.000 litri)



1 solo fagiolo anomalo in 800.000 scatole da 1 kg  
(800 tonnellate)



ARPAT  
Agenzia regionale  
per la protezione ambientale  
della Toscana



# Come funziona uno spettrometro di massa Orbitrap

## Cos'è l'Orbitrap?

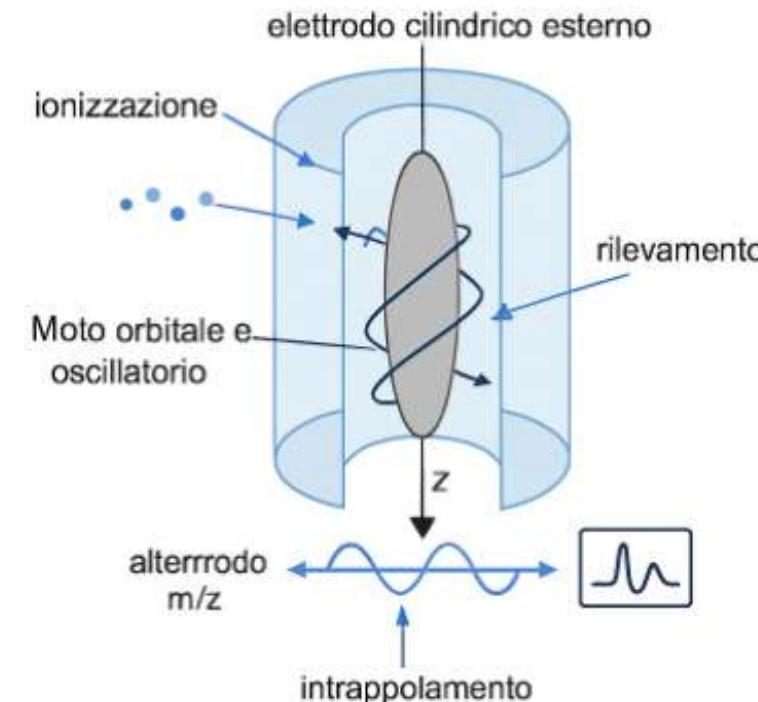
Strumento di spettrometria di massa ad alta risoluzione che consente di misurare il rapporto massa/carica delle molecole analizzando il movimento degli ioni in un campo elettrico.

## Principio di funzionamento:

- Ionizzazione: le molecole vengono ionizzate per creare ioni
- Intrappolamento: gli ioni sono intrappolati tra elettrodi in un campo elettrostatico.
- Moto: ruotano e precedono lungo l'asse z; la frequenza dipende solo dal  $m/z$ .
- Rilevamento: il rilevatore misura il segnale indotto.
- Trasformata di Fourier: converte il segnale in spettro di massa ad alta risoluzione.

## Perché è così potente?

- Risoluzione > 100.000
- Accuratezza di massa < 1 ppm
- Ideale per analisi complesse (proteomica, metabolomica, contaminanti)

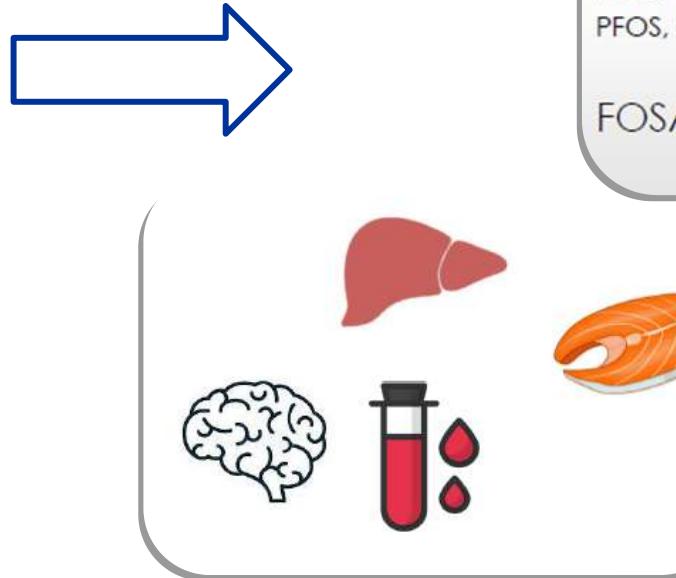
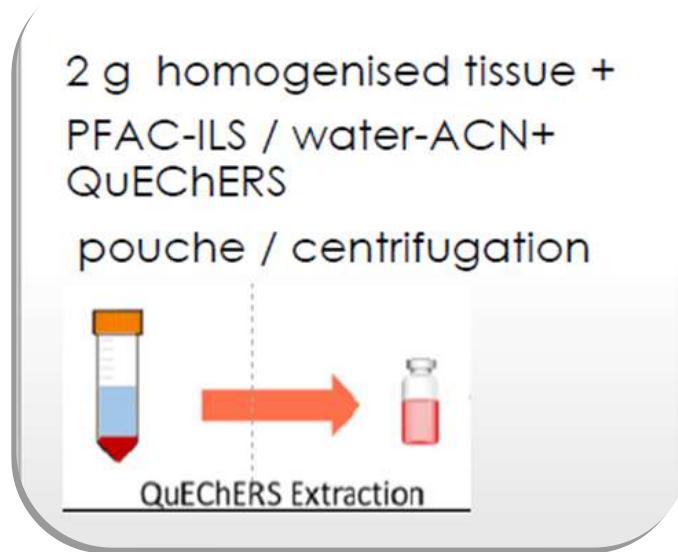


# Metodo di analisi

Metodica QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe)

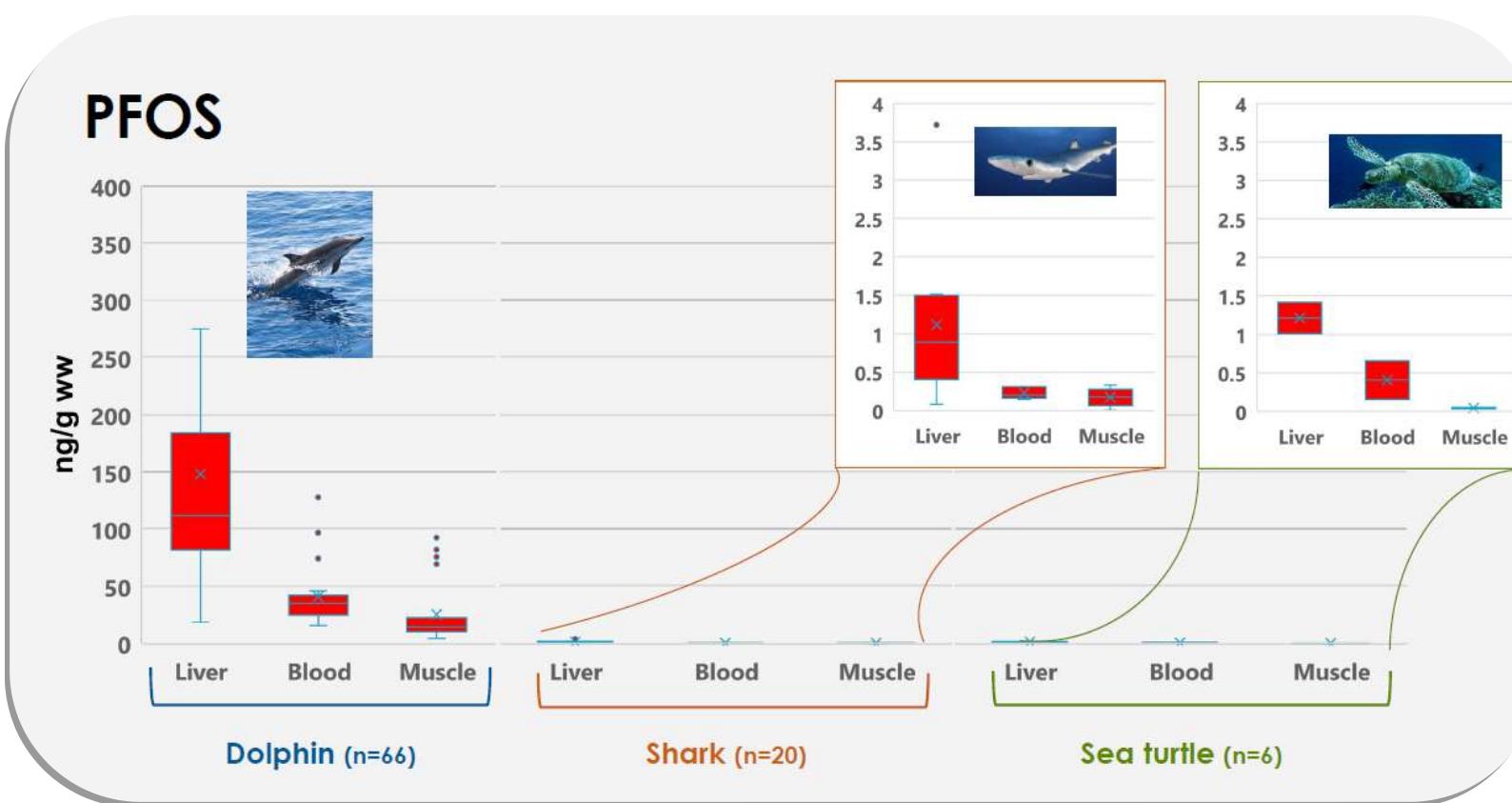
Metodo ufficiale ISO-EN-15662-2018 - modificato (Mazzetti et al., 2022)

Rilevamento di 21 PFASs (inclusi PFCAs, PFSAs, e PFOSA)

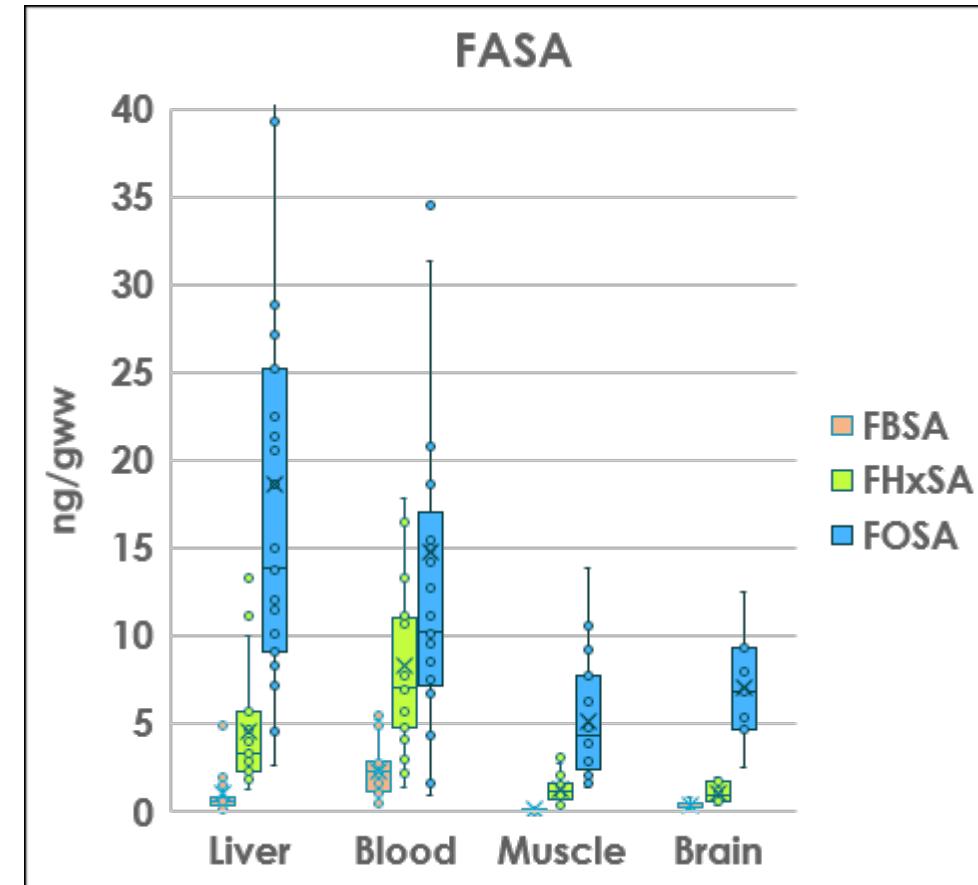
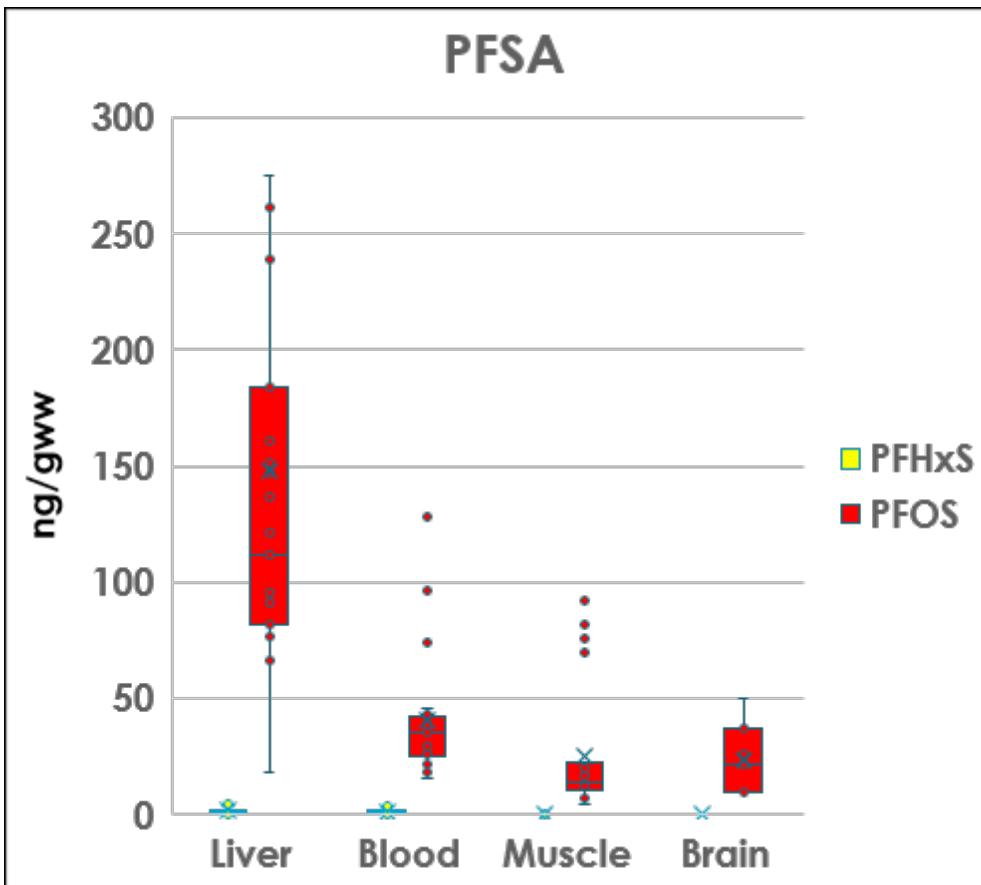


# Acido Perfluorottansolfonico (PFOS) in vertebrati marini

- PFOS è il composto più abbondante tra i PFAS nei tre organismi
- Il pattern è comune fegato>sangue>muscolo
- La concentrazione nella stenella è mediamente 100 volte superiore rispetto alle altre specie



# Distribuzione nei tessuti di Stenella Striata: Perfluorosolfonocomposti (PFSA e FASA)



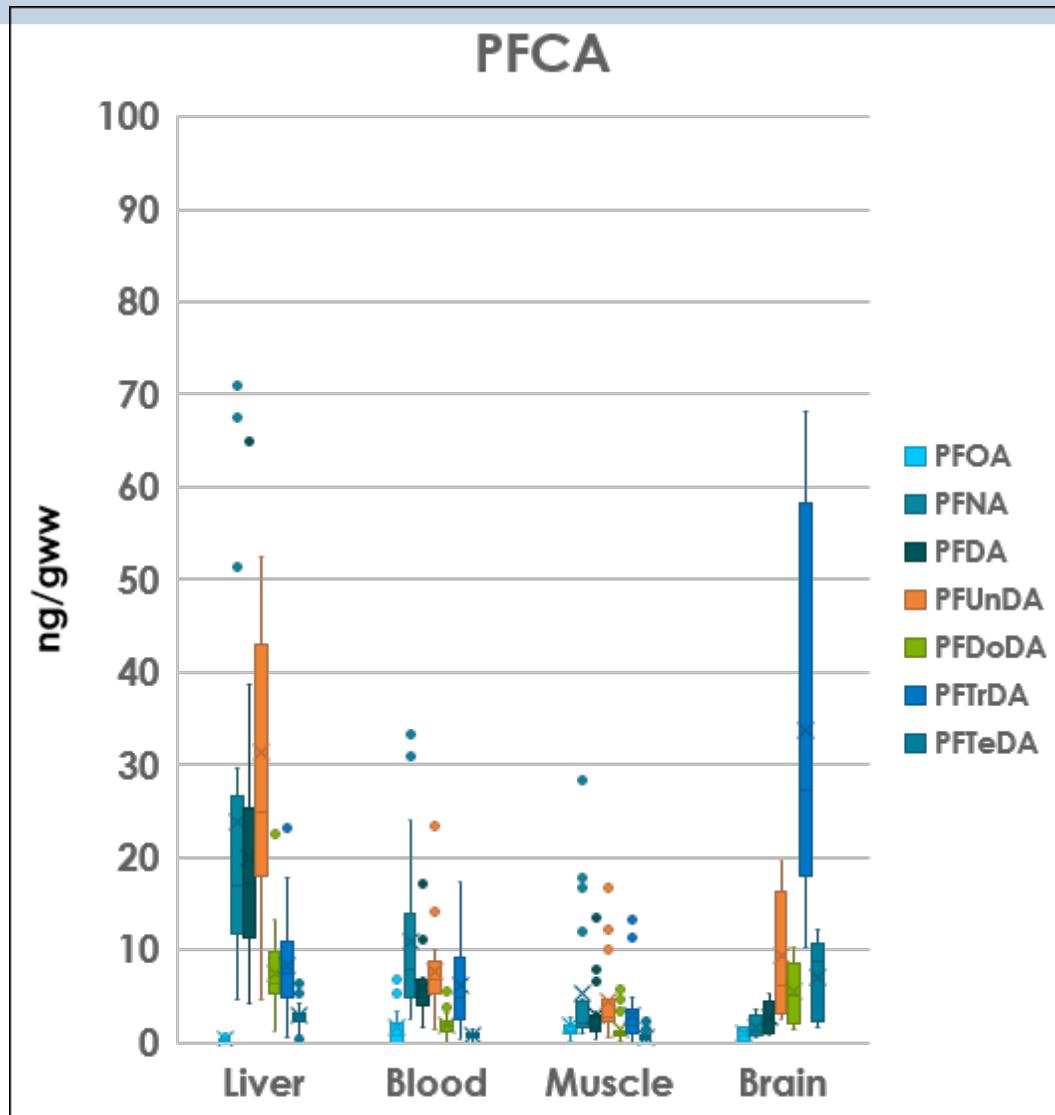
La FOSA (perfluorottansolfonammide) può essere metabolizzata a PFOS (acido perfluorottansolfonico) attraverso reazioni di ossidazione e idrolisi, soprattutto nel fegato.

Toxics 2023, 11, 74. <https://doi.org/10.3390/toxics11010074>

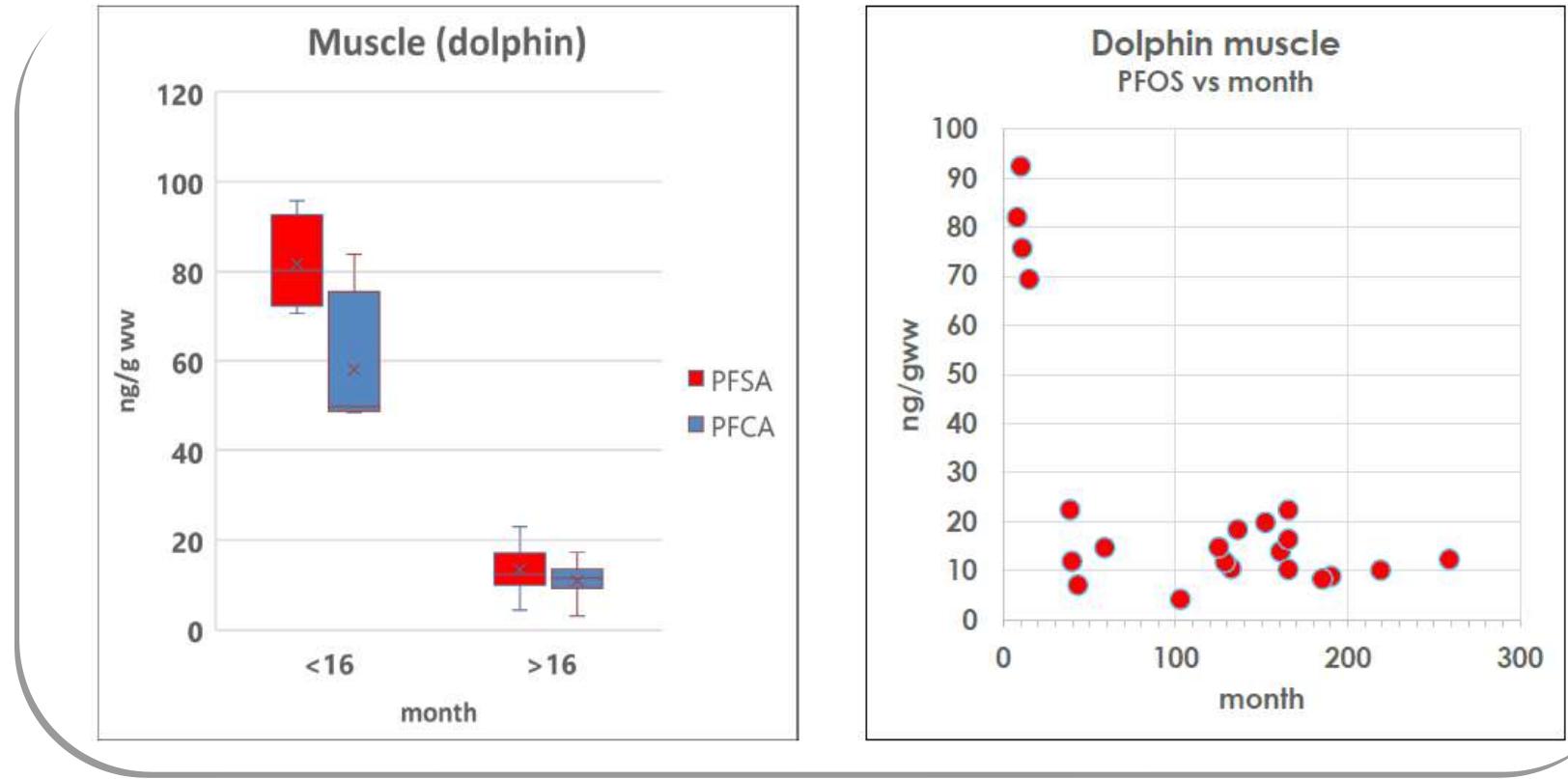


# Distribuzione nei tessuti di Stenella Striata: acidi perfluorocarbossilici (PFCA)

INNALE  
E DELL'ACQUA



# Composti perfluoroalchilici (PFAS): tendenza in Stenella striata



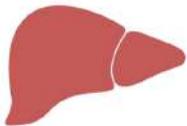
DESCRITTORE	DIFFERENZE
Sesso	Non è stata rilevata una differenza significativa nella concentrazione dei PFAS tra i maschi e le femmine
Età (Peso)	E' stata rilevata una maggiore concentrazione di PFAS negli individui giovanili rispetto agli adulti



ARPAT  
Agenzia regionale  
per la protezione ambientale  
della Toscana

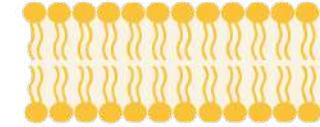
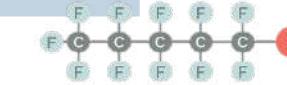
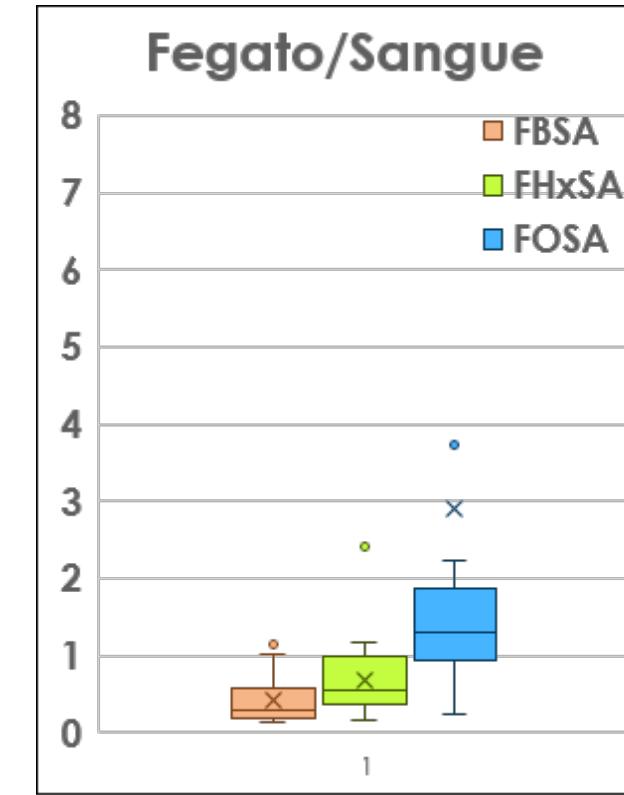
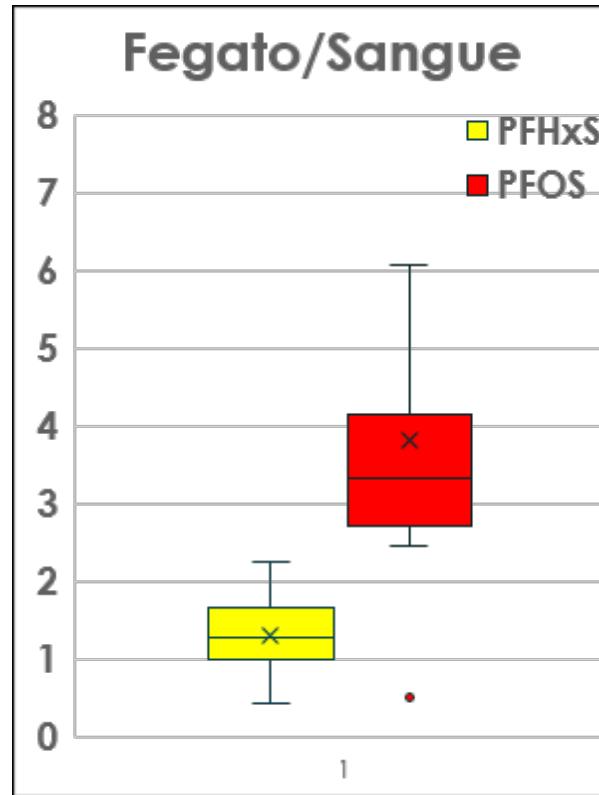
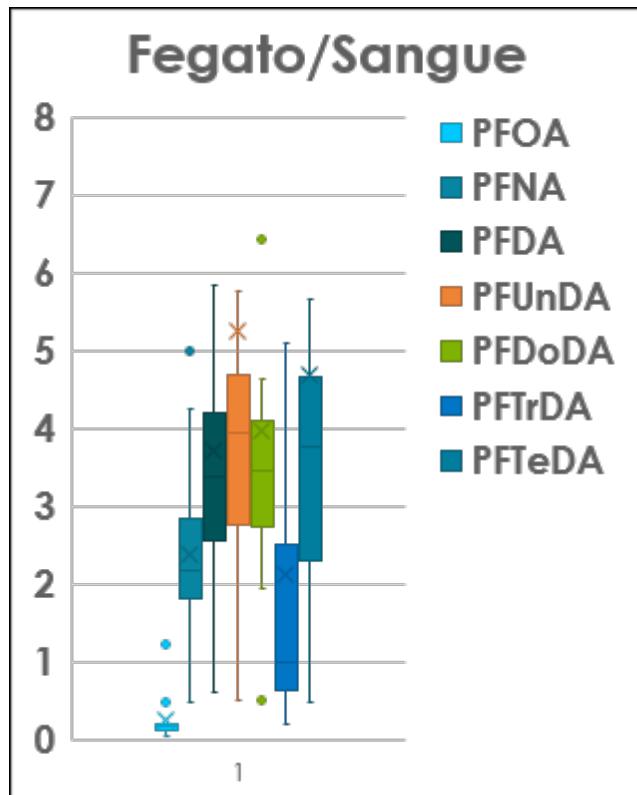


# Distribuzione nei tessuti di Stenella Striata: Fegato

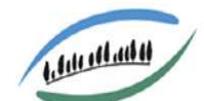


→ Valori elevati → Elevata accumulazione tissutale  
 → Produzione di metabolite in situ

→ Valori ridotti → Bassa accumulazione tissutale



1<sup>a</sup> BIENNALE  
DEL MARE E DELL'ACQUA  
**Blu**  
livorno  
1<sup>a</sup> EDIZIONE

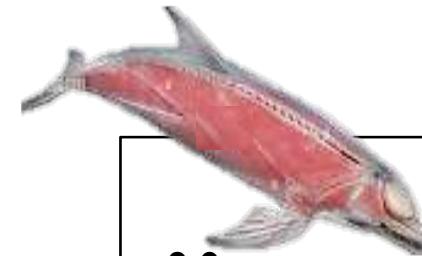


**ARPAT**  
Agenzia regionale  
per la protezione ambientale  
della Toscana

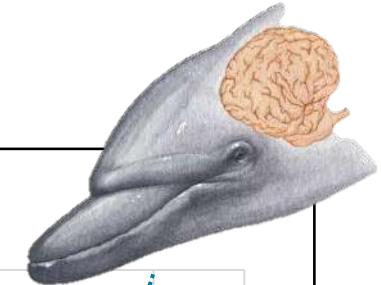
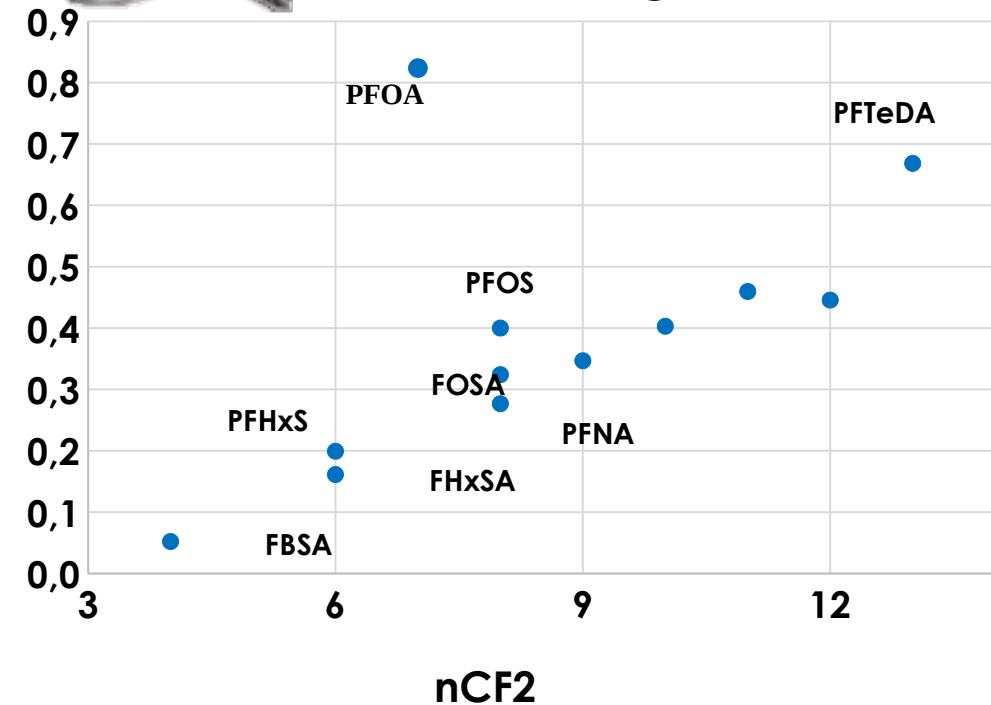


# Distribuzione nei tessuti di Stenella Striata: Muscolo e Cervello

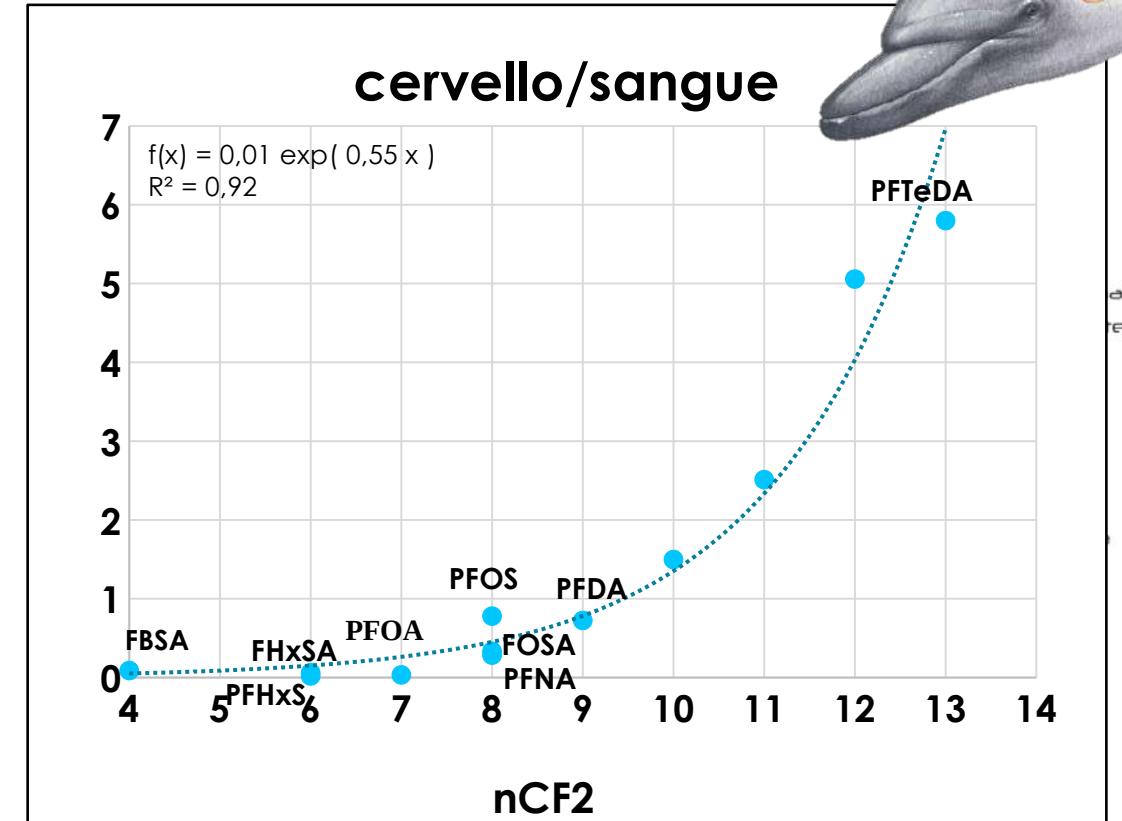
→ Valori elevati → Elevata accumulazione tissutale  
→ Valori ridotti → Bassa accumulazione tissutale



**muscolo/sangue**



**cervello/sangue**



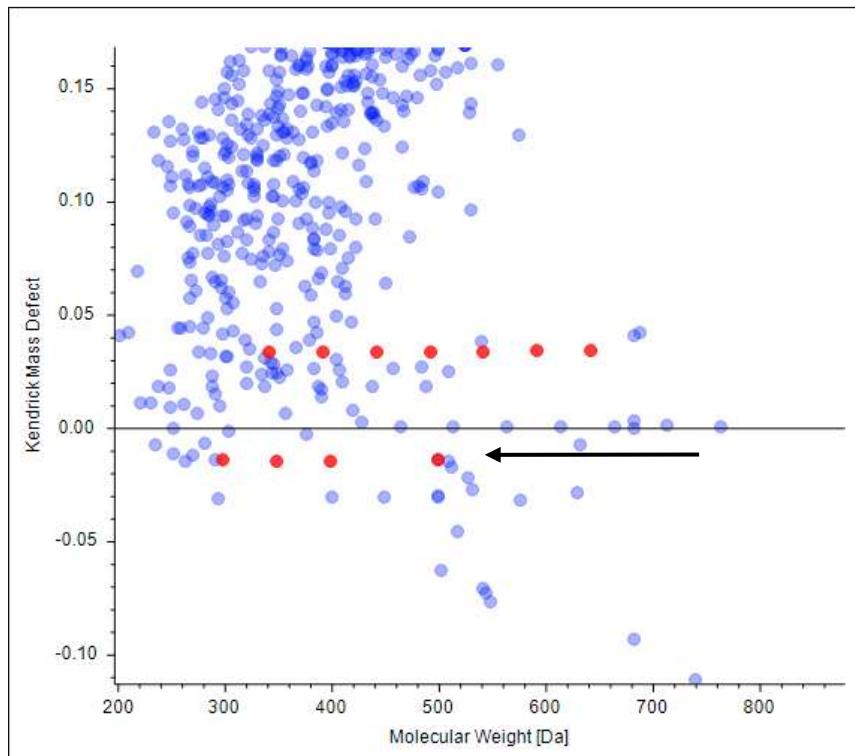
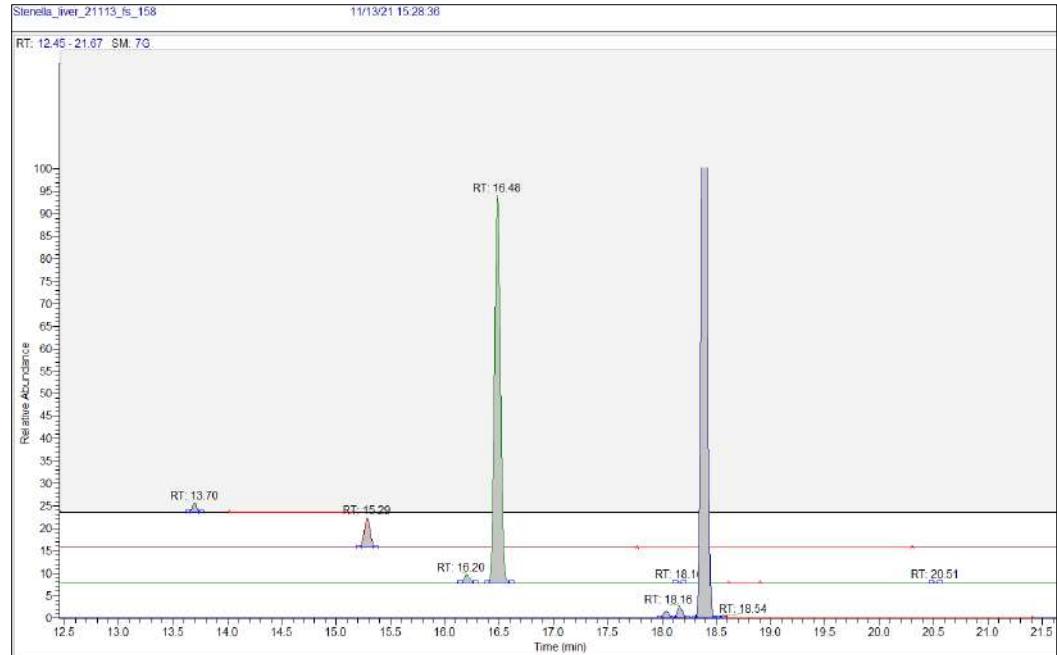
# Rilevazione di composti non obiettivo (Untarget): FASA



Sistema Nazionale  
per la Protezione  
dell'Ambiente



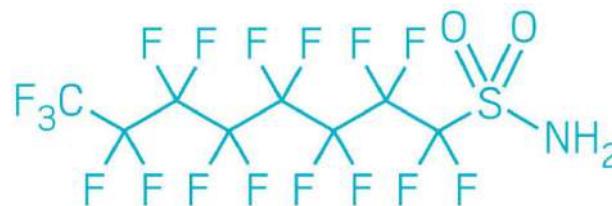
**ARPAT**  
Agenzia regionale  
per la protezione ambientale  
della Toscana



## Isotopic pattern

**KDM-CF<sub>2</sub>** = -0.014 (round)

## MS<sup>2</sup> fragmentation

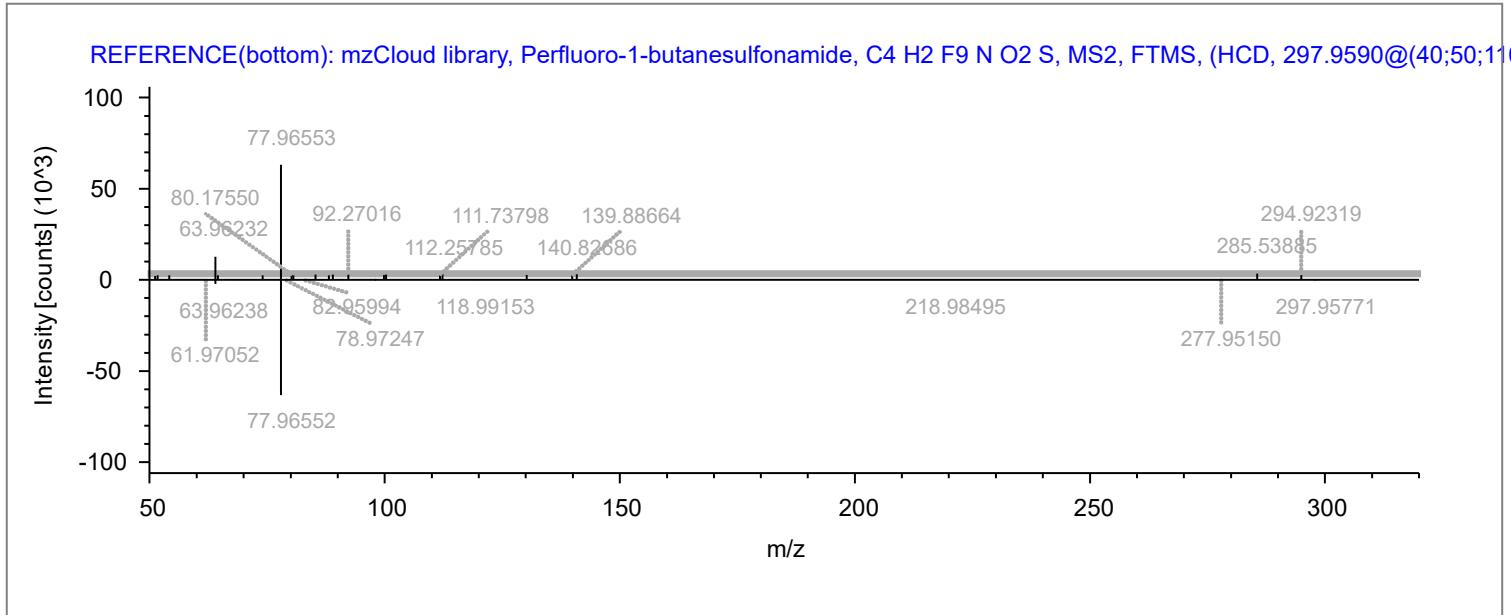


## **Perfluorooctansulfonamide**

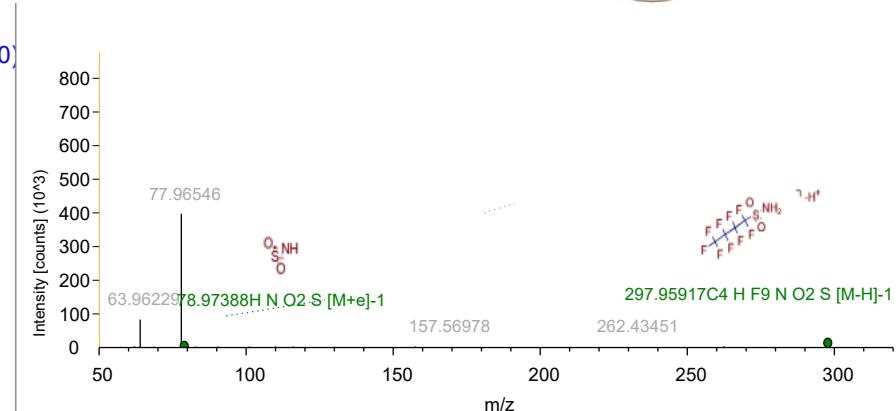
# Rilevazione di composti non obiettivo (Untarget): FASA



- FBSA mzCloud library spectrum match

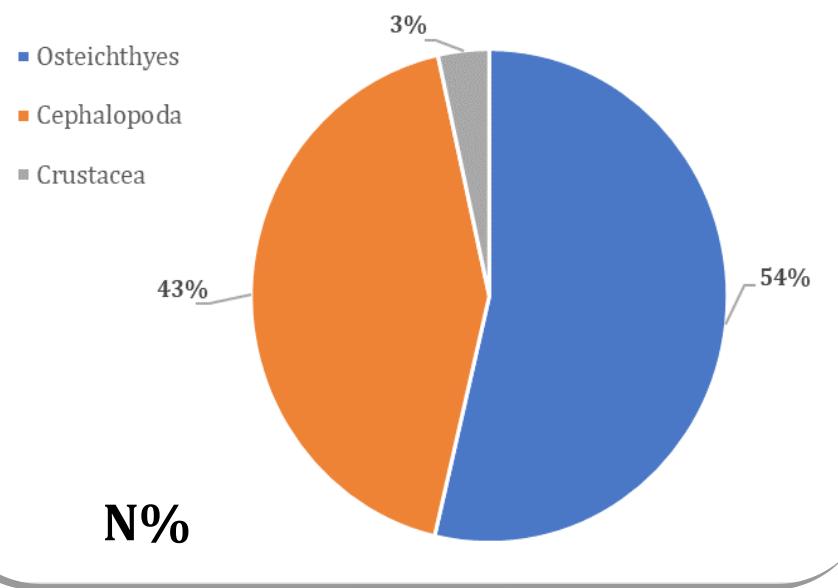


## FiSh Coverage

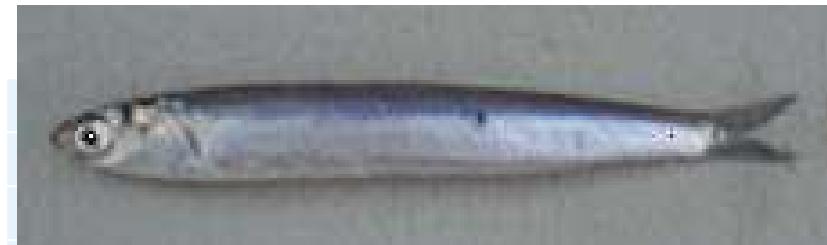


Compound Match	Structure	Name	Formula	Molecular Weight	ΔMass [Da]	ΔMass [ppm]	Confidence	Match	Best Match	Best Sim. Match	Type	mzCloud ID
Full Match		Perfluoro-1-butanesulfonamide	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> F <sub>9</sub> N O <sub>2</sub> S	298.96625	-0.00002	-0.06	9.4	87.8	87.8		Identity	Reference-8362

# Analisi di PFOS su prede della Stenella Striata: studio preliminare



Prede preferenziali della Stenella Striata



Common Name	PFOS
Opcean Hake	<0,1
0-400 m Depth	0,1
Anchovy	<0,1
Anchovy	1,4
opean Hake	1,4
opean Hake	0,1
370 m Depth	0,1
Deep-water rose shrimp	0,9
Deep-water rose shrimp	1,5
Common Bobtail	0,4
Common Bobtail	0,3
Common Bobtail	0,6
Common Bobtail	0,7

0-400 m Depth

# Conclusioni

Le specie marine marine

settentrionale sono contaminate da PFAS mentre la contaminazione di Tartarughe marine e degli squali è molto minore (100 volte)

L'Ecologia degli organismi marini ha un ruolo importante nella diversa contaminazione da parte PFAS e nella diversa capacità di metabolizzare i precursori dei PFAS

Nei delfini (stenella) si verifica un assorbimento precursori dei PFAS (PFAA, Perfluoroalchilammonio a catena corta) e si assiste ad una biotrasformazione ed un bioaccumulo di alcuni precursori

Esiste probabilmente un trasferimento trofico di precursori di PFAS a catena corta (es. Esposizione a PFAA a catena corta)



1<sup>a</sup> BIENNALE  
DEL MARE E DELL'ACQUA  
**Blu**  
livorno  
1<sup>a</sup> EDIZIONE



# Conclusioni



Considerata:

- la presenza dei PFAS nelle acque e negli organismi marini e la loro dimostrata trasmissibilità lungo le catene trofiche.
- la difficoltà di ricerca nelle acque marine, viste anche le bassissime concentrazioni richieste dalla normativa
- i futuri orientamenti legislativi che sposteranno l'attenzione sul biota come matrice preferenziale per la valutazione della presenza ambientale dei PFAS

Si riterrebbe utile avviare un programma condiviso a livello regionale, con l'eventuale coinvolgimento di altri soggetti istituzionali , per ampliare questa attività di monitoraggio, che si inserisce complementarmente alla attività istituzionale eseguita su pesci e mitili (D.Lgs 172/2015 e D.Lgs 190/2010) per una prima descrizione della distribuzione dei PFAS nel mare toscano.





**Target, non-target and suspect screening of PFAS in dolphins, marine turtles and sharks (Tuscany coast).**

**Valsecchi S.<sup>1</sup>, Mancusi C.<sup>2,3</sup>, Roscioli C.<sup>1</sup>, Polesello S.<sup>1</sup>, Rusconi M.<sup>1</sup>, Altemura P.<sup>2</sup>, Baino R.T.<sup>2</sup>, Parolini M.<sup>4</sup>, De Felice B.<sup>4</sup>, Mazzetti M.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Istituto di Ricerca sulle Acque, CNR via Mulino, 19, 20861 Brugherio, MB, Italia  
<sup>2</sup>Agenzia Regionale Per l'Ambiente Toscana (ARPAT), Via Marradi, 114, 5116 Livorno, Italia  
<sup>3</sup>Dipartimento di Scienze Fisiche, della Terra e dell'Ambiente, Università degli Studi di Siena, strada Laterina, 8, 53100 Siena, Italia  
<sup>4</sup>Dipartimento di Scienze e Politiche Ambientali, Università degli studi di Milano, Via Celoria, 26, 20133 Milano, Italia

**Target, non-target and suspect screening of Per-and PolyFluoroalkyl Substances (PFAS) in stranded dolphins, sea turtles and sharks (Tuscany coast, Mediterranean Sea)**

**Valsecchi S.<sup>1</sup>, Mancusi C.<sup>2</sup>, Roscioli C.<sup>1</sup>, Marsilli L.<sup>4,4</sup>, Polesello S.<sup>1</sup>, Altemura P.<sup>2</sup>, Baino R.T.<sup>2</sup>, Parolini M.<sup>2</sup>, De Felice B.<sup>3</sup>, Mazzetti M.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Istituto di Ricerca sulle Acque, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Brugherio, MB; <sup>2</sup>Agenzia Regionale Per l'Ambiente Toscana (ARPAT), Livorno, Italia; <sup>3</sup>Dipartimento di Scienze Fisiche, della Terra e dell'Ambiente, Università degli Studi di Siena, Siena; <sup>4</sup>Centro Interuniversitario di Ricerca di Brugherio, Brugherio, MB; <sup>5</sup>Agenzia Regionale Per l'Ambiente Toscana (ARPAT), Siena; <sup>6</sup>Dipartimento di Scienze e Politiche Ambientali, Università degli Studi di Milano, Milano

E-mail to: valsecchi@irsa.cnr.it



## Target, non-target e suspect screening di PFAS in delfini, tartarughe marine e squali (Costa della Toscana)

Michele Mazzetti - ARPAT, Livorno, Agenzia regionale per la protezione ambientale della Toscana  
Sara Valsecchi , Claudio Roscioli – CNR-IRSA, Istituto di Ricerca sulle Acque , Consiglio Nazionale delle Ricerche

m.mazzetti@arpat.toscana.it  
roscioli@irsa.cnr.it  
valsecchi@irsa.cnr.it



**FIRST INVESTIGATION OF PER-AND POLY FLUOROALKYLSUBSTANCES (PFAS) IN STRIPED DOLPHIN *STENELLA COERULEOALBA* STRANDED ALONG TUSCANY COAST (NORTH WESTERN MEDITERRANEAN SEA)**

Michele Mazzetti<sup>1</sup>, Letizia Marsili<sup>1,4</sup>, Sara Valsecchi<sup>2</sup>, Claudio Roscioli<sup>2</sup>, Stefano Polesello<sup>3</sup>, Paolo Altemura<sup>1</sup>, Alessandro Volani<sup>1</sup>, Cecilia Mancusi<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>ARPAT – Agenzia Regionale per l'Ambiente Toscana, via Marradi 114, Livorno (Italy), phone +39 055 3033711, e-mail: m.mazzetti@arpat.toscana.it

<sup>2</sup>IRSA-CNR, Brugherio Monza Brianza (Italy)

<sup>3</sup>University of Siena, Siena, Italy

<sup>4</sup>CIRCE - Siena, Italy

**MONITORAGGIO DELL'AMBIENTE MARINO SECONDO L'APPROCCIO INTEGRATO ONE HEALTH: DALLA CONTAMINAZIONE CHIMICA A QUELLA BIOLOGICA (17/05/2025)**



Strano ma vero, i delfini sapevano da tempo dell'imminente distruzione della Terra e avevano tentato più volte di avvertire l'umanità dell'incombente pericolo; ma i loro messaggi erano stati faintesi e interpretati come divertenti tentativi di colpire dei palloni o di fischiare per avere bocconcini prelibati. Così alla fine i delfini rinunciarono e se ne andarono dalla Terra coi propri mezzi,

L'ultimissimo messaggio lanciato dai delfini fu interpretato come un tentativo estremamente raffinato di fare un doppio salto mortale all'indietro dentro un cerchio, fischiando nel contempo «La bandiera a stelle e strisce»; in realtà, il messaggio diceva:

**“Addio e grazie per tutto il pesce”.**

D. Adams «Guida Galattica per Autostoppisti»