



Livorno
14.05 > 17.05
Icons: waves, water drop, recycling symbol
biennalelivorno.it

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

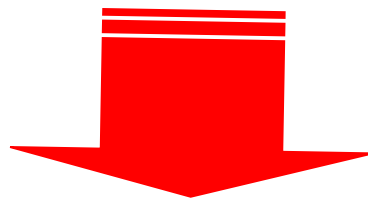
PFAS: PRIMA INVESTIGAZIONE SU VERTEBRATI MARINI SPIAGGIATI LUNGO LE COSTE DELLA TOSCANA

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)



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

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



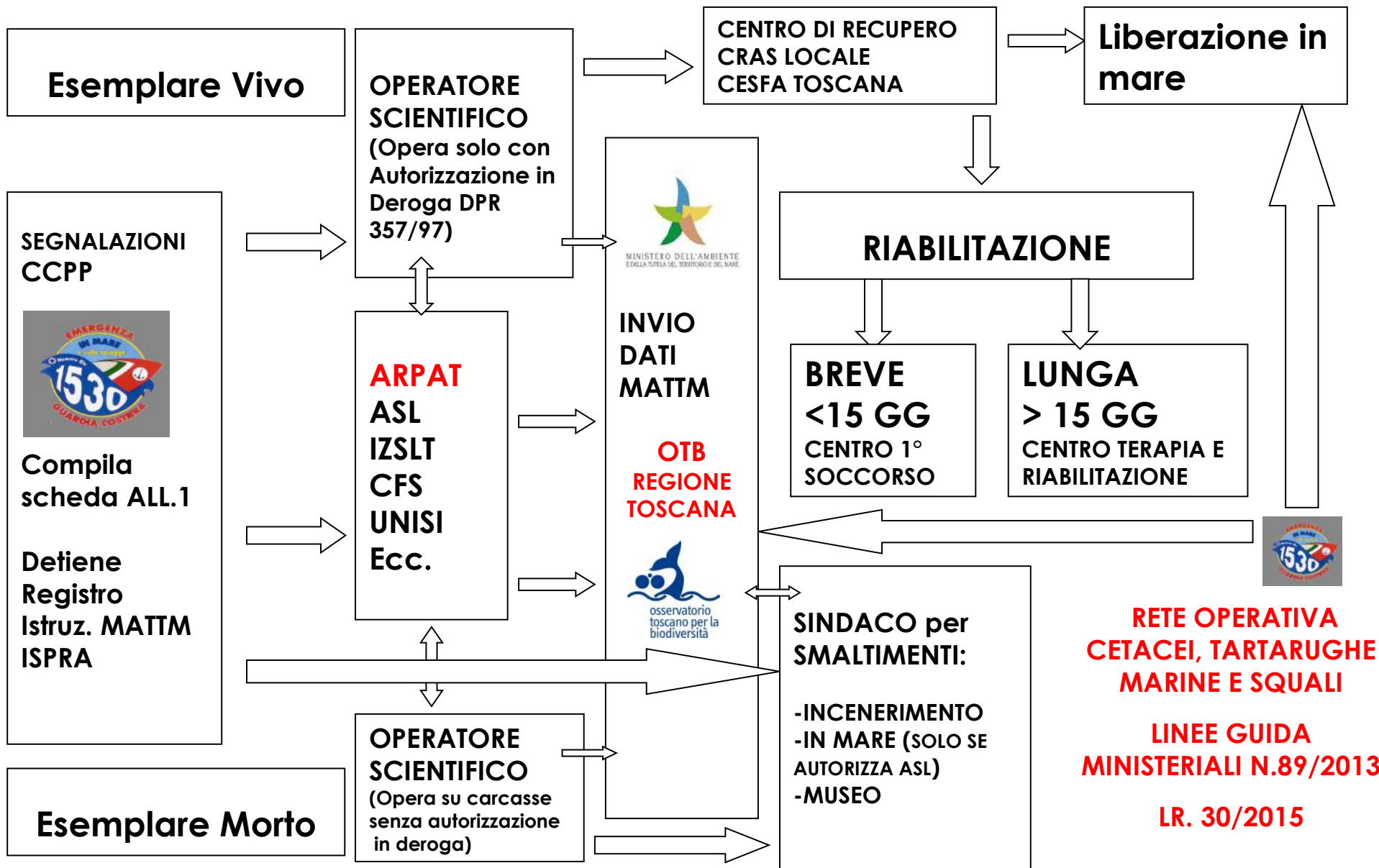
COMUNE
DI LIVORNO













ARPAT
Agenzia regionale
per la protezione ambientale
della Toscana

REGIONE
TOSCANA

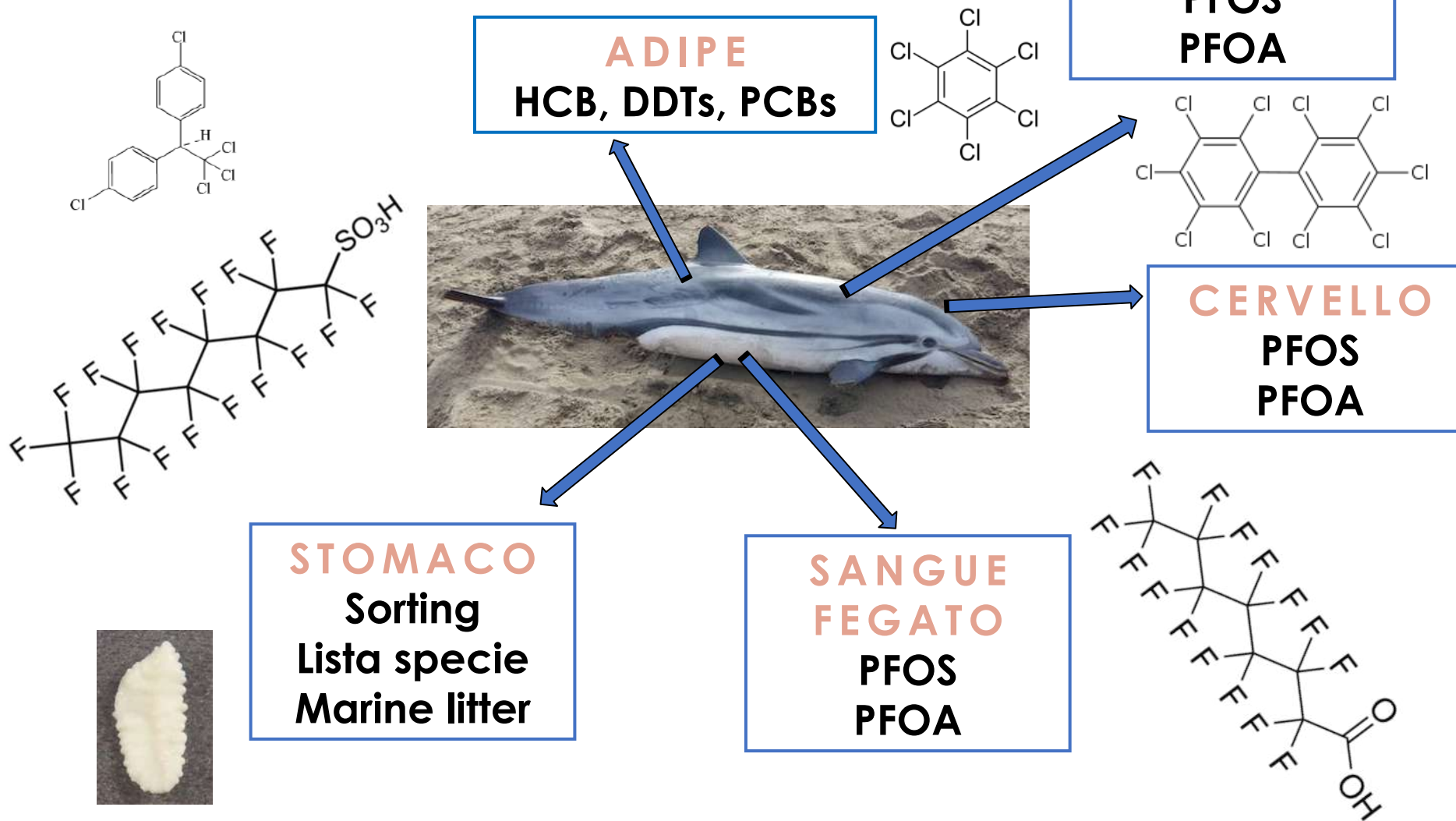




Cetacean conservation status	Description	Photoes
1	Alive animal	
2	Fresh carcass	
3	Moderate decomposition status	
4	Advanced decomposition status	
5	Mummified carcass or skeletal remains	
ND	Not Determined	

Sea turtle conservation status	Description	Photoes
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 missin)	
ND	Not determined	

Campionamento



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)



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

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



- Sharks (*Prionace glauca*, *Isurus oxhyrinchus*, *Carcharinus*) coastal species young of the year



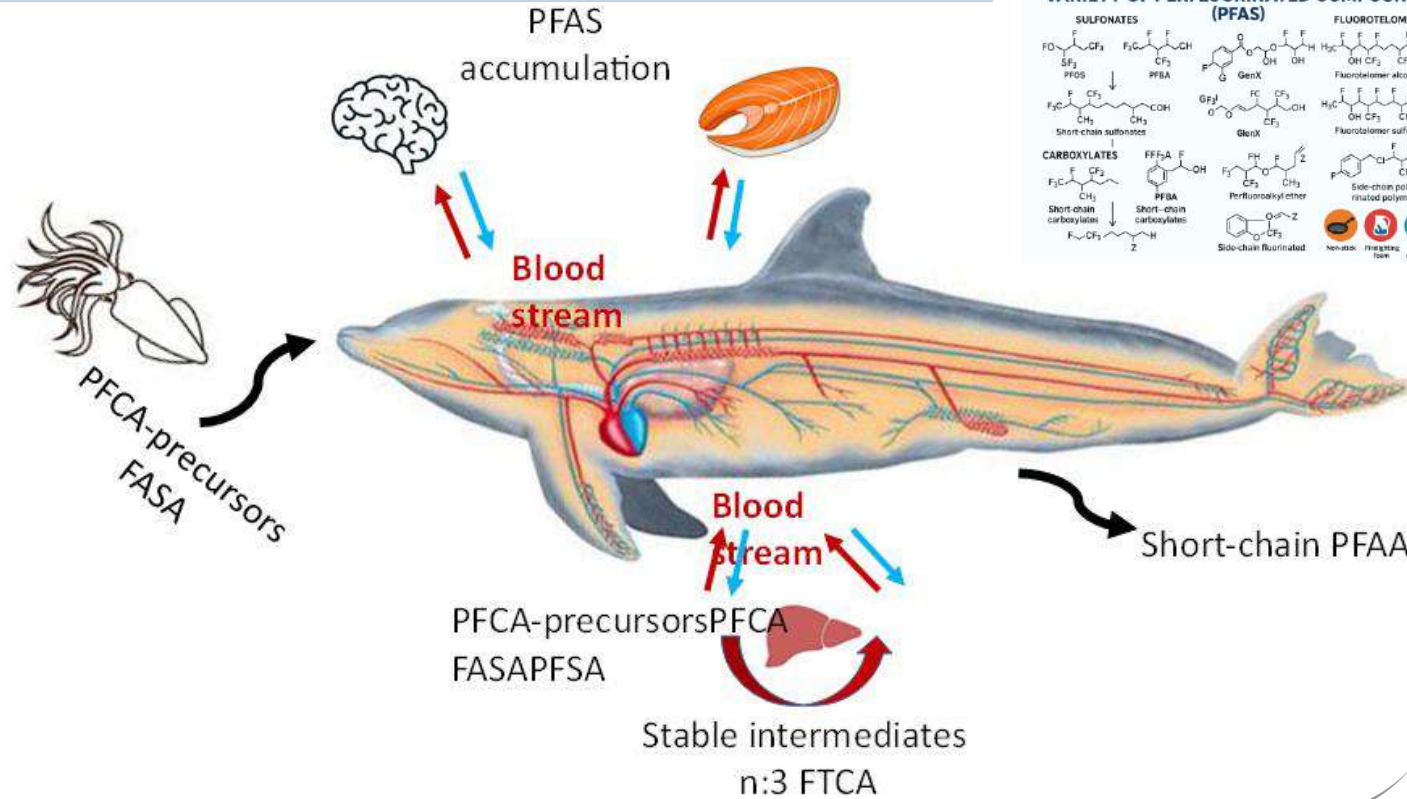
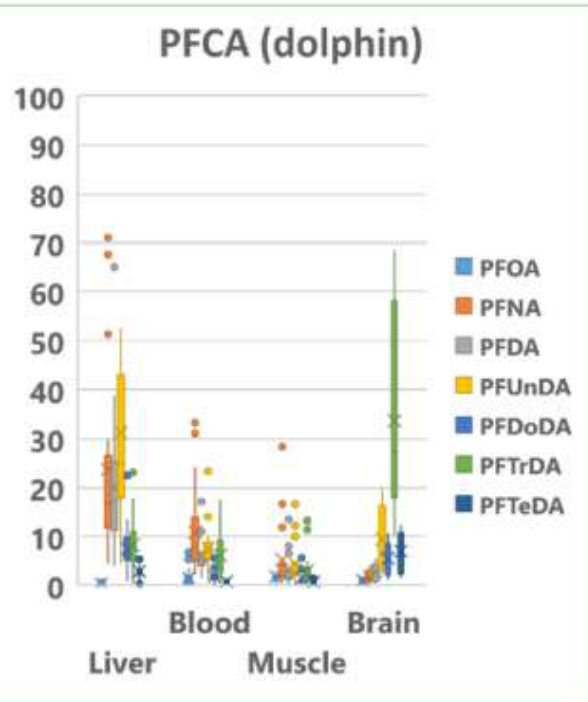
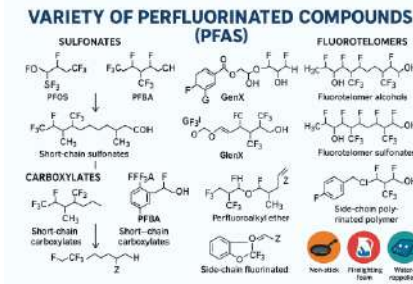
- Sea turtles (*Caretta caretta*)



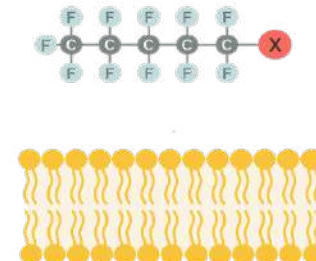
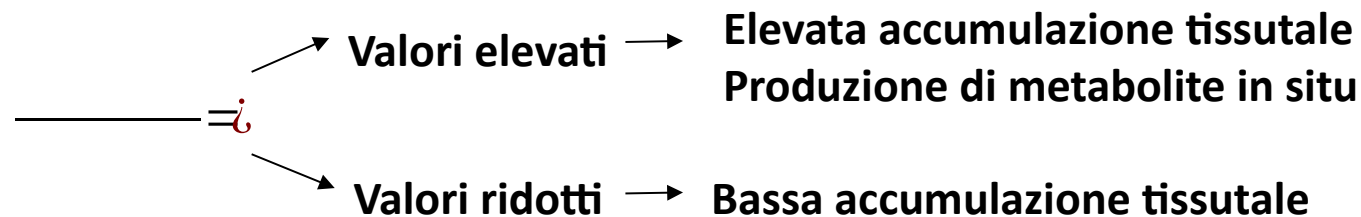
inshore
shallow sandy bottoms (max 30 m)



Perché ricercare PFAS in vertebrati marini?



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



Intervallo di concentrazione esaminato: Cosa significa 1 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ (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)



Come funziona uno spettrometro di massa Orbitrap

Cos'è l'Orbitrap?

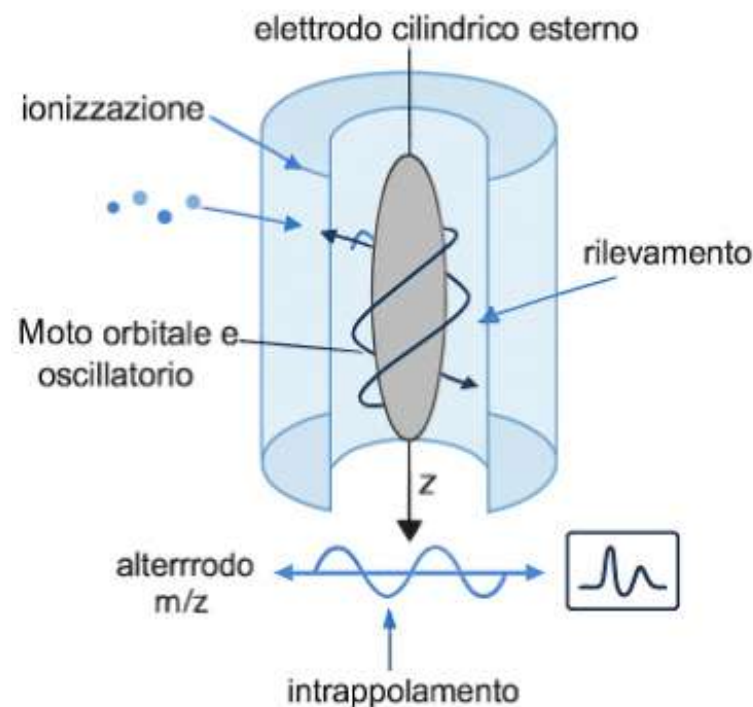
Strumento di spettrometria di massa ad alta risoluzione che consente di misurare il rapporto massa/carica delle molecole analizzando il movimento degli ioni in un campo elettrico.

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)

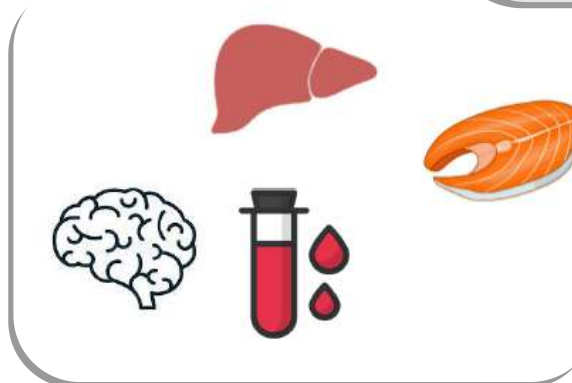
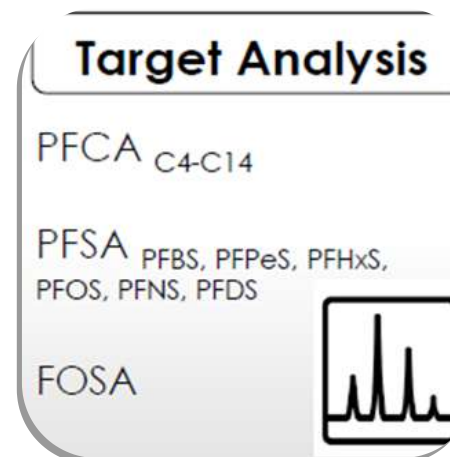
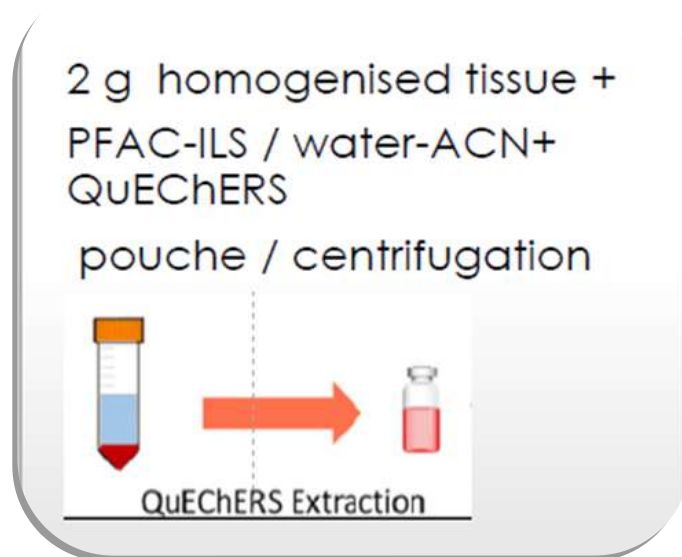


Metodo di analisi

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

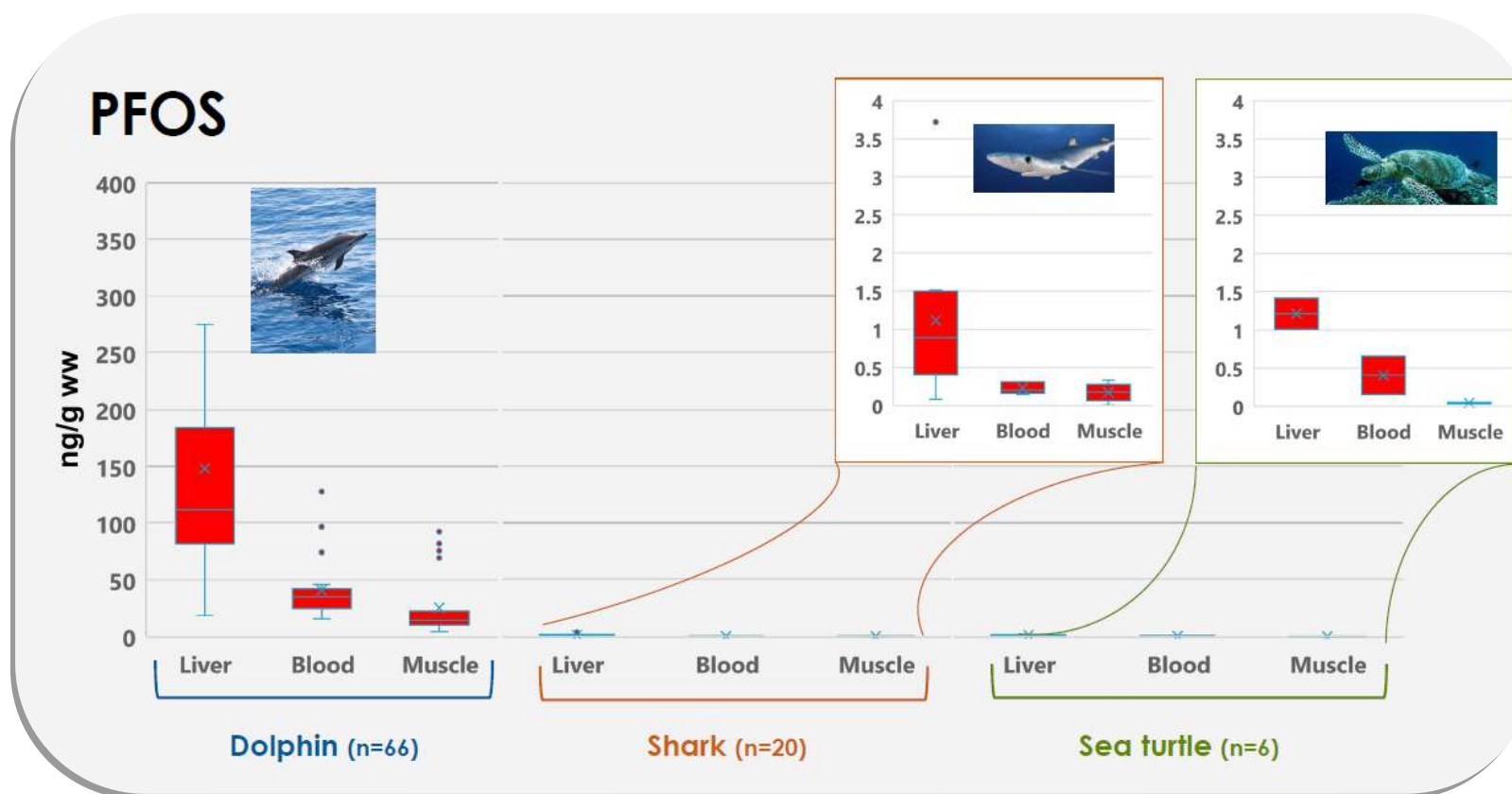
Metodo ufficiale ISO-EN-15662-2018 - modificato (Mazzetti et al., 2022)

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

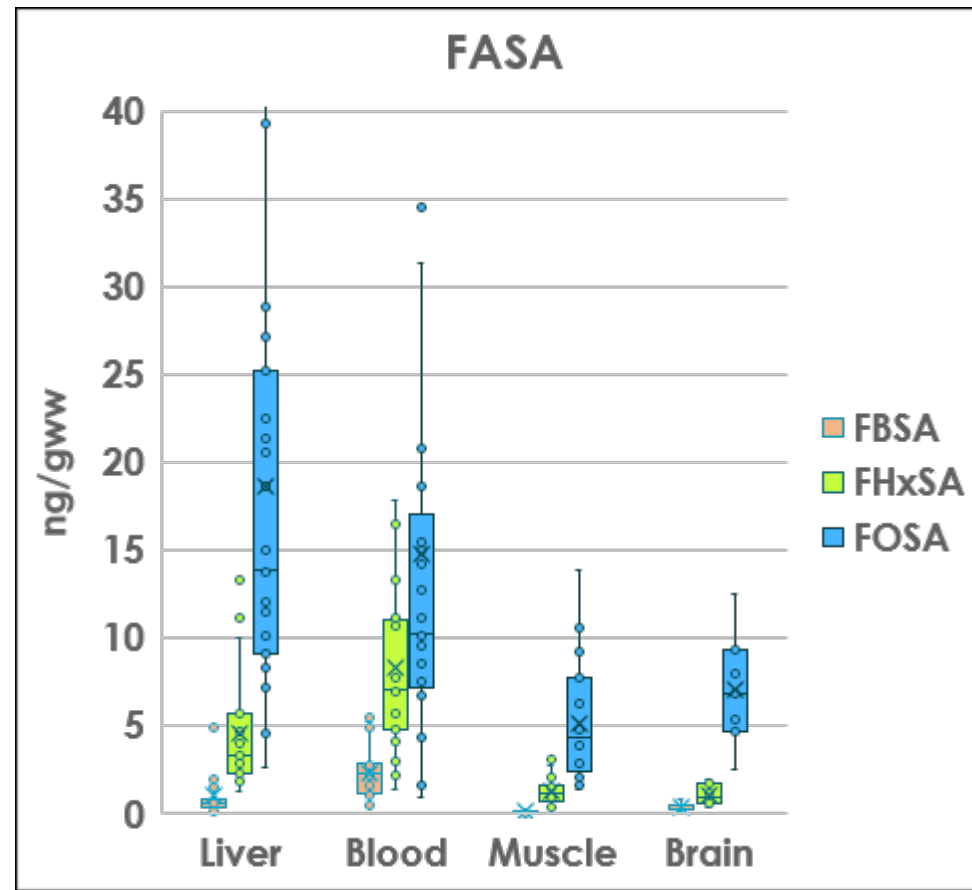
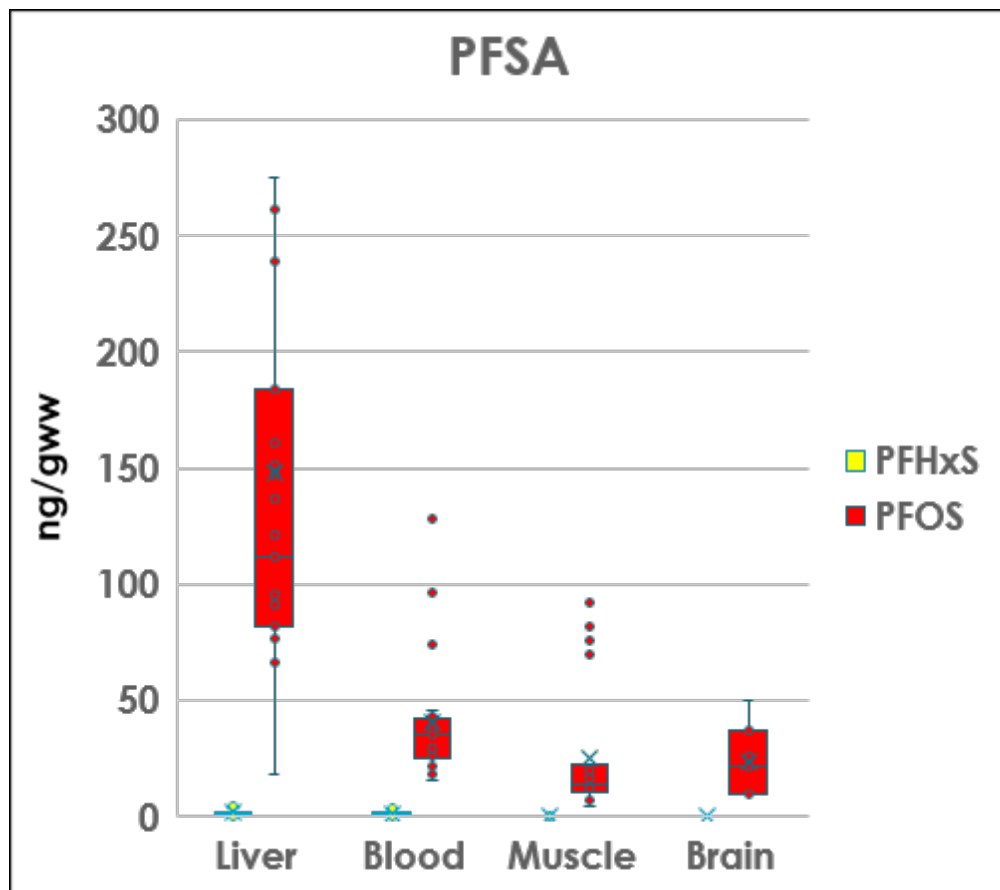


Acido Perfluorottansolfonico (PFOS) in vertebrati marini

- 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



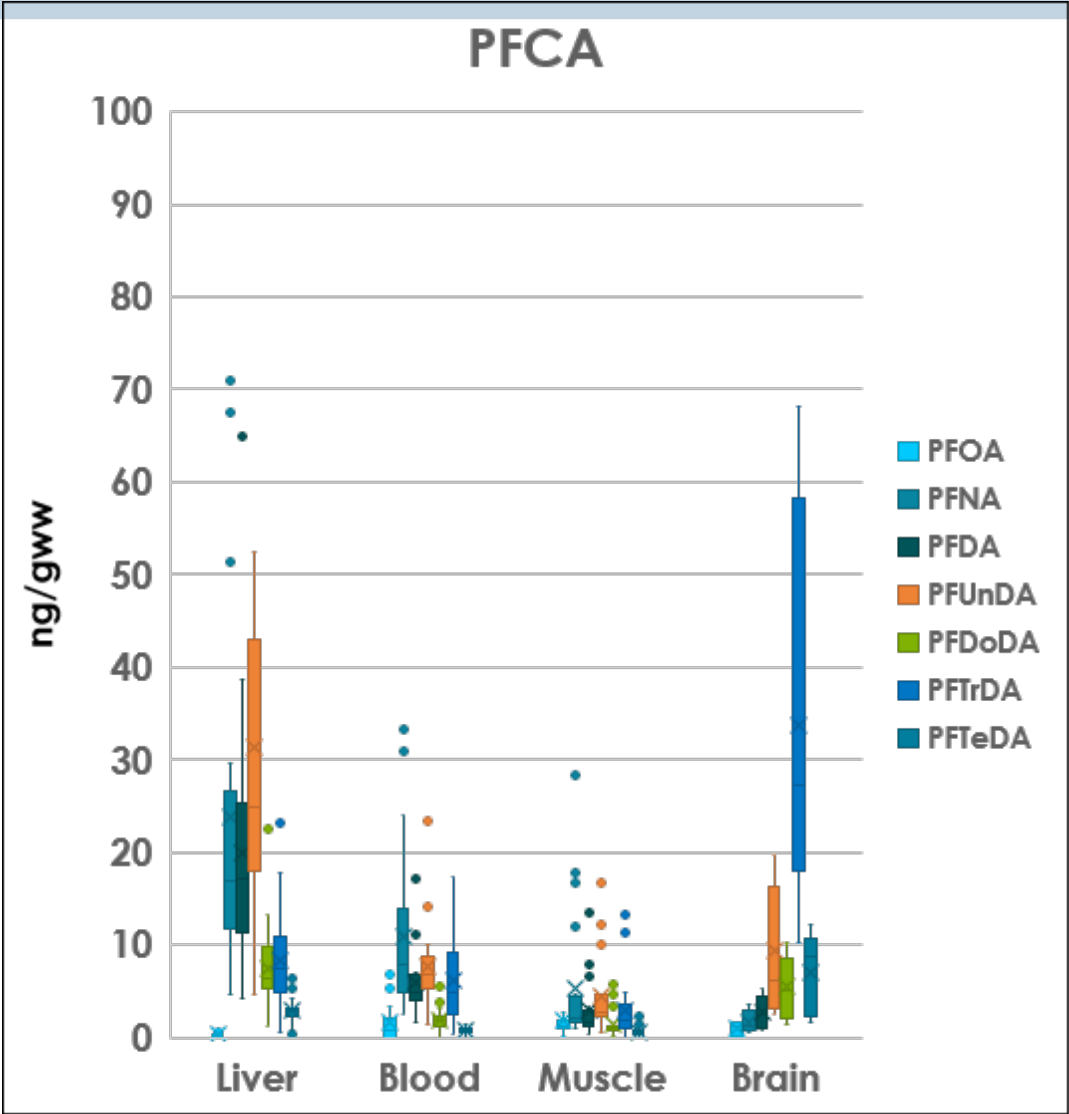
Distribuzione nei tessuti di Stenella Striata: Perfluorosolfoncomposti (PFSA e FASA)



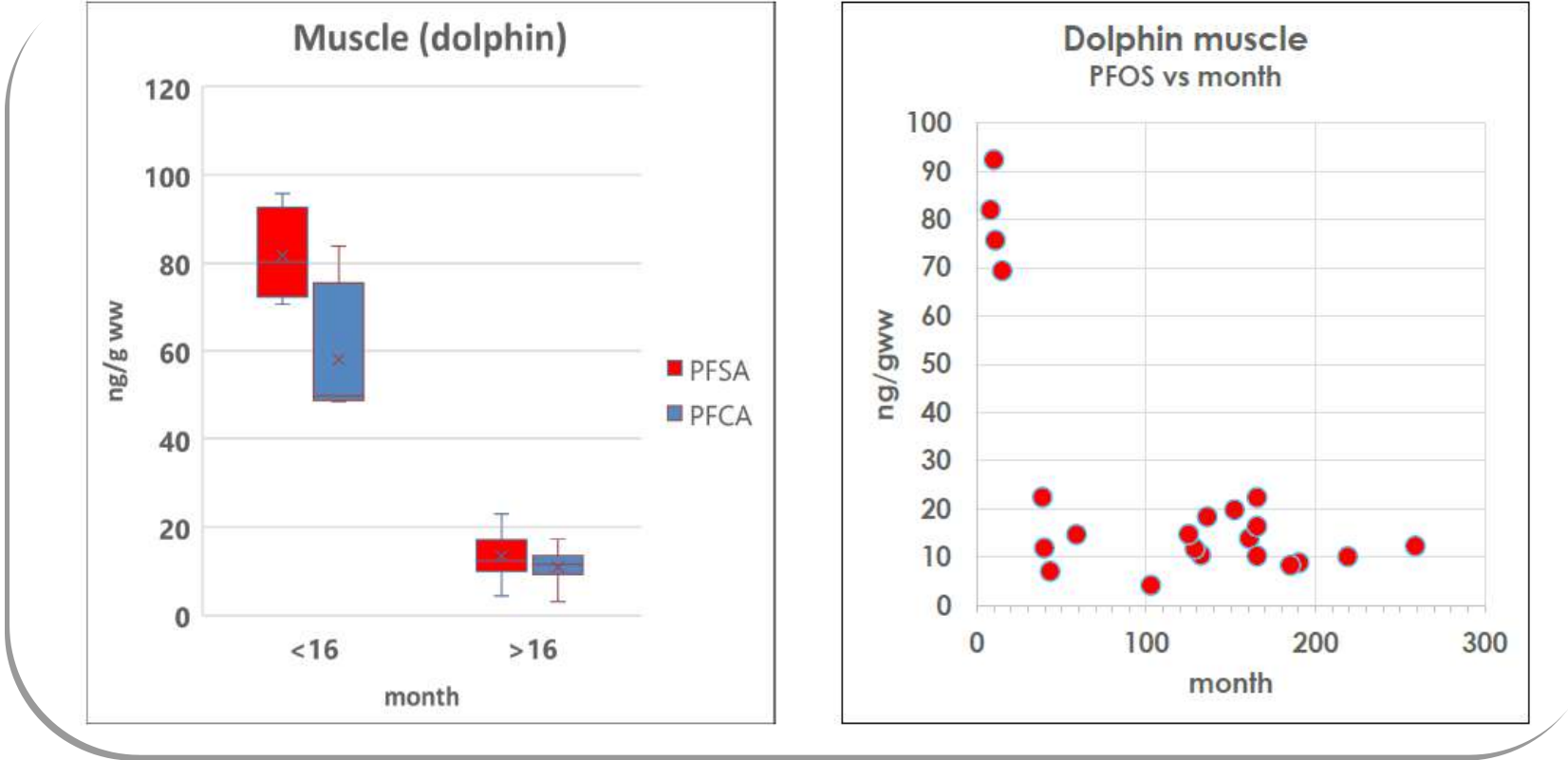
La FOSA (perfluorottansolfonammide) può essere metabolizzata a PFOS (acido perfluorottansolfonico) attraverso reazioni di ossidazione e idrolisi, soprattutto nel fegato.

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

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



Composti perfluoroalchilici (PFAS): tendenza in Stenella striata



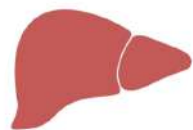
DESCRITTORE	DIFFERENZE
Sesso	Non è stata rilevata una differenza significativa nella concentrazione dei PFAS tra i maschi e le femmine
Età (Peso)	E' stata rilevata una maggiore concentrazione di PFAS negli individui giovanili rispetto agli adulti



REGIONE
TOSCANA



Distribuzione nei tessuti di Stenella Striata: Fegato



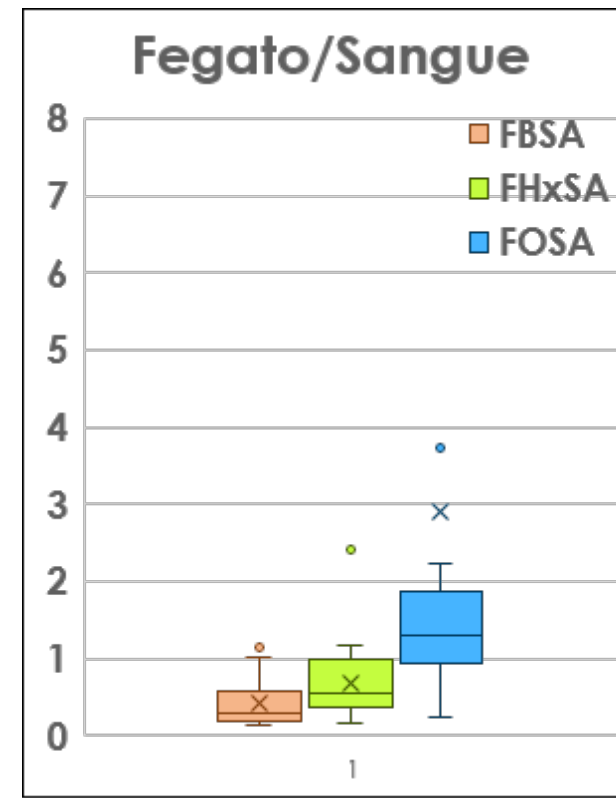
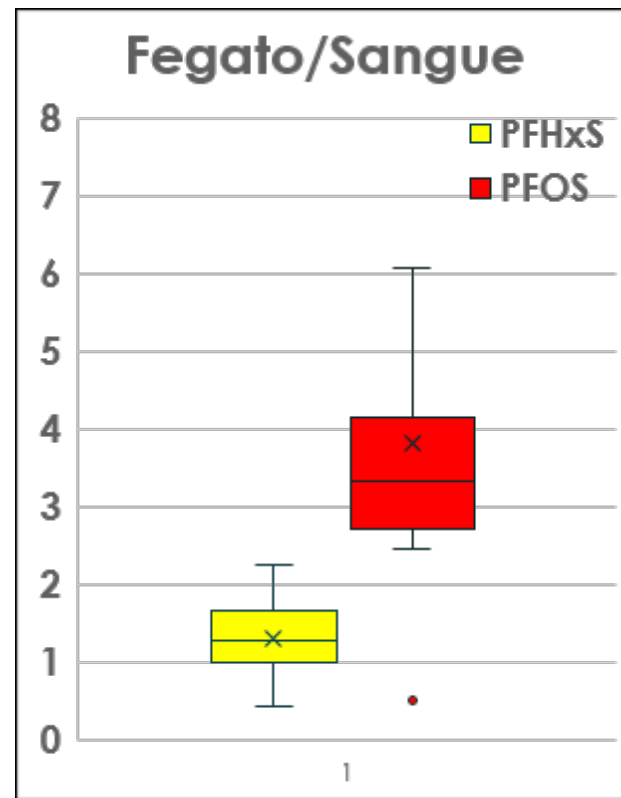
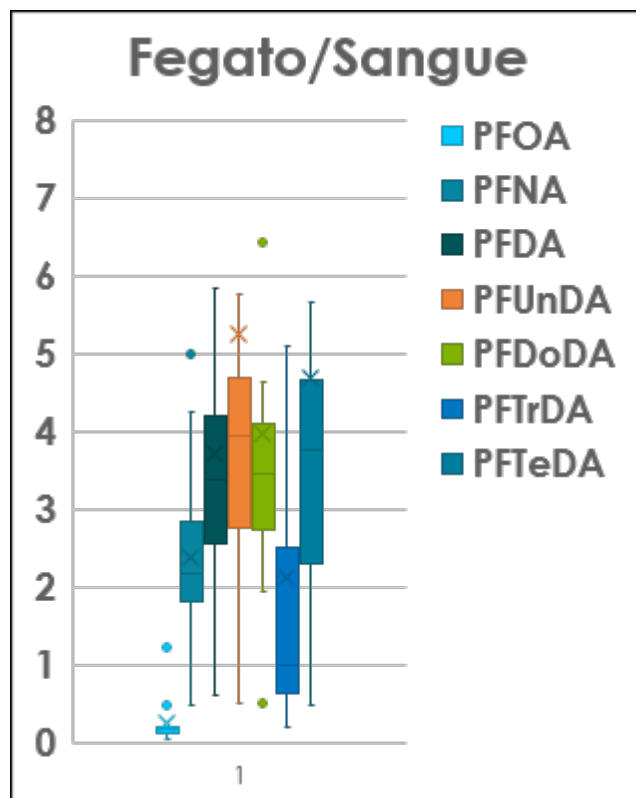
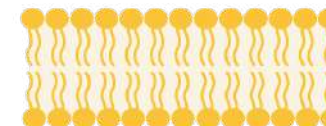
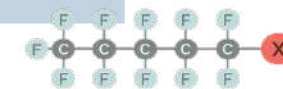
=i

Valori elevati

Elevata accumulazione tissutale
Produzione di metabolite in situ

Valori ridotti

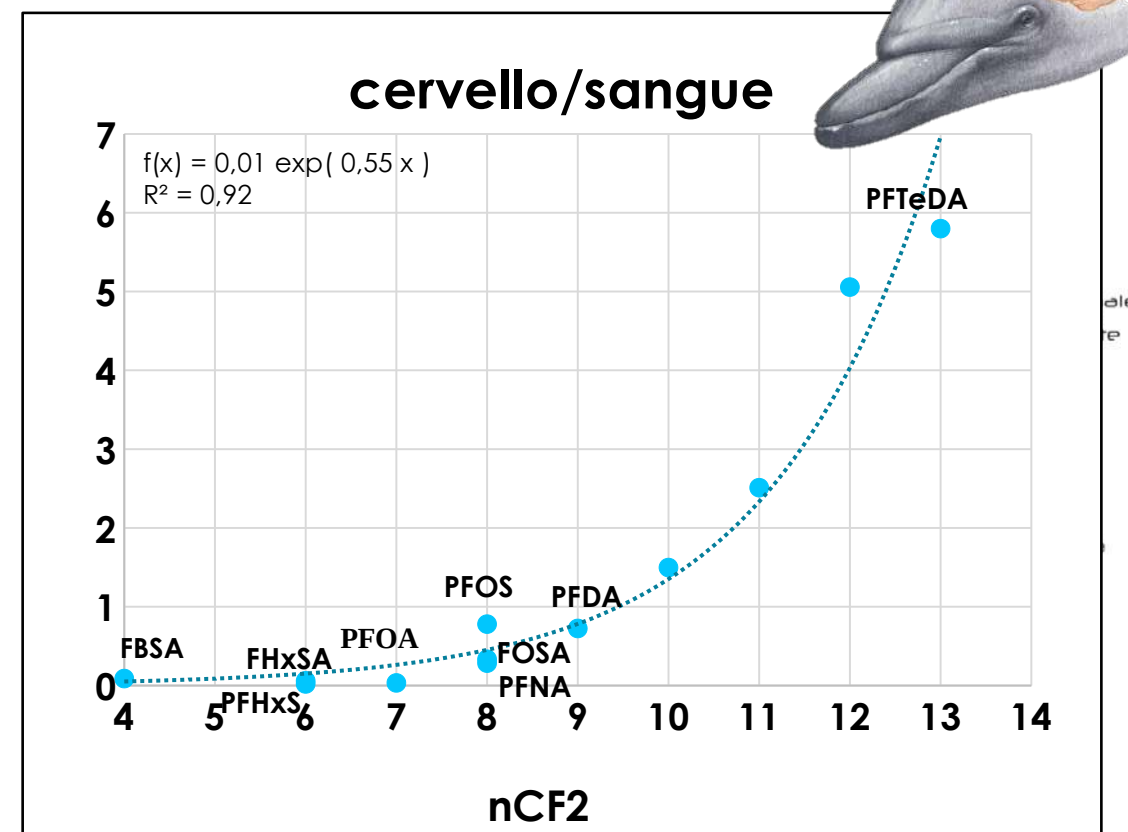
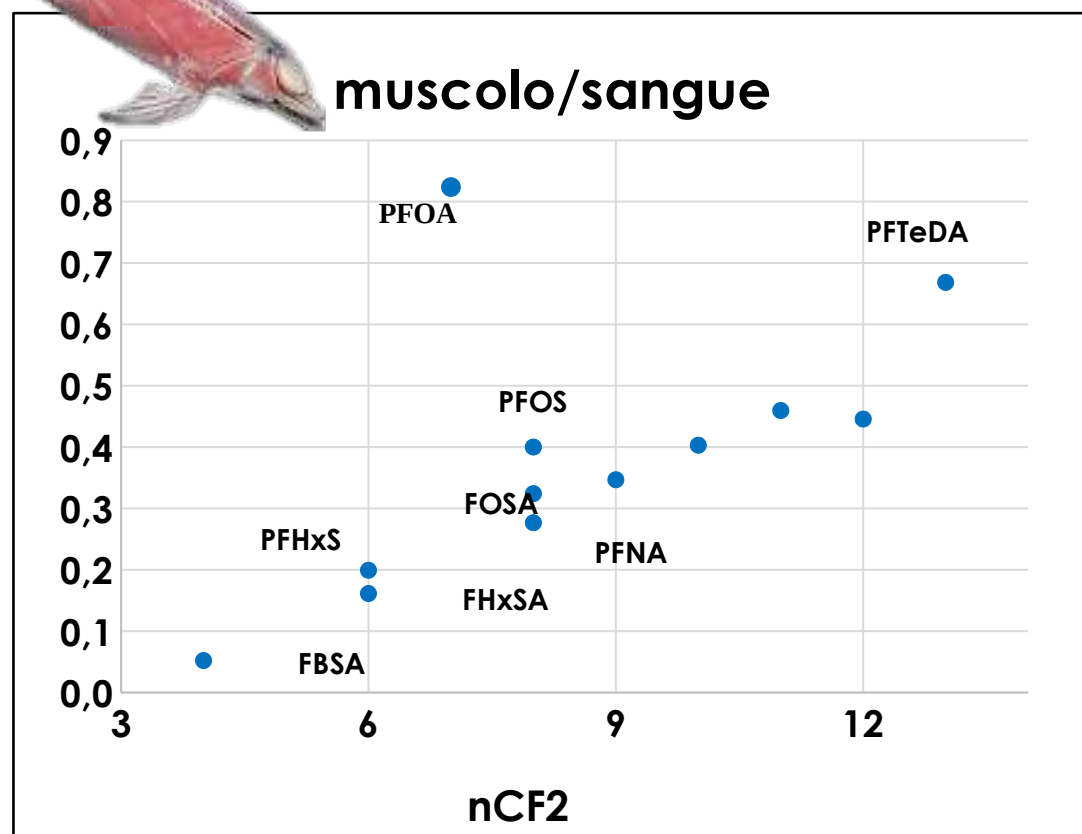
Bassa accumulazione tissutale



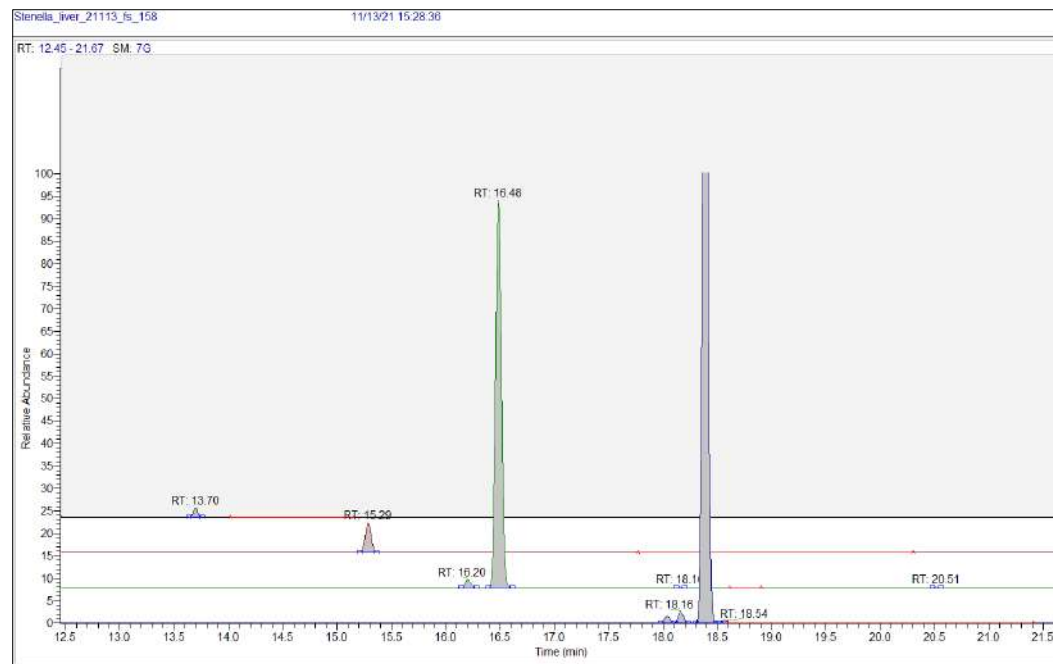
Distribuzione nei tessuti di Stenella Striata: Muscolo e Cervello

Valori elevati → Elevata accumulazione tissutale
Produzione di metabolite in situ

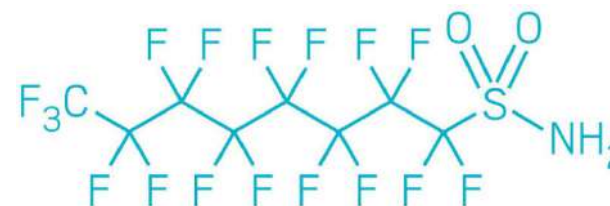
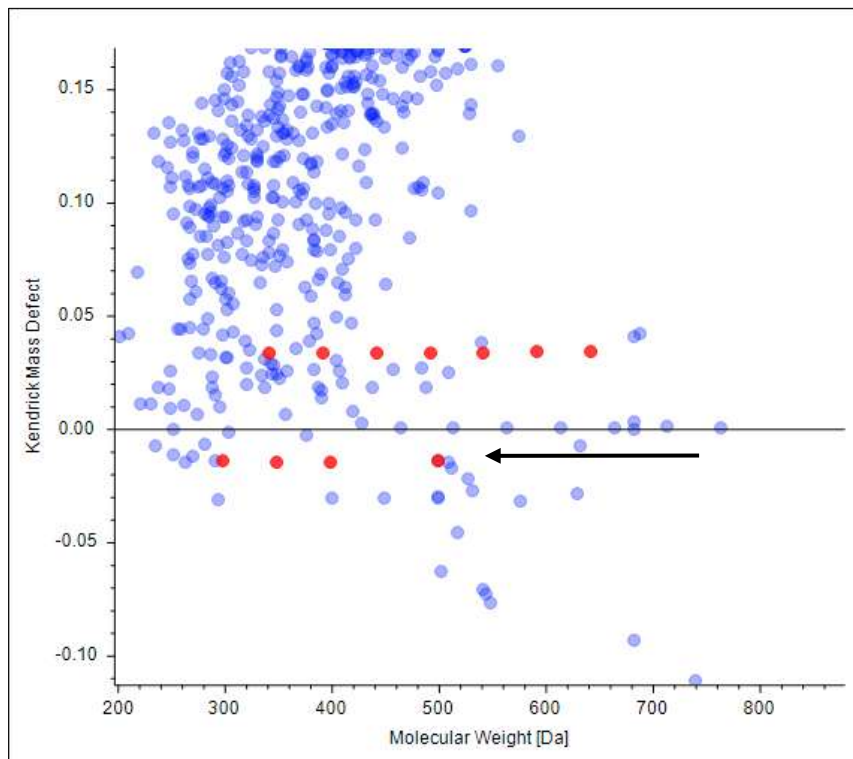
Valori ridotti → Bassa accumulazione tissutale



Rilevazione di composti non obiettivo (Untarget): FASA



Isotopic pattern
 $KDM-CF_2 = -0.014$ (round)
 MS^2 fragmentation



Perfluorooctansulfonamide

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

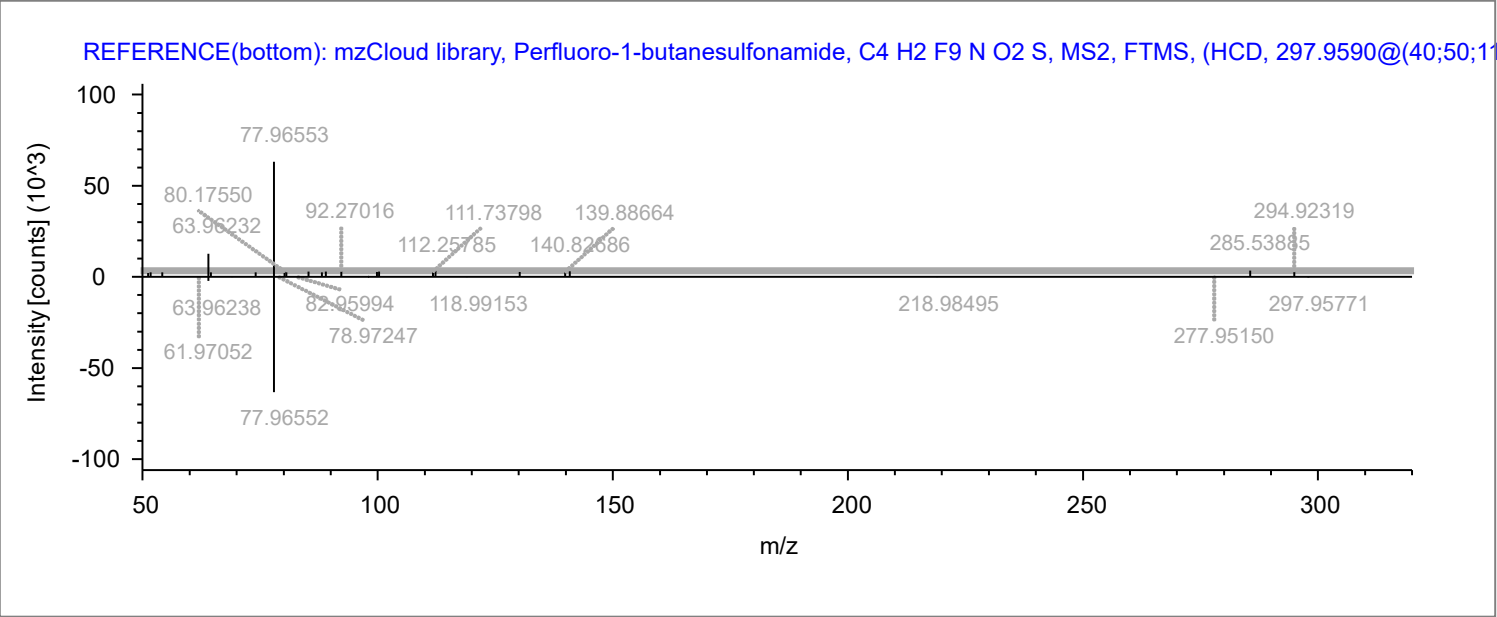
1^a BIENNALE
DEL MARE E DELL'ACQUA
**Blu
Livorno**
1^a EDIZIONE



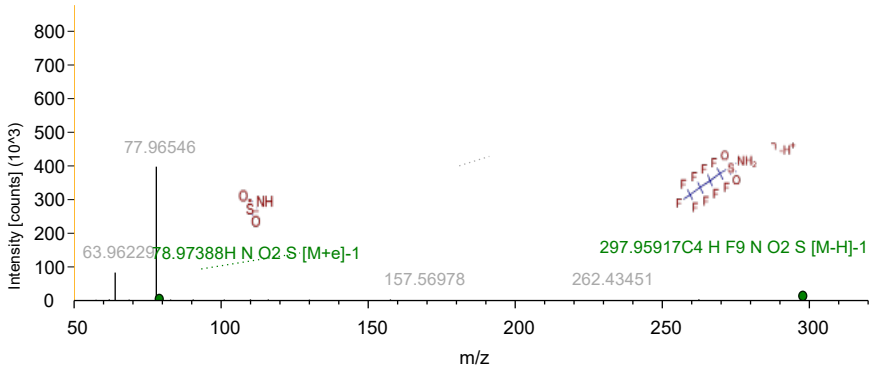
Rilevazione di composti non obiettivo (Untarget): FASA



- FBSA mzCloud library spectrum match

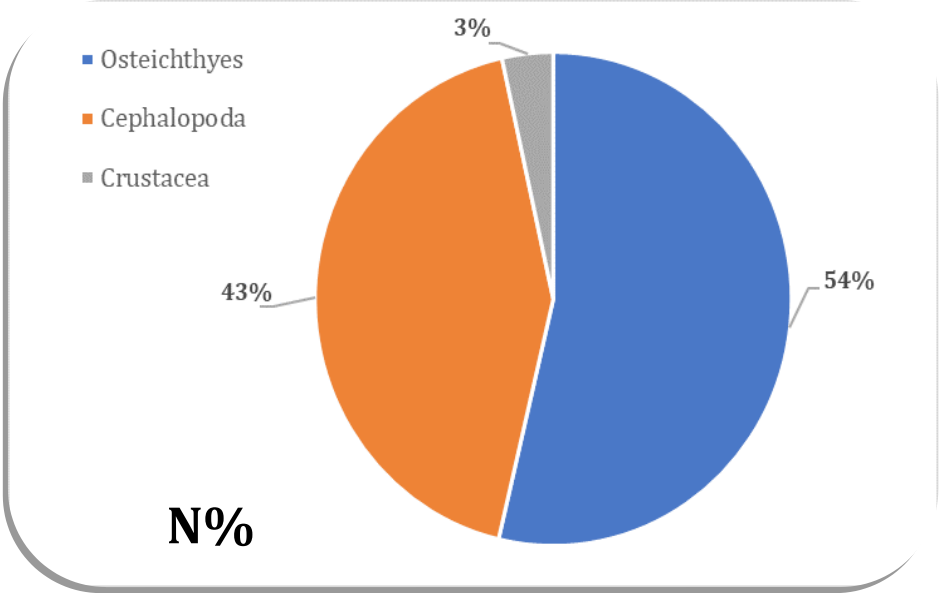


FiSh Coverage

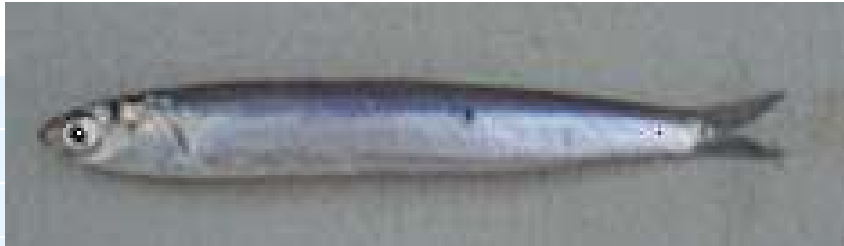


Compound Match	Structure	Name	Formula	Molecular Weight	ΔMass [Da]	ΔMass [ppm]	Confidence	Match	Best Match	Best Sim. Match	Type	mzCloud ID
Full Match		Perfluoro-1-butanefulfonamide	C ₄ H ₂ F ₉ N O ₂ S	298.96625	-0.00002	-0.06	9.4	87.8	87.8		Identity	Reference-8362

Analisi di PFOS su prede della Stenella Striata: studio preliminare



Prede preferenziali della Stenella Striata



Common Name		PFOS
0-400 m Depth		
ASH2	Argentina shyraena	<0,1
Anchovy		1,4
Anchovy		1,4
European Hake		0,1
370 m Depth		
		0,9
		1,5
PLO1	Parapenaeus longirostris	0,4
PLC	Deep-water rose shrimp	0,3
SOV	Common Bobtail	0,6
SOV	Common Bobtail	0,7



0-400 m Depth

REGIONE TOSCANA

Conclusioni

Le stenelle meridionali e settentrionali 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^a BIENNALE
DEL MARE E DELL'ACQUA
**Blu
Livorno**
1^a 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 complementariamente 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.¹, Mancusi C.^{2,3}, Roscioli C.¹, Polesello S.¹, Rusconi M.¹, Altamura P.², Bairo R.T.², Parolini M.⁴, De Felice B.⁴, Mazzetti M.²
¹Istituto di Ricerca sulle Acque, CNR, via Mulino, 19, 20861 Brugherio, MB, Italia
²Agenzia Regionale Per l'Ambiente Toscana (ARPAT), Via Marradi, 114, 5716 Livorno, Italia
³Dipartimento di Scienze Fisiche, della Terra e dell'Ambiente, Università degli Studi di Siena, strada Laterina, 8, 53100 Siena, Italia
⁴Dipartimento di Scienze e Politiche Ambientali, Università degli studi di Milano, Via Celoria, 26, 20133 Milano, Italia

9th International Symposium MONITORING OF MEDITERRANEAN COASTAL AREAS: problems and measurements techniques

Livorno June 14-15-16 2022

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

Michele Mazzetti¹, Letizia Marsili^{1,4}, Sara Valsecchi¹, Claudio Roscioli¹, Stefano Polesello¹, Paolo Altamura¹, Alessandro Voliani¹, Cecilia Mancusi^{1,3}

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

²IRSA-CNR, Brugherio Monza Brianza (Italy)

³University of Siena, Siena, Italy

⁴CIRCE – Siena, Italy

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.¹, Mancusi C.², Roscioli C.¹, Marsili L.⁴, Polesello S.¹, Altamura P.², Bairo R.T.², Parolini M.¹, De Felice B.⁴, Mazzetti M.²
¹Istituto di Ricerca sulle Acque, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Brugherio, MB, Italia; ²Agenzia Regionale Per l'Ambiente Toscana (ARPAT), Livorno, Italia; ³Dipartimento di Scienze Fisiche, della Terra e dell'Ambiente, Università degli Studi di Siena, Siena; ⁴Centro Interuniversitario di Ricerca sui Cetacei (CIRCE), INFRA, Siena; ⁵Dipartimento di Scienze e Politiche Ambientali, Università di Milano, Milano
E-mail to: valsecchi@irsa.cnr.it

BIENNALE DEL MARE E DELL'ACQUA
Blu Livorno
1^a EDIZIONE



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

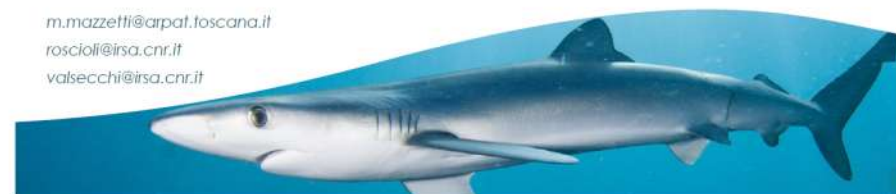
Michele Mazzetti - ARPAT, Livorno, Agenzia regionale per la protezione ambientale della Toscana

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



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

