



WWF *for a living planet*[®]



CONTAMINAZIONE CHIMICA NEL MEDITERRANEO: IL CASO DEL PESCESPADA



Contaminazione chimica nel Mediterraneo: il caso del pesc spada

Testo: Eva Alessi, Gianluca Tognon, Michela Sinesi, Cristiana Guerranti, Guido Perra e Silvano Focardi

Traduzione dall'inglese: Patrizia Zaratti

Editing: Eva Alessi e Patrizia Zaratti

Layout: Brettania L. Walker e Patrizia Zaratti

Ringraziamenti: un sentito grazie a Ninja Reineke per la sua valida collaborazione, a Patrizia Zaratti per il suo tempo e la sua competenza, ad Antonio di Natale per gli approfondimenti scientifici sul pesce spada, a Maria Cristina Fossi per i preziosi contributi tecnico-scientifici nel campo dell'ecotossicologia dei grandi pelagici e a molti altri ancora che hanno contribuito alla realizzazione di questo rapporto.

Foto:

Prima di copertina (da in alto a sinistra):

Posidonia (*Posidonia oceanica*), pianta endemica del Mediterraneo: © WWF-Canon / Michel Gunther

Tramonto a Isola Ruja, Sardegna: © Patrizia Zaratti

Tartaruga marina comune (*Caretta caretta*): © WWF-Canon / Michel Gunther

Su Sirboni, Sardegna: © Patrizia Zaratti

Murena (*Murena helena*): © Roberto Aquilano

Cormorani (*Phalacrocorax carbo*): © WWF-Canon / Frode Johansen

Pesce spada (*Xiphias gladius*): © Photosud

Stella di mare rossa (*Echinaster sepositus*): © Roberto Aquilano

Tursiope (*Tursiops truncatus*): © WWF-Canon / Chris M. Bahr

Spiaggia sabbiosa della costa mediterranea: © WWF-Canon / Michel Gunther

Gabbiano zampe gialle (*Larus cachinnans*): © WWF-Canon / Michel Gunther

Spiaggia sabbiosa della costa mediterranea: © WWF-Canon / Michel Gunther

Spiaggia sabbiosa della costa mediterranea: © WWF-Canon / Michel Gunther

Ventotene, fondale roccioso: © Roberto Aquilano

Ventotene, grotta costiera: © Roberto Aquilano

Barili di rifiuti tossici: © WWF-Canon / Donald Miller

All'interno del rapporto:

Pag. 6 (da in lato a sinistra): banco di Barracuda (*Sphyraena helleri*) © WWF-Canon / Cat Holloway; Anemone di mare (*Prostanthea simplex*) © WWF-Canon / Erling Svense; Squalo martello (*Sphyrna zygaena*) © WWF-Canon / Cat Holloway; piccolo di Tartaruga verde (*Chelonia mydas*) © WWF-Canon / Roger Hooper; Squalo bianco

(*Carcharodon carcharias*) © WWF-Canon / Jérôme Mallefet; polipi di corallo © WWF-Canon / Sylvia Earle; Manta (*Manta birostris*) © WWF-Canon / Cat Holloway

Pag. 12: pesce spada (*Xiphias gladius*) disegno di Fulco Pratesi

Pag. 30: Gabbiano reale (*Larus argentatus*): © WWF-Canon / Anton Vorauer

Quarta di copertina:

Foca monaca (*Monachus monachus*): © WWF-Canon / Jacques Trotignon

Publicato ad agosto 2006 dal WWF-World Wide Fund for Nature (già World Wide Fund) Italia. Ogni riproduzione, in parte o in toto, di questa pubblicazione deve riportare il titolo e i riconoscimenti e il succitato editore come proprietario dei diritti di copyright. © testo 2006 WWF Italia.

Tutti i diritti riservati.

INDICE

SOMMARIO ESECUTIVO.....	4
INTRODUZIONE.....	7
IL MAR MEDITERRANEO (ITALIA) E LA MINACCIA CHIMICA: I DISTRUTTORI ENDOCRINI NEL PESCE SPADA.....	12
Il pesce spada come indicatore di contaminazione ambientale.....	12
Presenza di contaminanti nel pesce spada.....	14
Rischi e benefici del consumo di pesce: un problema per la salute dell'uomo e dell'ambiente.....	21
Lo studio sul pesce spada.....	22
Cosa mostrano i dati.....	23
Considerazioni finali.....	28
FAUNA DEL MEDITERRANEO COME INDICATORE DELLA CONTAMINAZIONE CHIMICA.....	30
Introduzione.....	30
Fauna selvatica del Mediterraneo e composti organoclorurati.....	32
I composti organoclorurati nei mammiferi marini del Mar Mediterraneo.....	32
I composti organoclorurati in cormorani e gabbiani.....	35
I composti organoclorurati negli invertebrati.....	35
Fauna selvatica del Mar Mediterraneo e composti perfluorurati.....	36
Fauna selvatica e ritardanti di fiamma bromurati.....	37
Considerazioni finali.....	38
Il WWF chiede una legislazione più forte in materia di sostanze chimiche.....	39
BIBLIOGRAFIA (PARTE I e II).....	41

SOMMARIO ESECUTIVO

Negli ultimi anni sono andate sempre più aumentando la consapevolezza e la percezione delle crescenti e numerose minacce ambientali legate alle attività umane. Tra queste, una riguarda i potenziali danni associati alla mancanza di una corretta gestione delle sostanze chimiche tossiche di sintesi. Tali sostanze vengono immesse nell'ambiente attraverso moltissime vie, fra cui il rilascio durante i processi di produzione, gli effluenti industriali, le applicazioni dirette, lo smaltimento, il trasporto e una moltitudine di impieghi diversi. Di conseguenza, la contaminazione ad opera degli inquinanti organici persistenti (POP) si è diffusa in tutto il mondo, giungendo fino agli esseri umani, alla fauna e flora selvatiche. Gli ecosistemi marini, tra cui il Mar Mediterraneo, rappresentano i recettori finali in cui si concentrano la maggior parte delle sostanze chimiche inquinanti.

La regione del Mediterraneo consiste in un complesso scenario geografico, ecologico, culturale e socio-politico. A causa del limitato ricambio idrico, il Mar Mediterraneo risulta estremamente sensibile all'accumulo di sostanze inquinanti che possono portare ad una progressiva degradazione dell'ecosistema marino. I livelli chimici di molte sostanze, tra cui i ritardanti di fiamma bromurati e i composti perfluorurati, sono in aumento nella catena alimentare marina e se ne prevede il loro continuo incremento.

Questo nuovo rapporto del WWF, diviso in due parti, intende dimostrare l'accumulo di inquinanti chimici di sintesi nel Mar Mediterraneo e nella sua fauna selvatica. La prima parte del rapporto presenta i nuovi dati di uno studio sulla valutazione della contaminazione da sostanze chimiche nel pesce spada (*Xiphias gladius*) del Mediterraneo; le analisi sono state effettuate dal gruppo di ricerca del Prof. Silvano Focardi dell'Università di Siena. Questa ricerca, determinando nei tessuti del pesce spada sia la presenza di sostanze chimiche già messe al bando da decenni, come il DDT, sia di più recenti composti chimici, costituisce un significativo contributo alla letteratura scientifica esistente, incentrata principalmente su un ristretto numero di inquinanti, quali pesticidi policlorurati, diossine e composti diossino-simili. La seconda parte del rapporto presenta i dati dei più interessanti e recenti studi scientifici, mettendo in evidenza come la contaminazione della fauna selvatica del Mediterraneo sia tale da destare forti preoccupazioni. Infatti, molte delle sostanze chimiche persistenti e bioaccumulabili sono state collegate a possibili e gravi effetti sulla salute, tra cui l'alterazione dello sviluppo sessuale e neurologico, del sistema riproduttivo e immunitario di animali e persone, oltre a causare gravi perturbazioni agli ecosistemi nel loro complesso.

Nello studio sono stati analizzati 29 campioni di tessuto muscolare ed epatico, prelevati da 17 esemplari adulti di pesce spada catturati nel Mediterraneo (Mar Tirreno orientale e meridionale) nel 2005. Nei campioni è stata valutata la contaminazione da 28 sostanze chimiche con proprietà di interferenti del sistema endocrino¹: 7 residui di pesticidi organoclorurati (il fungicida esaclorobenzene [HCB] e 6 isomeri e

¹ Il sistema endocrino è un complesso sistema di ghiandole, il cui scopo è presiedere alle più importanti funzioni fisiche, fra cui la riproduzione, la crescita, lo sviluppo, il mantenimento dei normali livelli di glucosio e della pressione

metaboliti dell'insetticida DDT); 19 ritardanti di fiamma bromurati (congeneri dei polibromodifenileteri [PBDE]) e 2 composti perfluorurati (perfluottano sulfonato [PFOS] e l'acido perfluorottanoico [PFOA]).

Da quanto risulta agli autori, questo studio riporta i primi dati disponibili sulla contaminazione del pesce spada dell'area mediterranea da parte di alcuni tra i più utilizzati ritardanti di fiamma bromurati: i polibromodifenileteri (PBDE), composti altamente persistenti e bioaccumulabili, sulla cui presenza nelle specie del Mediterraneo si hanno ancora pochi dati. In particolare, sebbene alcune le miscele di PBDE di uso commerciale, penta- e octa-BDE, siano state messe al bando nell'Unione Europea nel 2004, vengono ancora utilizzate in altre parti del mondo e continueranno, dunque, a persistere nell'ambiente marino per molti anni a venire.

I ritardanti di fiamma sono stati rinvenuti in tutti gli esemplari di pesce spada, ad eccezione di uno. Concentrazioni di PBDE tra 189 e 11.184 pg/g p.f. sono state riscontrate nei campioni di fegato analizzati, mentre nei campioni di muscolo risultano comprese tra <0,04 e 1882 pg/g p.f. I congeneri prevalenti sono stati il BDE-47 e il BDE-100, due dei più comuni composti rinvenuti negli organismi marini.

A differenza dei composti organoclorurati, rintracciati in tutti i campioni analizzati, PFOA e PFOS non sono stati rilevati. I dati sulla contaminazione del pesce spada da composti organoclorurati sono in generale comparabili con i livelli osservati in studi precedenti, sebbene il *pp'*-DDE (un metabolita del DDT) mostri concentrazioni lievemente più alte rispetto ad altre ricerche condotte lungo la costa italiana. In linea generale, nonostante negli ultimi 15 anni il loro livello sia andato diminuendo, a tutt'oggi, malgrado le forti restrizioni e/o la messa al bando del DDT, i suoi isomeri e metaboliti (in particolare il *pp'*-DDE) sono ancora rintracciabili nel pesce spada in concentrazioni medie di 173 ng/g p.f. nel muscolo e di 309 ng/g p.f. nel fegato. I livelli del pesticida HCB, anch'esso messo al bando, sono risultati bassi, compresi tra <0,01 e 0,53 ng/g p.f. nei campioni di muscolo e tra <0,01 a 0,84 ng/g p.f. nei campioni di fegato.

Il pesce spada, oltre a rappresentare un componente importante dell'ecosistema marino, è una specie ad elevato valore commerciale costituendo parte integrante della dieta umana. Se da un lato il consumo di pesce offre un prezioso apporto nutrizionale di proteine e acidi grassi, dall'altro rappresenta una delle principali vie di esposizione ai contaminanti per l'uomo. Questo rapporto non intende analizzare i pro e i contro relativi al consumo di pesce è, invece, finalizzato ad aumentare la consapevolezza sulla diffusione della contaminazione tra le specie selvatiche e ad evidenziare la necessità di una migliore gestione delle sostanze

sanguigna ed il metabolismo. Le principali ghiandole endocrine sono la ghiandola pituitaria, la tiroide, il pancreas, la ghiandola surrenale, l'ipotalamo, i testicoli e le ovaie. Queste ghiandole producono ormoni, che sono i messaggeri chimici naturali, che viaggiano nel sangue raggiungendo gli organi e i tessuti allo scopo di controllarne e regolarne il funzionamento. Gli ormoni si legano a molecole proteiche, chiamate recettori, che decodificano e rispondono ai segnali ormonali. Questo legame, spesso paragonato a un sistema formato da chiave e serratura, provoca una risposta da parte dei tessuti in base alle loro specifiche funzioni.

chimiche di sintesi. Le principali priorità per la gestione di tali sostanze nel Mediterraneo sono rappresentate dall'adozione di un REACH (la bozza di regolamento dell'Unione Europea in materia di sostanze chimiche) potenziato e dalla ratifica e implementazione dei protocolli della Convenzione di Barcellona per la protezione del Mar Mediterraneo.



INTRODUZIONE

La regione del Mediterraneo rappresenta un complesso insieme geografico, climatico, idrologico, ecologico, culturale e socio-politico. Caratterizzato da un elevato livello di biodiversità, il Mediterraneo è uno dei mari più ricchi del mondo, soprattutto in prossimità delle zone costiere, per flora e fauna, con un'eccezionale diffusione di specie endemiche (UNEP/MAP/WHO, 1999; EEA, 2006). Da una stima approssimativa, più di 8.500 specie di grandi animali marini vivono nel Mediterraneo (Bianchi e Morri, 2000). Tale ricchezza di biodiversità rappresenta dall'8 al 9% del numero totale di specie marine al mondo e, ancora oggi, se ne continuano a rilevare di nuove negli strati marini profondi e nelle aree inesplorate (EEA, 2006), dato particolarmente significativo in considerazione del fatto che l'area del Mediterraneo equivale allo 0,82% dell'area totale degli oceani e il volume allo 0,32% del volume totale degli oceani. Inoltre, il Mar Mediterraneo ospita numerose specie marine a rischio: la foca monaca (*Monachus monachus*), della quale solo 350 - 400 individui sono attualmente presenti nel mondo, la tartaruga verde (*Chelonia mydas*) e la tartaruga comune (*Caretta caretta*), la cui origine risale a 100 milioni di anni fa e che nidifica sulle spiagge del Mediterraneo, 18 specie di cetacei, delle quali 7 osservabili in tutti i periodi dell'anno tra cui: il globicefalo (*Globicephala melas*), la balenottera comune (*Balaenoptera physalus*), il capodoglio (*Physeter macrocephalus*), il delfino comune (*Delphinus delphis*), la stenella striata (*Stenella coeruleoalba*), il tursiopo (*Tursiops truncatus*) e il grampo (*Grampus griseus*), e infine la posidonia (*Posidonia oceanica*) pianta fanerogama marina endemica, il cui ruolo è cruciale nell'economia degli ecosistemi marini costieri, per motivi di carattere sia biologico sia fisico (riparo, produzione di ossigeno, fonte diretta e indiretta di nutrimento per pesci ed altri organismi, fissazione e stabilizzazione dei fondali e freno all'erosione costiera) (Holmer *et al.*, 2003). Il Mar Mediterraneo costituisce anche un'importante area di pesca commerciale; delle 900 specie di pesci presenti, 100 sono sfruttate a scopi commerciali e tra queste, molte possiedono un elevato valore di mercato. Nel Mar Mediterraneo, il destino degli esseri umani e quello della natura sono strettamente interconnessi.

La contaminazione chimica rappresenta una seria minaccia a livello globale e il Mar Mediterraneo risulta particolarmente vulnerabile: è il più grande mare semi-chiuso del mondo, circondato a nord da paesi con un forte tasso d'industrializzazione e, lungo tutto il suo bacino, da paesi ad elevato sviluppo agricolo. Molte di queste attività umane costituiscono una grave fonte di degradazione per il Mediterraneo, le cui peculiarità giocano un ruolo cruciale nell'accumulo, nella diffusione e nell'impatto delle sostanze inquinanti nell'intera regione. Le principali caratteristiche del *Mare Nostrum* (tra cui l'alta temperatura, l'alta salinità, il regime microtidale²) influenzano i cicli fisici, chimici e biologici che incidono su tutti i processi ecologici (EEA, 2006). Nel corso dell'ultima decade, i reflui industriali, agricoli e urbani si sono riversati nel mare attraverso gli scarichi costieri, i fiumi e l'atmosfera, aumentando considerevolmente il tasso d'inquinamento con conseguente degradazione progressiva dell'ecosistema (UNEP, 1996, 2002). Nella catena alimentare marina,

² Il regime idrologico ridotto, inferiore a 50 cm, rallenta la degradazione e la diffusione dei contaminanti, contribuendo in maniera significativa ad aumentare i tempi di residenza dei contaminanti chimici e a favorirne l'accumulo.

il bioaccumulo dei composti chimici è favorito dalle proprietà fisico-chimiche delle sostanze inquinanti e dalle caratteristiche oceanografiche del Mediterraneo stesso:

1. molti inquinanti chimici sono persistenti: si degradano molto lentamente nell'ambiente e, per la loro capacità di legarsi alla materia organica e, in particolare, ai tessuti grassi, possono accumularsi lungo le catene alimentari, soprattutto nelle specie all'apice della catena stessa (Aguilar e Borrell, 1994a; 1994b; Borrell *et al.*, 1996), rappresentando, anche per la salute umana, un potenziale fattore di rischio;
2. il Mar Mediterraneo comunica con l'Atlantico attraverso lo Stretto di Gibilterra. Il flusso attraverso lo stretto ($5 \cdot 10^{13}$ m³ all'anno in entrata con una riduzione del 4% in uscita [Ferrara e Maserti, 1986]) non consente un ricambio d'acqua significativo, determinando così un aumento del tempo di permanenza delle sostanze chimiche e favorendone l'accumulo nelle matrici biotiche e abiotiche.

Gli inquinanti organici persistenti (POP) sono sostanze chimiche semivolatili e mobili, che rappresentano i prodotti e sottoprodotti dell'industria. Dotati di proprietà tossiche, contrariamente ad altri inquinanti resistono alla degradazione e risultano quindi particolarmente nocivi per la salute umana e l'ambiente. Si accumulano negli organismi viventi e si propagano per mezzo dell'aria, dell'acqua e delle specie migratrici, concentrandosi negli ecosistemi terrestri e acquatici. La loro diffusione oltrepassa i confini e le frontiere, rendendo globale il problema della contaminazione. Le capacità di bioaccumulo, bioconcentrazione e biomagnificazione delle sostanze chimiche persistenti negli organismi e nelle catene alimentari dipendono dalle loro proprietà intrinseche (idrofobicità, lipofilicità e resistenza alla degradazione), da fattori ambientali (grado di salinità, temperatura, concentrazione di altre sostanze chimiche organiche e potenziale redox), da fattori biotici (modalità di nutrizione dell'organismo, posizione trofica, concentrazione lipidica e metabolismo) e dalla biodisponibilità (input chimici in corso, meccanismi di trasporto e grado di contaminazione).

Questo rapporto non intende fornire un'analisi complessiva dello stato dell'ecosistema del Mar Mediterraneo, ma affrontare in dettaglio alcune problematiche emergenti relative alla contaminazione diffusa ad opera di un gruppo di sostanze chimiche tossiche. In particolare, sono trattate le sostanze di origine industriale e sono, invece, esclusi i metalli pesanti o gli inquinanti provenienti dai processi di combustione, come i PAH o le diossine. Per ulteriori approfondimenti, si rimanda ai rapporti dell'EEA e dell'UNEP (vedi Bibliografia), che forniscono un'analisi più completa sulle tematiche di ricerca e monitoraggio relative all'ambiente marino del Mediterraneo.

Nonostante esistano numerosi trattati o convenzioni (come la Convenzione di Barcellona [vedi box 1] e la Convenzione POP [vedi box 2]) volti a proteggere il bacino del Mediterraneo, il mare continua a risentire degli effetti dovuti dell'aumento dell'inquinamento. L'attuale legislazione in materia di sostanze chimiche è, infatti, a tutt'oggi inadeguata a garantire la protezione della fauna selvatica e della salute umana.

BOX 1 – LA CONVENZIONE DI BARCELLONA

La Convenzione di Barcellona per la Protezione del Mar Mediterraneo dall'Inquinamento, siglata il 16 febbraio 1976 ed entrata in vigore il 12 febbraio 1978, costituisce, sotto gli auspici del Programma per l'Ambiente delle Nazioni Unite (UNEP), lo strumento legale del Mediterranean Action Plan (MAP), uno sforzo regionale cooperativo che coinvolge i 21 paesi che si affacciano sul Mar Mediterraneo e l'Unione europea. Tramite il piano d'azione del MAP, le parti contraenti la Convenzione di Barcellona ed i suoi protocolli sono intenzionate ad affrontare la sfida costituita dalla protezione dell'ambiente marino e costiero, implementando nel contempo piani regionali e nazionali finalizzati alla realizzazione di uno sviluppo sostenibile.

Modificata dalle parti contraenti nel 1995, la Convenzione di Barcellona, ha cambiato titolo diventando "Convenzione per la protezione dell'ambiente marino e la regione costiera del Mediterraneo" e ha ampliato l'ambito della sua applicazione geografica, includendo le acque interne del Mediterraneo e le aree costiere. Tale modifica è stata finalizzata al conferimento di uno status legale degli impegni assunti dalle nazioni che hanno partecipato all'Earth Summit, tenutosi nel 1992 a Rio. Solo 8 paesi (Croazia, Egitto, Francia, Italia, Malta, Monaco, Spagna e Tunisia) oltre all'Unione Europea hanno ratificato gli emendamenti adottati nel 1995. È necessario che altri 7 paesi del Mediterraneo ratifichino tali emendamenti perché essi possano entrare in vigore.

Dal 1975, il cosiddetto sistema di Barcellona ha dato vita a sei Protocolli, strumenti legali vincolanti rivolti a specifici aspetti della protezione ambientale. Il Land-based Source of Pollution (LBS), relativo alla protezione del Mar Mediterraneo, è uno dei sei Protocolli non ancora ratificati. L'implementazione del Protocollo LBS, pronto dal 1996, dovrebbe prevenire e ridurre il rilascio di alti livelli di sostanze inquinanti. In una petizione comune, presentata nel novembre 2003 ai ministri e delegati dei 21 paesi mediterranei, il WWF ed altre 15 ONG ambientaliste hanno sottolineato che, malgrado gli sforzi da parte di molti paesi mediterranei per attuare il Protocollo LBS, Algeria, Bosnia e Erzegovina, Croazia, Egitto, Israele, Libano, Libia, Serbia Montenegro e Siria devono ancora ratificare il Protocollo. Fra tutti questi paesi, sono necessarie solo tre ratifiche per consentire al Protocollo LBS di diventare legalmente vincolante per gli stati del Mediterraneo che hanno adottato la Convenzione di Barcellona. Il WWF e le altre ONG invitano questi paesi a ratificare tempestivamente il Protocollo LBS, rendendo così la Convenzione operativa.

Malgrado la diffusa contaminazione dell'uomo e della fauna selvatica e la scoperta della pericolosità degli effetti delle sostanze chimiche, continua a sussistere una sconvolgente mancanza di dati sulla sicurezza delle sostanze attualmente in uso. Tuttavia, nell'Unione Europea (UE) sono in atto riforme che cambieranno profondamente le modalità di gestione delle sostanze chimiche, con probabili conseguenze a livello mondiale. Una priorità del WWF è rappresentata dal garantire il successo della proposta di regolamento, nota come REACH (acronimo inglese che sta per Registrazione, Valutazione e Autorizzazione delle sostanze chimiche [vedi box 3]), finalizzata all'identificazione e la messa al bando delle sostanze chimiche più pericolose. Le sostanze chimiche altamente preoccupanti, fra cui i distruttori endocrini, dovranno essere sostituite con alternative più sicure, dove disponibili.

Le evidenze scientifiche presentate in questo rapporto confermano come, a livello europeo, sia necessaria una legislazione efficace in materia di sostanze chimiche in grado di assicurare a esseri umani, fauna selvatica e ambiente, un alto livello di protezione.

Questo rapporto è diviso in due parti: la prima presenta i risultati originali di uno studio sulla valutazione della contaminazione da sostanze chimiche nel pesce spada (*Xiphias gladius*) del Mediterraneo; le analisi sono state effettuate dal gruppo di ricerca del Prof. Silvano Focardi dell'Università di Siena.

BOX 2 – LA “SPORCA DOZZINA” – LA CONVENZIONE POP

La Convenzione POP, elaborata nel quadro del Programma delle Nazioni Unite per l'Ambiente (UNEP), mira a proteggere la salute umana e l'ambiente dagli inquinanti organici persistenti (POP, Persistent Organic Pollutants). Tra i 12 POP, definiti la “Sporca Dozzina”, che attualmente rientrano nel campo d'applicazione della Convenzione, vi sono 9 pesticidi (aldrin, lordano, DDT, dieldrin, endrin, eptaclorobenzene, esaclorobenzene, mirex e toxafene), sostanze chimiche industriali e 2 gruppi di prodotti e sottoprodotti della combustione emessi non intenzionalmente (PCB, diossine e furani). La Convenzione stabilisce i meccanismi di controllo che disciplinano la produzione, l'uso, l'importazione, l'esportazione, le emissioni e lo smaltimento di questi POP a livello mondiale.

Queste sostanze chimiche costituiscono un grosso fattore di rischio per la salute umana e l'ambiente, poiché le loro caratteristiche le rendono particolarmente pericolose. Si tratta, infatti, di sostanze persistenti, in grado di resistere alla degradazione e permanere nell'ambiente per lunghi periodi di tempo, risultando tossiche per l'uomo, la fauna e flora selvatiche. Per il loro elevato grado di liposolubilità (affinità per i tessuti grassi), si accumulano negli organismi viventi, tra cui l'uomo, i mammiferi marini e numerose altre specie selvatiche. Si assiste a fenomeni di biomagnificazione nelle specie ai vertici delle catene alimentari. Queste sostanze sono in grado di attraversare la barriera di protezione costituita dalla placenta, passando dalla madre al feto e, durante l'allattamento, attraverso il latte materno, venire trasferiti al neonato.

I POP possono causare danni al sistema nervoso, immunopatologie, disordini riproduttivi e dello sviluppo e non per ultimo il cancro. Sono, inoltre, presenti nell'ambiente e negli organismi viventi non come singole entità, ma come miscele complesse. Siamo esposti a un numero illimitato di possibili diverse combinazioni di sostanze, il che rende estremamente difficile prevedere e bloccare tutte le eventuali conseguenze sulla salute dell'uomo e della fauna selvatica. Gli effetti di un'esposizione multipla sono ancora poco conosciuti; la presenza di numerosi inquinanti tossici negli organismi viventi è motivo di forte preoccupazione in considerazione del fatto che, interagendo gli uni con gli altri ed esercitando possibili effetti tossici addizionali e/o sinergici, può rivelarsi peggiore delle conseguenze dell'esposizione alle singole sostanze.

Nel 1992, nel corso dell'Earth Summit a Rio, con l'adozione dell'Agenda 21, è stato dato l'avvio a una serie di accordi intergovernativi, culminati poi nella Convenzione di Stoccolma (22 maggio 2001), volti a intraprendere tutte le misure necessarie per eliminare, o ridurre a livelli non pericolosi, le emissioni dei composti chimici nell'atmosfera (UNEP, 2001). La Convenzione tenta anche di sostituire i POP esistenti con alternative più sicure per l'ambiente e di fissare misure precauzionali per garantire limitazioni al loro rilascio nell'ambiente. Considerata dalla comunità internazionale come un trattato dinamico e attuale, capace di rispondere alla realtà odierna, la Convenzione di Stoccolma stabilisce un rigoroso processo scientifico tramite il quale nuove sostanze chimiche, che rientrano nei criteri di definizione dei POP, possano essere incluse nel trattato.

Firmata da più di 100 paesi, la Convenzione di Stoccolma è entrata in vigore il 17 maggio 2004 dopo la ratifica, nel febbraio 2004, della Francia (50° paese a ratificarla). Nel maggio 2005, 98 Paesi, fra cui l'Australia, avevano ratificato la convenzione. Il WWF promuove ulteriori ratifiche e un'effettiva implementazione della Convenzione di Stoccolma, in quanto alcuni paesi del Mediterraneo, tra cui l'Italia, la Grecia e la Turchia, non l'hanno ancora ratificata.

Sempre più ricerche scientifiche dimostrano come i POP appartengano alla categoria dei distruttori endocrini, ovvero sostanze in grado di mimare gli effetti degli ormoni endogeni o di interferire con il loro meccanismo d'azione (Tabuchi *et al.*, 2006; Fonnum *et al.*, 2006; Ropstad *et al.*, 2006; Debier *et al.*, 2005).

BOX 3 – IL NUOVO REGOLAMENTO EUROPEO IN MATERIA DI SOSTANZE CHIMICHE – REACH - E PERCHÉ È NECESSARIO

REACH è una proposta di regolamento che porterà all'identificazione e alla graduale eliminazione delle sostanze chimiche più pericolose. Se approvata, entrerà automaticamente in vigore in tutti i paesi membri dell'Unione Europea. REACH è l'acronimo inglese di **Registrazione, Valutazione e Autorizzazione** delle **Sostanze Chimiche**.

Gli attuali testi legislativi europei in materia di sostanze chimiche operano una distinzione fra le sostanze introdotte prima del 1981 e sostanze immesse sul mercato successivamente. Le sostanze chimiche introdotte dopo il 1981, che rappresentano però solo il 10% delle oltre 100.000 sostanze presenti sul mercato, devono essere testate prima di essere commercializzate. Quest'obbligo non si applica ai prodotti chimici introdotti in precedenza. Di conseguenza, migliaia di sostanze chimiche – più del 90% di quelle attualmente in uso – non sono state sottoposte a una valutazione di sicurezza. Inoltre, il sistema attuale non incentiva l'innovazione in campo industriale né lo sviluppo di nuove alternative più sicure, in quanto i test richiesti per introdurre una sostanza chimica sul mercato risultano al momento molto severi, soprattutto alla luce del fatto che, per le sostanze chimiche pre-1981 ancora in uso, non è richiesto alcun tipo di valutazione tossicologica.

Lo scopo del nuovo regolamento è proteggere la salute umana e l'ambiente nonché colmare, migliorare ed estendere le conoscenze delle proprietà e dell'utilizzo delle sostanze chimiche, rendendo prioritari il controllo e la sostituzione dei composti chimici, incentivando la competitività dell'industria chimica europea e aumentandone la capacità d'innovazione. Inoltre, al centro della proposta REACH ci sarebbe l'obbligo, per le imprese che producono o importano prodotti chimici, di valutare i rischi derivanti dal loro uso e di prendere le misure necessarie per gestirli. Le informazioni richieste sarebbero proporzionali alle quantità prodotte e potrebbero essere elaborate in base agli usi. I dettagli sulla sicurezza delle sostanze sarebbero messi a disposizione di tutti i livelli della catena di approvvigionamento, fino agli utilizzatori, per permettere la tutela della salute dei propri dipendenti, del pubblico e dell'ambiente.

Due sono gli organi preposti a decidere in materia di REACH: il Parlamento Europeo e il Consiglio dei Ministri Europeo (rappresentato dai Ministri dell'Ambiente e dell'Industria di ogni paese dell'UE). La prima lettura in Parlamento Europeo ha avuto luogo il 17 novembre 2005 e, il 13 dicembre 2005, il Consiglio Europeo ha raggiunto un accordo politico bocciando l'obbligo di sostituire i prodotti chimici pericolosi con alternative più sicure, se disponibili, principio cruciale su cui il Parlamento Europeo, il mese precedente, si era espresso in maniera favorevole. L'accordo del Consiglio prevede che, sebbene ai produttori di sostanze chimiche venga richiesto di "valutare" la sostituzione delle sostanze più pericolose, i decisori possano comunque garantire l'autorizzazione sotto una procedura di "adeguato controllo", anche nel caso siano disponibili alternative più sicure. Pertanto la produzione delle sostanze più pericolose potrebbe comunque essere autorizzata. L'"adeguato controllo", infatti, non impedisce il rilascio nell'ambiente dei composti più problematici che, per le loro proprietà di persistenza e bioaccumulabilità, continuerebbero a concentrarsi negli esseri viventi. Questo purtroppo rappresenta uno scarso cambiamento rispetto al sistema attuale che, sinora, non ha garantito un livello di protezione appropriato. Il "principio di sostituzione" dovrebbe essere prioritario nella procedura di autorizzazione: la disponibilità di un'alternativa più sicura deve costituire una ragione sufficiente per non concedere l'autorizzazione. Il Consiglio ha anche votato per la drastica riduzione dei dati sulla sicurezza che i produttori di sostanze chimiche sarebbero obbligati a fornire, in particolare riguardo alle sostanze prodotte in basse quantità. Migliaia di sostanze chimiche potranno così rimanere sul mercato, anche in assenza di informazioni, e ciò costituirà un ulteriore danno alla possibilità di identificare alternative più sicure.

La seconda lettura di REACH è prevista per la fine del 2006 ed è essenziale che il Parlamento riaffermi il suo appoggio a più forti requisiti di sostituzione, a un "Obbligo di responsabilità" legalmente vincolante e a un maggiore accesso alle informazioni. Tramite la **Campagna DetoX**, il **WWF** sta operando per accrescere nel pubblico il livello di consapevolezza e di conoscenza sulle carenze dell'attuale normativa in materia di sostanze chimiche. Il WWF si augura che non vada persa l'opportunità, fornita dal REACH, di garantire un futuro più sicuro per le persone,

La seconda parte del rapporto è una raccolta e sintesi della recente letteratura scientifica sulla contaminazione chimica della fauna marina del Mediterraneo, allo scopo di raccogliere i dati attualmente disponibili sulla presenza diffusa delle sostanze chimiche tossiche di sintesi e sul loro bioaccumulo nelle catene alimentari.

**IL MAR MEDITERRANEO (ITALIA) E LA MINACCIA CHIMICA: I DISTRUTTORI
ENDOCRINI NEL PESCE SPADA**



Il pesce spada come indicatore di contaminazione ambientale

La fauna ittica costituisce una risorsa naturale, rinnovabile e mobile, la cui riproduzione e i cui spostamenti sfuggono al nostro controllo. Si tratta di una risorsa che fa parte del patrimonio comune. Per mantenere l'attività alieutica ad un livello soddisfacente occorrono degli stock sani, il che presuppone un ambiente marino sano.

Il pesce spada (per approfondimenti vedi box 4) è una specie ittica di elevato valore commerciale ed ecologico. Viene catturato per scopi commerciali o come by-catch (cattura incidentale), prevalentemente nella pesca con palangari derivanti, con reti derivanti o nelle attività di pesca sportiva, ma anche con l'arpione. Nel 1999, il pesce spada veniva pescato, a scopo commerciale, da 66 paesi di tutto il mondo per un totale di 97.110 tonnellate di prodotto (FAO, 1999). Va, comunque, segnalato che vi è una forte sottostima il peso reale del pescato dovuto al fatto che, diversi paesi, in cui l'industria della pesca è in via di sviluppo, non hanno fornito i dati delle loro attività alla FAO.

Dal 1996, il pesce spada del Nord dell'Atlantico è stato classificato come specie "minacciata" e inserito nella "Lista Rossa" ("Red Data List") delle specie minacciate dell'Unione Mondiale della Conservazione (International Union for Conservation of Nature - IUCN) (<http://www.redlist.org>). Grazie ad un forte

reclutamento negli anni '90 ed alla gestione attraverso il sistema delle quote (TAC³) adottato dall'ICCAT⁴), questo stock appare praticamente recuperato e le ultime analisi (SCRS/ICCAT, 2006) lo indicano come pescabile sino ai massimi livelli di rendimento in caso di mantenimento della situazione attuale. Nel Sud Atlantico la situazione è meno chiara, anche se lo stock viene ritenuto dal SCRS/ICCAT (2006) sufficientemente in buone condizioni ed in grado di sostenere lo sforzo di pesca attuale. Anche nell'Oceano Indiano la situazione è poco chiara ma, in base alle ultime indicazioni del 2006 della IOTC⁵, lo stock appare sovrasfruttato e sono state fatte raccomandazioni per controllare o ridurre lo sforzo di pesca. La situazione degli stock dell'Oceano Pacifico appare ancora più incerta e confusa, con indicazioni diverse nelle varie zone. In base alle ultime valutazioni (2006) dell'IATTC⁶, della WCPFC⁷ e della ISC⁸, le tre organizzazioni di pesca che insieme alla SPC⁹ si occupano di questo oceano, non sembra che sia necessario adottare particolari cautele nella gestione, fatta salva l'area del Pacifico centro-occidentale, dove lo stock potrebbe divenire rapidamente sovrasfruttato. Lo stock mediterraneo, la cui ultima valutazione risale al 2003, appare stabile negli ultimi 20 anni, seppure la situazione sia considerata problematica, per via dell'elevata cattura di immaturi e dell'elevato sforzo di pesca, che appare in crescita. Il pesce spada, infatti, considerato in molti paesi specie pregiata e prelibata, ha fatto registrare negli ultimi anni un forte aumento della domanda, che ha inevitabilmente determinato un incremento della pressione di pesca. Commercializzato e consumato sia fresco sia surgelato, per la qualità e la compattezza delle sue carni, il pesce spada può essere preparato in molti modi, dai più semplici a ricette molto elaborate. La condizione dello stock mediterraneo viene comunque monitorata dall'ICCAT, che non ha ritenuto necessario adottare particolari misure di gestione (al di là dell'indicazione di non aumentare lo sforzo di pesca attuale) e ha pianificato un'ulteriore valutazione nel 2007.

³ Il "totale ammissibile di catture" (TAC) rappresenta la quantità massima di pesci che, in conformità degli obiettivi di gestione, possono essere prelevati da un determinato stock nell'arco di un certo periodo di tempo.

⁴ La Commissione internazionale per la conservazione dei tonnidati dell'Atlantico (International Commission for the Conservation of Atlantic Tunas - ICCAT) è un'organizzazione intergovernativa operante nel campo della pesca, responsabile della conservazione di tonni e altri tonnidati dell'Oceano atlantico e dei mari adiacenti

⁵ La Commissione dei tonni dell'Oceano indiano (Indian Ocean Tuna Commission - IOTC) è un'organizzazione intergovernativa istituita nell'ambito dell'articolo XIV della costituzione della FAO, con il compito di gestire gli stock di tonni e altri tonnidati dell'Oceano indiano e delle zone adiacenti

⁶ La Commissione interamericana per i tonnidati tropicali (Inter-American Tropical Tuna Commission - IATTC) è un'organizzazione regionale per la pesca alla quale le Parti contraenti hanno attribuito la competenza a regolamentare la pesca degli stock ittici altamente migratori nell'Oceano Pacifico orientale.

⁷ Commissione per la conservazione e la gestione degli stock ittici altamente migratori dell'Oceano Pacifico centrale e occidentale (Western and Central Pacific Ocean Commission - WCPFC). La WCPFC è un'organizzazione regionale per la pesca creata nell'ambito del quadro della Convenzione sulla conservazione e la gestione degli stock ittici altamente migratori dell'Oceano Pacifico centrale e occidentale.

⁸ Comitato Scientifico Internazionale per i Tonnidati del Nord (International Scientific Committee for Tunas and Tuna-like Species in the North - ISC) è un'organizzazione internazionale volta ad aumentare la ricerca e la cooperazione scientifiche per conservazione ed utilizzazione razionale delle specie di tonno dell'Oceano pacifico del nord.

⁹ Segretariato della Comunità del Pacifico (Secretariat of the Pacific Community - SPC) è un'organizzazione regionale, indipendente ed intergovernativa che ha molteplici scopi chiave di cui i più importanti sono lo sviluppo in campi come l'agricoltura, l'ambiente, le risorse marine, la sanità, l'istruzione e la comunicazione, la tecnica industriale.

Il pesce spada, essendo un predatore di vertice, viene anche utilizzato come organismo bioindicatore, in grado di fornire una misura della qualità dell'ambiente marino e come specie sentinella utile per la valutazione dell'esposizione agli agenti inquinanti

BOX 4 – IL PESCE SPADA: BIOLOGIA E DISTRIBUZIONE

Il pesce spada (*Xiphias gladius* Linneo, 1758), è l'unica specie vivente della famiglia degli Xiphiidae. Deve il suo nome al lungo rostro appiattito, simile ad una spada, che può misurare solitamente un terzo della sua lunghezza alla forca, formato dall'estremo prolungamento della mascella superiore. È l'unica specie di vertebrato nota per presentare strutture scheletriche (del rostro) talvolta strutturalmente diverse da individuo ad individuo e tale fatto costituisce ancora un quesito senza risposta (Di Natale *et al.*, 1966). I denti sono generalmente assenti, poiché si nutre prevalentemente di cefalopodi, ma anche di pesci, spesso uccisi proprio per mezzo del rostro. Talvolta, si spinge anche a predare gamberi sul fondo, dove usa il rostro per farli sollevare dalla sabbia o dal fango.

È un predatore pelagico e generalmente solitario: si osserva in coppia o in piccoli gruppi (una femmina e più maschi) solo nel periodo riproduttivo, mentre sono note aggregazioni trofiche in fase giovanile. Può eccezionalmente superare i 4,5 metri di lunghezza e i 650 Kg di peso, anche se nel Mediterraneo le dimensioni sono spesso inferiori e negli ultimi 20 anni non sono noti esemplari superiori a 240 kg. Può superare i 25 anni di età (la determinazione dell'età è molto difficile ed incerta dopo i 20 anni) ed è riproduttivamente molto attivo (Govender *et al.*, 2003). Nel Mediterraneo, i primi esemplari maturi hanno un'età sempre superiore a 3 anni ed i maschi sembrano raggiungere l'età riproduttiva ad una dimensione minore delle femmine. Fino ai 3 anni, la crescita appare indifferenziata, mentre successivamente maschi e femmine presentano modelli di crescita diversi, con le femmine che si sviluppano più rapidamente, raggiungendo dimensioni maggiori in età adulta. Negli altri oceani, l'età di prima riproduzione appare maggiore.

È presente negli oceani di tutto il mondo, fatta eccezione per le aree circumpolari, e la sua distribuzione comprende anche il Mar Mediterraneo ed il Mare di Marmara. Nel Mar Mediterraneo sembra ormai accertata la presenza di una popolazione locale, con scambi molto limitati con lo stock dell'Atlantico e con un'elevata capacità riproduttiva. Le ultime catture commerciali nel Mar Nero e nel Mare di Azov risalgono agli anni '60; da allora, sono state riportate solo catture isolate, mentre nessuna cattura è più avvenuta nelle acque turche del Mar Nero negli ultimi anni.

Possiede una grande tolleranza alle differenze di temperatura (da 5 ad oltre 30°C) e può effettuare rilevanti immersioni verticali, lungo la colonna d'acqua, fino a profondità di oltre 1000 m (Govender *et al.*, 2003). Infatti, è dotato di un complesso meccanismo di riscaldamento fisiologico, che gli consente di innalzare lo stato termico del cervello e degli occhi quando si immerge a grandi profondità. Pur essendo una specie diffusamente studiata negli ultimi 150 anni, la conoscenza sulla sua etologia appare ancora largamente insufficiente.

Notizie della caccia al pesce spada possono essere rintracciate indietro nei secoli, per esempio nel Mediterraneo sin dai tempi di Aristotele (384-322 aC) o di Oppiano (177 a.C.).

Presenza di contaminanti nel pesce spada

Da studi relativi a stime di popolazione delle varie specie di pesci predatori è emerso come, in questo secolo, alcune specie siano declinate vertiginosamente a causa degli effetti della pesca industrializzata. Myers e Worm (2003) hanno stimato come la biomassa degli stock ittici dei grandi predatori (tra cui tonno e pesce spada) oggi rappresenti solo il 10% di quella pre-industriale. In questo contesto è stata espressa, dalla comunità pubblica e scientifica, una forte preoccupazione in merito alla pesca con palangari dei grandi

pelagici, che influenza in particolar modo la popolazione mediterranea di pesce spada. Tuttavia, ci sono altri fattori, ancora poco studiati, che potrebbero interferire con la stabilità delle popolazioni dei grandi predatori mediterranei, compresi i grandi pesci pelagici: gli effetti tossici degli EDC (Fossi *et al.*, 2006).

Scopo di questa ricerca è stato quello di valutare l'inquinamento da composti organoalogenati (OCP, PCB, BFR) e perfluorurati (PFC), sostanze con presunte o provate proprietà di distruttori endocrini (vedi box 5-7), in una specie del Mediterraneo: il pesce spada.

I distruttori endocrini (Endocrine Disrupting Chemicals - EDC) hanno attirato, negli ultimi anni, l'interesse del mondo scientifico; si tratta, infatti, di un gruppo eterogeneo di sostanze, strutturalmente molto diversificato, capace di influire negativamente sulla salute degli uomini, dei mammiferi marini e terrestri, degli uccelli e dei pesci, o sulla loro progenie, interferendo con il sistema endocrino ed influenzando soprattutto le funzioni riproduttive. Gli EDC, per il loro carattere lipofilo, sono in grado di attraversare le membrane cellulari e di legarsi ai recettori per gli ormoni steroidei e di accumularsi a livello del tessuto adiposo. Sono in grado, dunque, di mimare gli ormoni endogeni compromettendo le capacità riproduttive, alterando il sistema immunitario e causando anomalie morfologiche e funzionali dello sviluppo (come l'ermafroditismo) nelle popolazioni selvatiche. I distruttori endocrini comprendono sostanze chimiche ampiamente impiegate, in passato, in campo industriale e agricolo, come i policlorobifenili e i pesticidi organoclorurati, e sostanze tutt'oggi utilizzate come plastificanti e surfattanti.

Sebbene la produzione e l'uso di alcuni di questi composti (tra cui i pesticidi organoclorurati, i policlorobifenili e alcuni ritardanti di fiamma) siano stati proibiti, continuano ad essere fra i più comuni contaminanti presenti nel Mediterraneo, mare che subisce, in aggiunta, l'impatto dovuto all'immissione anche di altri composti xenobiotici di largo impiego, tra cui i perfluorurati, rinvenibili nel comparto biotico (flora e fauna) e abiotico (acqua, suolo e aria) dell'ecosistema marino.

Negli anni '70, per la prima volta su scala globale, ci si rese conto dell'enorme problema legato al fenomeno della biomagnificazione dei composti inquinanti negli organismi marini all'apice della catena alimentare. Seguendo il meccanismo "pesce grosso-mangia-pesce piccolo" le sostanze chimiche estranee al normale metabolismo si accumulano sempre più, man mano che ci si sposta verso i gradini più alti della piramide alimentare, dove si trovano i grossi predatori. Questo fenomeno rende particolarmente vulnerabili alla contaminazione ambientale i predatori terminali delle catene alimentari (Fossi *et al.*, 2006).

La fauna marina mediterranea è un possibile target per gli EDC: infatti, in questo ambiente particolare, i grandi predatori (quali i grandi pesci pelagici e i mammiferi marini) tendono ad accumulare grandi quantità di agenti inquinanti (Fossi *et al.*, 2006). Ciò suggerisce l'ipotesi che le specie predatrici mediterranee siano potenzialmente "al rischio" a causa della contaminazione da EDC. Il primo segnale circa il rischio tossicologico per i grandi pesci pelagici mediterranei dovuto all'esposizione agli EDC è stato dato dai risultati di Fossi e collaboratori (2001) dell'Università degli studi di Siena proprio sul pesce spada (*Xiphias gladius*). In particolare, i recenti risultati scientifici presentati da questi autori, basati sul monitoraggio dei

livelli ormonali e di vitellogenina (Vtg)¹⁰ e delle proteine della zona radiata (Zrp), utilizzati come biomarker diagnostici e prognostici, hanno mostrato la presenza di queste proteine, tipicamente femminili, in individui adulti di pesce spada istologicamente classificati come maschi. I risultati più recenti di questo studio (Fossi *et al.*, 2004) hanno confermato l'induzione in esemplari adulti di maschi di pesce spada di Vtg e delle Zrp. È interessante notare come numerosi esemplari maschi del mediterraneo mostrino i valori di Vtg (11%) e di Zrp (33%) superiori ai valori maschili medi e/o nell'intervallo di quelli di femmine riproduttive. Questo suggerisce come questa specie sia esposta a xenoestrogeni¹¹ nel Mare Mediterraneo. Un ruolo dei composti organoclorurati (PCB e DDT) nel fenomeno di induzione è suggerito da correlazioni statisticamente significative¹² fra i livelli di Zrp e Vtg nel plasma e le concentrazioni di PCB, rispettivamente nel muscolo e nel fegato in esemplari maschi. I livelli degli organoclorurati (PCB nel fegato) sono stati, inoltre, correlati con la lunghezza totale degli esemplari maschi (Tau b Kendal= 0.377, p <0.021). I risultati attuali confermano che l'induzione di Vtg e di Zrp può essere usata come strumento diagnostico e prognostico per la valutazione dell'esposizione degli stock ittici di pesce spada mediterraneo agli EDC (Fossi *et al.*, 2004, 2006).

Inoltre, come segnalato da molti studi (De Metrio *et al.*, 2003, Diniz *et al.*, 2005), l'induzione di vitellogenina può essere seguita da alterazioni istologiche e morfologiche al livello gonadico con effetti sulle funzioni riproduttive ("femminilizzazione"). Queste ricerche rappresentano un segnale d'allerta delle possibili alterazioni del sistema riproduttivo nei predatori terminali e suggeriscono la necessità di ulteriori monitoraggi per prevenire la riduzione delle popolazioni e della biodiversità del Mar Mediterraneo.

I distruttori endocrini, analizzati in questo studio, sono noti per le loro capacità di bioaccumulo nella catena alimentare marina e i pesci, in particolare, se paragonati ad altre specie utilizzate nell'alimentazione umana, contengono livelli relativamente più alti di questi composti. Questo studio contribuisce, dunque, ad evidenziare come le nuove sostanze chimiche costituiscano motivo di preoccupazione proprio a causa della carenza di dati sulla loro sicurezza. Ciò risulta particolarmente vero per i distruttori endocrini, come i PBDE e i composti perfluorurati, per i quali i dati di letteratura relativi all'Italia sono ancora piuttosto scarsi.

Questa ricerca è stata effettuata con la collaborazione del Prof. Silvano Focardi (Rettore dell'Università degli Studi di Siena) e parte del suo team (dott.ssa Cristiana Guerranti, dott. Guido Perra, dott.ssa Ilaria Bisogno, dott.ssa Ilaria Nesi).

¹⁰ La vitellogenina è una fosfolipoproteina serica ad elevato peso molecolare che rappresenta il maggiore precursore delle proteine del sacco vitellino nei vertebrati ovipari. Questa proteina è sintetizzata e secreta dal fegato in risposta agli estrogeni circolanti nelle femmine in corso della maturazione sessuale e non è normalmente misurabile nel plasma dei maschi e delle femmine immature (Arukwe ed altri., 1996, 1998). La presenza di questa proteina estrogeno-inducibile nel plasma di un animale può essere presa come l'evidenza (*biomarker*) dell'esposizione a estrogeni endogeni o ambientali o ancora a sostanze che mimano il comportamento degli estrogeni (Arukwe ed altri., 1996, 1998).

¹¹ Gli xenoestrogeni sono sostanze chimiche presenti al di fuori dell'organismo che si comportano come gli estrogeni endogeni.

¹² Tau b Kendal = 0.312; p < 0.032 tra le concentrazioni di Zrp nel plasma e di PCB in muscolo. Tau b Kendal = 0.618, tra le concentrazioni di Vtg nel plasma e di PCB in fegato

BOX 5 – PESTICIDI ORGANOCLORURATI (OCP)

I pesticidi organoclorurati (OCP) comprendono sostanze altamente tossiche ed estremamente persistenti nell'ambiente. Largamente impiegati in campo agricolo negli anni '60, gli OCP sono stati messi al bando in Europa negli anni '70, ciononostante, sono ancora presenti negli habitat e negli organismi del Mediterraneo (Goutner *et al.*, 2001). Diversi evidenze scientifiche indicano la capacità di alcuni composti organoclorurati di provocare danni alla riproduzione e un generale indebolimento fisico della fauna selvatica (Konstantinou *et al.*, 2000) oltre a costituire, ad alte e basse concentrazioni, una minaccia per gli esseri umani (Longnecker *et al.*, 1997). Infatti, a causa della loro natura lipofilica, gli OCP tendono ad accumularsi nella catena alimentare, specialmente nei predatori terminali, dove vengono rilevati in alte concentrazioni (Guruge *et al.*, 1997; Harding *et al.*, 1997).

Inoltre numerosi OCP sono stati indicati come distruttori endocrini¹³ per l'uomo e la fauna selvatica (Sormo *et al.*, 2005; Asawasingsopon *et al.*, 2006; Ropstad *et al.*, 2006).

Esempi dei più comuni OCP:

- **DDT** (diclorodifeniltricloroetano): sostanza chimica sintetizzata negli anni '40 e utilizzata come insetticida contro una vasta gamma di insetti, in particolare contro la zanzara anofele, veicolo della malaria, e in campo agricolo. Caratterizzato da elevata tossicità ad alta persistenza, il DDT permane a lungo nel suolo, dove viene lentamente degradato dai microrganismi in DDE (diclorodifenildicloroetilene) e DDD (diclorodifenildicloroetano) che, attraverso l'erosione degli strati superficiali del suolo, arrivano a contaminare le acque di superficie. A causa delle loro caratteristiche chimiche, il DDT e i suoi prodotti di degradazione, possono percorrere lunghe distanze diffondendosi in tutto il pianeta. Il DDT, e in particolare il DDE, si accumulano nelle piante e nei tessuti grassi di pesci, uccelli e altri animali.

Messo al bando in molti del mondo, fra cui l'Unione Europea, viene però ancora utilizzato in alcuni paesi in via di sviluppo. In base al trattato internazionale, il DDT è regolamentato come "POP" – inquinante organico persistente. L'Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro (IARC) ha stabilito che il DDT può provocare il cancro negli esseri umani. L'Agenzia per la Protezione dell'Ambiente (EPA) ha stabilito che DDT, DDE, e DDD sono dei probabili cancerogeni per l'uomo. Recenti studi dimostrano come DDT e i suoi prodotti di degradazione possano essere considerati distruttori endocrini (Dickerson *et al.*, 1999; Debier *et al.*, 2005).

- **HCB** (esaclorobenzene): idrocarburo di sintesi utilizzato in diverse applicazioni, da ingrediente attivo nei fungicidi alla produzione di sostanze chimiche clorurate oltre ad essere un sottoprodotto dell'incenerimento dei rifiuti urbani. Anche se l'impiego di HCB in agricoltura come fungicida è stato proibito in diversi paesi, dati europei ufficiali, relativi agli anni '90, mostrano come l'utilizzo in campo agricolo costituisca ancora la maggiore fonte di emissione di questo contaminante (Storelli *et al.*, 2004).

A causa della stabilità chimica e della resistenza alla biodegradazione, l'HCB è uno degli inquinanti ambientali più persistenti. La sua persistenza e tendenza a bioaccumularsi indicano che l'HCB può diffondersi in tutto il mondo. La IARC ha stabilito che l'HCB costituisce un possibile cancerogeno per l'uomo oltre ad essere un provato distruttore endocrino (Ralph, 2003).

¹³ Alcune delle sostanze chimiche di sintesi utilizzate in tutto il mondo nell'industria e nell'agricoltura possono simulare, attraverso vari meccanismi, l'azione di ormoni normalmente prodotti dall'organismo umano interferendo con importanti processi biologici che sono alla base dello sviluppo e della riproduzione e rappresentando in tal modo un importante fattore di rischio per la salute nell'uomo. Tali sostanze sono oggetto di studio da parte dell'EPA (Environmental Protection Agency) che le ha classificate in 3 categorie in base al grado di probabilità per ciascuna sostanza di avere effetti sull'uomo. I distruttori endocrini conosciuti comprendono quelle sostanze che hanno procurato, in seguito ad esposizione, danni sugli animali e talvolta effetti sull'uomo sia direttamente che sulla prole. I distruttori endocrini probabili sono quelli che si comportano come tali in studi eseguiti su animali e negli studi *in vitro*. Le sostanze, per le quali esistono solo dati provenienti da esperimenti *in vitro*, vengono classificate come sospetti distruttori endocrini. Tale classificazione è soggetta ad aggiornamento continuo in relazione alle nuove acquisizioni sull'argomento.

BOX 6 – POLICLOROBIFENILI (PCB)

I policlorobifenili sono sostanze organiche alogenate di sintesi e rappresentano il gruppo più numeroso fra inquinanti organici persistenti (POP). Costituiti da 209 composti chimici, noti come congeneri, che differiscono nel numero e nella posizione degli atomi di cloro, sono impiegati sotto forma di miscele tecniche. I PCB, prodotti commercialmente dagli anni '30, utilizzati per diverse applicazioni, fra cui fluidi dielettrici per condensatori e trasformatori, fluidi per il trasferimento di calore, fluidi idraulici, oli lubrificanti e da taglio, come additivi in pesticidi, pitture, materie plastiche, ecc., cominciarono ad evidenziare, già nel 1966, i primi effetti tossici sulla salute di volatili e persone. Alla fine degli anni '70, la loro estrema persistenza e gli effetti negativi sulla salute portarono a proibire la produzione in alcuni paesi industrializzati, che hanno poi intrapreso azioni per controllarne e restringerne il flusso nell'ambiente.

I PCB non esistono in natura, dunque, la loro attuale diffusione nell'ambiente è legata alla produzione storica e al loro conseguente utilizzo, smaltimento o rilascio accidentale da parte di prodotti o materiali contenenti PCB. La loro resistenza ai processi di degradazione biologica e fisico-chimica li rende contaminanti estremamente persistenti.

Benché le proprietà fisiche siano variabili all'interno della classe, tutti i PCB sono caratterizzati da bassa solubilità in acqua, che diminuisce all'aumentare del numero di atomi di cloro, ed elevata solubilità nei tessuti biologici ricchi di lipidi. In ambiente acquatico, i PCB sono motivo di forte preoccupazione a causa della loro affinità alle particelle solide organiche, a cui rimangono associati, e al loro successivo deposito nei sedimenti, per mezzo di processi di adsorbimento. La maggiore sorgente di PCB è attualmente rappresentata proprio dal ricircolo dei composti dal sedimento (Larsson, 1985) e dal loro conseguente accumulo nel tessuto adiposo degli organismi acquatici. Ciò risulta particolarmente allarmante a causa dei periodi estremamente lunghi di rilascio dei PCB dai sedimenti, che dilatano la problematica nel tempo, e del fatto che l'esposizione umana è strettamente correlata al consumo di pesce grasso (Perez *et al.*, 2003). Studi, volti a misurare l'esposizione umana giornaliera ai PCB, hanno dimostrato che oltre il 90% dell'esposizione a questi contaminanti avviene attraverso l'alimentazione (Birmingham *et al.*, 1989; Beck *et al.*, 1992; Schaum *et al.*, 1994), e il pesce ne costituisce solitamente la fonte principale (Kannan *et al.*, 1994; Alcock *et al.*, 1998; Anderson *et al.*, 1998).

Negli esseri umani questi composti, specialmente i cosiddetti PCB coplanari o diossino-simili (i più tossici della famiglia dei PCB), possono provocare molti effetti avversi, fra cui acne clorica, atrofia timica, danni epatici, problemi al parto, immunotossicità e cancro (Birnbaum e DeVito, 1995). Esistono inoltre numerose prove tecniche che mostrano come bambini, esposti ai PCB diossino-simili in fase pre-natale o attraverso il latte materno, presentino passeggeri deficit neurologici dello sviluppo (Koopman-Esseboom *et al.*, 1994; Brouwer *et al.*, 1995; Huisman *et al.*, 1995). La IARC e l'EPA hanno inserito i PCB nel Gruppo 2A: probabili cancerogeni per l'uomo.

Sempre più ricerche scientifiche dimostrano, inoltre, l'attività di distruttori endocrini dei PCB (Braathen *et al.*, 2004; Brevini *et al.*, 2005; Debier *et al.*, 2005; Fonnum *et al.*, 2006; Tabuchi *et al.*, 2006).

BOX 7 – RITARDANTI DI FIAMMA BROMURATI (BFR)

I ritardanti di fiamma bromurati sono un gruppo di sostanze chimiche industriali ubiquitarie, molte delle quali prodotte in grandi volumi. Attualmente presentano il più alto fatturato del mercato chimico, grazie al loro basso costo ed elevata efficienza (Birnbaum e Staskal, 2004). La stima del consumo globale di BFR mostra il loro continuo incremento: nel decennio tra il 1990 e il 2000 il loro utilizzo è raddoppiato passando da 145 a 310 kilotonnellate (Arias, 2001; Eljarrat *et al.*, 2005). Sono 5 i principali ritardanti di utilizzati come additivi nelle sostanze plastiche, tessili, nei circuiti elettronici e in altri materiali, per prevenirne la combustione accidentale: il tetrabromobisfenolo A (TBBPA), l'esabromociclododecano (HBCD) e le tre miscele commerciali di polibromodifenileteri (PBDE), note come decabromodifenileteri (Deca-BDE), octabromodifenileteri (Octa-BDE) e pentabromodifenileteri (Penta-BDE). Nonostante il loro diffuso utilizzo, ad oggi, le informazioni sulla tossicità sono scarse e relative solo alla metà di questi composti.

I BFR hanno recentemente attirato l'attenzione del mondo scientifico per le somiglianze, in termini di destino, stabilità e accumulo ambientale, con "vecchie" classi di composti organoalogenati, come i PCB. I BFR sono sostanze persistenti e lipofile, con capacità di bioaccumulo nell'essere umano e nella fauna e flora selvatiche. Studi attuali hanno dimostrato come i alcuni BFR siano rinvenibili in ambienti molto lontani dai luoghi di produzione e/o uso e come i loro livelli siano in rapido incremento in tutti gli organismi viventi, uomo compreso (Birnbaum e Staskal, 2004).

Polibromodifenileteri (PBDE)

In linea teorica esistono 209 congeneri diversi di PBDE, presenti nei prodotti in percentuale dal 5% al 30%, ampiamente utilizzati nei dispositivi elettronici come computer e televisori ma anche nei tessuti e nella schiuma di poliuretano dei mobili e delle autovetture. Gli studi degli ultimi 15 anni, incentrati principalmente sui PBDE, hanno valutato la stabilità delle diverse miscele tecniche (Penta-BDE, Octa-BDE e Deca-BDE). Tra queste, la più importante in termini di produzione globale, è la Deca-BDE. Il Penta-BDE è sostanzialmente utilizzato solo in America, mentre l'Octa-BDE risulta essere il meno impiegato. Queste differenze possono ricondotte a restrizioni volontarie e alla successiva messa al bando del Penta-BDE in Europa (formalizzata nel luglio 2003) seguita poi da una restrizione all'uso del Penta-BDE e Octa-BDE nei dispositivi elettrici ed elettronici dal 1 luglio 2006 (Birnbaum e Staskal, 2004). Il Deca-BDE, sebbene nella formulazione originale meno tossico rispetto alle altre due miscele, sempre più evidenze scientifiche ne dimostrano la capacità di degradarsi nell'ambiente in furani e forme chimiche tossiche simili al Penta-BDE e Octa-BDE (Birnbaum e Staskal, 2004). Il Deca-BDE è ancora oggi in uso e rappresenta l'80% del mercato globale dei PBDE.

I principali congeneri di PBDE sono il 47, il 99, il 100, il 153 e 154. Il BDE-47 e BDE-99 sono i composti predominanti delle miscele di Penta-BDE, arrivando a rappresentare il 75% della massa totale. Nelle miscele commerciali è presente circa il doppio del congenere 99 rispetto al 47, mentre il 153 e 154 sono presenti in quantità analoghe (Birnbaum e Staskal, 2004).

Il Penta-BDE è in grado di produrre effetti tossici già a basse dosi: a partire da concentrazioni di 0,6 mg/kg di peso corporeo, influisce negativamente sullo sviluppo neuro-comportamentale e, a dosi maggiori, sui livelli degli ormoni tiroidei in topi e ratti. L'Octa-BDE ha effetti tossici/teratogeni sui feti di topi e conigli (a partire da concentrazioni di 2 mg/kg di peso corporeo) e il Deca-BDE sulla morfologia di tiroide, fegato e reni di animali adulti (a partire da concentrazioni di 80 mg/kg di peso corporeo) (Darnerud, 2003). Studi di cancerogenicità, effettuati solo sul Deca-BDE, hanno evidenziato effetti a concentrazioni estremamente elevate e la IARC (1990) ha valutato il Deca-BDE come non classificabile cancerogeno per l'uomo.

Il destino ambientale dei PBDE sembra essere analogo a quello di altri inquinanti ambientali strutturalmente simili, come i PCB, per i quali la maggiore fonte di esposizione per l'uomo è rappresentata dalla dieta (Darnerud *et al.*, 2001). Attualmente mancano ancora i dati sulle possibili altre fonti di esposizione per l'uomo, sebbene sia noto che queste possano contribuire significativamente all'apporto totale di PBDE nell'organismo (Bocio *et al.*, 2003). Le proprietà chimiche dei PBDE li rendono contaminanti ambientali ubiquitari e sussistono prove scientifiche sulla vasta gamma dei loro numerosi effetti avversi sulla salute (McDonald, 2002).

Le attuali conoscenze sulla tossicità dei BFR sono, comunque, inadeguate ad una completa comprensione del rischio. Sebbene esistano studi sugli effetti delle miscele commerciali, al fine di comprendere appieno il quadro tossicologico di questi composti, mancano ancora dati relativi ai singoli congeneri e ai loro metaboliti e/o prodotti di degradazione (Birnbaum e Staskal, 2004).

Sempre più numerosi sono, invece, le evidenze a sostegno delle proprietà di distruttori endocrini dei BFR (Branchi *et al.*, 2003; Darnerud, 2003; Legler *et al.*, 2003; Brown *et al.*, 2004; Gill *et al.*, 2004; Fonnum *et al.*, 2006; Hemers *et al.*, 2006).

BOX 8 – COMPOSTI PERFLUORURATI (PFC)

I composti perfluorurati sono sostanze chimiche di sintesi prodotte commercialmente, da oltre 40 anni, attraverso un processo di fluorurazione elettrochimica (Kissa, 2001). I PFC sono balzati all'attenzione pubblica negli ultimi cinque anni in seguito a studi che ne hanno dimostrato l'estrema persistenza, dovuta ai forti legami fluoro-carbonio nella molecola. Resistenti ai processi naturali di degradazione, alcuni PFC possono essere trasformati, nell'ambiente o negli organismi, in altri PFC ancora più stabili. Possiedono un'elevata capacità di bioaccumulo nel sangue e nel fegato degli organismi oltre ad un ampio quadro di effetti tossici.

I PFC possiedono un'ampia gamma di utilizzi, non solo in prodotti di marca come Teflon, Scotchgard e prodotti correlati, ma anche in una serie di prodotti industriali e di consumo, fra cui diversi rivestimenti di protezione e antimacchia per tappeti e abbigliamento, rivestimenti in carta, insetticidi e surfattanti (Kannan *et al.*, 2004). La ragione dell'ampio utilizzo è strettamente correlata alla loro estrema persistenza ambientale. I PFC derivano dal perfluorottanosulfonil fluoruro (POSF), utilizzato come elemento base. A partire dal POSF, reazioni successive producono diversi altri composti fluorurati, fra cui il perfluorotano sulfonato (PFOS) (Kissa, 2001; Olsen *et al.*, 1999). I composti a base di POSF possono degradarsi o essere metabolizzati in PFOS (Olsen *et al.*, 1999), sostanza stabile, chimicamente inerte, non reattiva e fortemente bioaccumulabile (Key *et al.*, 1997; Moody e Field, 2000; Giesy e Kannan, 2001).

FOSA (perfluorottanosulfonamide), PFOA (acido perfluorotanoico) e PFHxS (perfluoroesano sulfonato) sono intermedi di produzione di diversi composti perfluorurati; FOSA e PFOA vengono utilizzati anche in varie applicazioni: il FOSA viene impiegato come insetticida (Sulfuramide) contro scarafaggi, termiti e formiche (Vitayavirasuk e Bowen; 1999); il PFOA rappresenta un'impurità di diverse formulazioni di sostanze chimiche perfluorurate, incluse le schiume ignifughe a base acquosa (Moody e Field, 2000).

PFC sono stati rinvenuti nei tessuti corporei degli organismi di tutto il mondo, uomo compreso. Il PFOS è stato identificato in campioni di siero umano provenienti da individui professionalmente e non-professionalmente esposti, oltre che in varie specie di animali selvatici (Olsen *et al.*, 1999; Giesy e Kannan, 2001; Hansen *et al.*, 2001; Kannan *et al.*, 2001a; 2001b; 2002b; 2002c); FOSA, PFHxS e PFOA sono stati rilevati nel sangue umano (Hansen *et al.*, 2001) ma esistono ancora pochi studi che ne descrivono la presenza nella fauna selvatica.

È stato dimostrato che PFOS e PFOA hanno effetti dannosi sulle membrane cellulari e sono in grado di interferire nei processi di comunicazione fra cellule (Hu *et al.*, 2003). Tali effetti possono portare a declino della memoria, problemi d'apprendimento, diminuzione dei tempi di risposta dei riflessi e morte neonatale nei ratti di laboratorio (Austin *et al.*, 2003; Grasty *et al.*, 2003; Lau *et al.*, 2003; Thibodeaux *et al.*, 2003). Danni al fegato sono stati osservati nei topi selvatici che vivono nei pressi di impianti di produzione di sostanze contenenti fluoro (Hoff *et al.*, 2004).

I PFC sono oggi diventati contaminanti ubiquitari. Queste sostanze chimiche sono state rilevate nell'aria di ambienti aperti e chiusi, in fiumi, laghi e acque freatiche, in effluenti di trattamento delle acque di scolo, in discariche e nell'ambiente marino. Negli ultimi anni una ricerca ha rivelato che il PFOS, tra i PFC, è il composto maggiormente rintracciabile negli esseri viventi. Altri PFC, come il PFOA e i perfluorocarbossilati a catena lunga, sono ugualmente rintracciabili, ma spesso a concentrazioni inferiori.

L'UE sta attualmente preparando un piano di restrizione del PFOS in relazione a diversi usi. Sempre più ricerche scientifiche attribuiscono, infatti, ai PFC numerosi effetti avversi sulla salute oltre a dimostrarne le proprietà di distruttori endocrini (Austin *et al.*, 2003; Hekster *et al.*, 2003; Lau *et al.*, 2004; Harada *et al.*, 2005; Nakayama *et al.*, 2005; Lau *et al.*, 2006; Maras *et al.*, 2006).

Rischi e benefici del consumo di pesce: un problema per la salute dell'uomo e dell'ambiente

I distruttori endocrini (EDC) sono sostanze chimiche di sintesi di origine antropica in grado di viaggiare attraverso tutti i continenti e gli oceani. Alcune aree geografiche risultano più esposte di altre alla minaccia: tra queste il Mar Mediterraneo e gli organismi che vi vivono (Ankley *et al.*, 1998).

I contaminanti nel pesce provengono essenzialmente dall'acqua in cui vivono e dal cibo che mangiano (EFSA, 2005); la quantità di sostanze chimiche accumulate da un pesce dipende da:

- la posizione trofica - nei pesci all'apice della catena alimentare sono presenti concentrazioni più alte di contaminanti;
- il contenuto di grasso - molte sostanze chimiche si accumulano nel tessuto adiposo e, di conseguenza, pesci con una massa grassa maggiore presentano un potenziale di accumulo più alto;
- l'età - pesci più vecchi e più grandi presentano generalmente livelli più alti di contaminazione rispetto a pesci più giovani e più piccoli;
- i livelli di contaminazione dell'ambiente in cui vivono - la concentrazione di sostanze chimiche può variare da un posto a un altro a causa di una combinazione di diversi fattori sociali, storici e naturali.

Oltre a rappresentare un componente essenziale dell'ecosistema, che opera a diversi livelli trofici nel mare, da consumatore primario di piante e detriti a carnivoro e saprofago, il pesce riveste, dal punto di vista nutrizionale, una grande importanza come fonte di proteine, acidi grassi (acidi grassi polinsaturi a catena lunga omega 3: l'EPA [acido eicosapentaenoico] e DHA [acido docosaesaenoico]), vitamine e minerali. Il consumo di pesce apporta benefici al sistema cardiovascolare (vasodilatazione, effetto antiaggregante e antinfiammatorio) e allo sviluppo fetale (ISSFAL, 1994). Prestigiosi istituti internazionali hanno redatto linee guida ufficiali relative al consumo di pesce (vedi National Academy of Sciences, Dietary Guidelines Committee Report e l'American Heart Association).

Dall'altro lato, il pesce può rappresentare per l'uomo una via di esposizione ad alcuni contaminanti, tra cui composti organoclorurati persistenti, ritardanti di fiamma bromurati e composti organostannici; persone la cui dieta è molto ricca di pesce possono superare i limiti massimi ammissibili. L'esposizione cronica, attraverso il consumo di pesce, a livelli elevati di questi contaminanti può rappresentare un fattore di rischio per la salute (EFSA, 2005).

Le linee guida per la sicurezza alimentare associata al consumo di pesce, che forniscono la stima della quantità di sostanze che può essere ingerita quotidianamente senza che vi siano rischi apprezzabili per la salute, si basano sui dati di tossicità relativi solo a pochi composti, a causa del fatto che, generalmente, i dati su altri noti contaminanti presenti nel pesce (come pesticidi e PBDE) risultano a tutt'oggi ancora carenti. Dato che l'alimentazione costituisce la principale via di esposizione ai contaminanti tossici, i dati sulla dose giornaliera ammissibile di EDC risultano essere estremamente importanti e rappresentano la base indispensabile per un'adeguata valutazione del rischio. In aggiunta, gli esseri umani sono esposti non a un

singolo composto con proprietà di distruttore endocrino ma ad un “cocktail” di tali sostanze ed è dunque necessario considerare la possibilità che queste possiedano effetti tossici additivi e/o sinergici. La capacità di metabolizzare ed espellere i contaminanti varia no, inoltre, da persona a persona: alcuni soggetti possono risultare particolarmente suscettibili all’effetto degli EDC a causa del loro assetto genetico, ad esempio per la presenza di enzimi deputati al metabolismo degli EDC poco funzionali (Del Pup, 2006). Un ulteriore fattore di complicazione nel processo di identificazione del rischio è rappresentato dal fatto che alcuni EDC possono causare effetti negativi sulla salute già a concentrazioni molto basse (“ipotesi del basso dosaggio” [EPA, 2002]).

Per ulteriori informazioni sui rischi e benefici correlati al consumo di pesce si faccia riferimento ai seguenti recenti studi: Morrissey (2006), Foran *et al.*, (2005), Cohen *et al.*, (2005), Gochfeld *et al.*, (2005).

Lo studio sul pesce spada

Per monitorare i livelli di contaminazione del pesce spada da EDC sono stati analizzati due tessuti: il fegato e il muscolo. Il fegato, sebbene non venga consumato nell’alimentazione umana, è il principale organo di accumulo di queste sostanze.

I dati di questo studio sono stati presentati al 37° Congresso SIBM (Società Italiana di Biologia Marina) tenutosi a Grosseto dal 5 al 10 giugno 2006, organizzato dal Dip. di Scienze Ambientali "G. Sarfatti" dell'Università di Siena. Gli atti del convegno sono stati pubblicati sulla rivista scientifica *Biol. Mar. Medit.* (2006); 13 (2): 336-337 con il titolo “Contaminanti emergenti in *Xiphias gladius* dell'area tirrenica” (C. Guerranti, G. Perra, I. Bisogno, S. Focardi). Per ulteriori approfondimenti si rimanda alla pubblicazione originale.

17 individui adulti di pesce spada (*Xiphias gladius*), 10 maschi e 7 femmine, di età diverse, peso tra 11 e 93 kg e lunghezza tra 100 e 205 cm, sono stati catturati fra marzo e aprile 2005 nel Mediterraneo (Mar Tirreno sud-orientale, vedi figura 1).

Dai pesci catturati, sono stati prelevati 29 campioni di tessuto: 17 campioni di muscolo e 12 campioni di fegato. I campioni sono stati analizzati¹⁴ per valutare le concentrazioni dei seguenti 28 composti:

- 7 residui di pesticidi organoclorurati:
 - o il fungicida esaclorobenzene (HCB);



Figura 1. Cartina dei siti di campionamento dei pesci spada

¹⁴ I composti organoalogenati e perfluorurati nei campioni di pesce spada sono stati analizzati con il metodo analitico descritto da Kannan *et al.* (2001a) e Hansen *et al.* (2001)/Kannan *et al.* (2001b), rispettivamente.

- 6 isomeri e metaboliti dell'insetticida DDT;
- 19 ritardanti di fiamma bromurati: congeneri dei polibromodifenileteri (PBDE);
- 2 composti perfluorurati: perfluorotano sulfonato (PFOS) e acido perfluorotanoico (PFOA).

Cosa mostrano i dati

È stata osservata un'alta variabilità nei livelli di contaminazione dei tessuti, fenomeno comune quando si lavora con campioni biologici. Non è stata rilevata nessuna correlazione statistica fra livelli d'inquinamento e il sesso, il peso o la lunghezza dei pesce spada.

Tabella 1: Pesci spada risultati positivi ai contaminanti analizzati

	HCB	pp-DDE	PBDEs	BDE-47	BDE-100	BDE-99	PFOS/PFOA
n° di pesci positivi / n° di pesci esaminati	7/17	17/17	16/17	16/16	10/16	6/16	0/17
% dei pesci positivi	41,1%	100%	94,1%	100%	62,5%	37,5%	0%

Da quanto risulta agli autori, questo studio riporta i primi dati sulla contaminazione del pesce spada dell'area mediterranea da parte di alcuni tra i più utilizzati ritardanti di fiamma bromurati: i polibromodifenileteri (PBDE), composti altamente persistenti e bioaccumulabili, sulla cui presenza nelle specie del Mediterraneo si hanno ancora pochi dati. Le miscele di uso commerciale Penta- e Octa-BDE, sebbene siano state messe al bando nell'Unione Europea nel 2004, vengono ancora utilizzate in altre parti del mondo e, dunque, continueranno a persistere nell'ambiente marino per molti anni.

I ritardanti di fiamma sono stati rinvenuti in tutti gli esemplari di pesce spada, a eccezione di uno. Concentrazioni di PBDE tra 189 a 11.184 pg/g di peso fresco [p.f.] sono state riscontrate nei campioni di fegato analizzati, mentre nei campioni di muscolo i valori di concentrazione risultano compresi tra <0,04-1882 pg/g p.f. I congeneri prevalenti sono risultati il BDE-47 e il BDE-100, due dei più comuni composti rinvenuti negli organismi marini.

A differenza dei composti organoclorurati, che sono stati rintracciati in tutti i campioni analizzati, PFOA e PFOS non sono stati rilevati. I dati sulla contaminazione del pesce spada da composti organoalogenati persistenti sono in generale comparabili con i livelli osservati in precedenti studi, sebbene il *pp'*-DDE (un metabolita del DDT) mostri concentrazioni leggermente più alte rispetto ad altre ricerche condotte sulla costa italiana. In linea generale, nonostante negli ultimi 15 anni le concentrazioni dei composti organoclorurati siano andate diminuendo, a tutt'oggi, malgrado le forti restrizioni e/o la messa al bando del DDT, i suoi isomeri e metaboliti (specialmente il *pp'*-DDE) sono ancora rintracciabili in concentrazioni medie di 173 ng/g p.f. nel muscolo e di 309 ng/g p.f. nel fegato di pesce spada. I livelli del pesticida HCB, anch'esso

messo al bando, sono bassi e risultano compresi tra <0,01 e 0,53 ng/g p.f. nei campioni di muscolo e tra <0,01 a 0,84 ng/g p.f. nei campioni di fegato. Come atteso, i livelli di tutti i composti analizzati sono risultati più alti nel fegato che nel muscolo.

a) Risultati relativi ai composti organoalogenati (HCB e DDT) nel pesce spada

L'inquinamento da composti organoalogenati (HCB e DDT) è diffuso in tutto il mondo, come dimostrato dal loro rilevamento sia negli esseri umani sia nella fauna selvatica. In ambiente marino, le aree costiere sono considerate i recettori principali delle emissioni urbane, industriali e fluviali. Al contrario, scarsa attenzione viene riservata agli ecosistemi marini in mare aperto (Storelli e Marcotrigiano, 2006) che risultano invece ampiamente contaminati dai POP. Il pesce spada, predatore pelagico al vertice della catena alimentare marina, possiede un elevato potenziale d'accumulo di questi inquinanti. Per maggiori approfondimenti su composti analizzati si rimanda al box 5.

Concentrazioni di HCB:

Le concentrazioni di HCB rilevate nei 29 campioni di fegato e muscolo di pesce spada risultano basse e spesso al di sotto dei limiti di rilevabilità del metodo (intervallo di valori: muscolo tra <0,01 e 0,53 ng/g di p.f.; fegato tra <0,01 e 0,84 ng/g p.f.). 8 campioni risultano positivi all'HCB (5 campioni di muscolo e 3 di fegato). I valori di HCB risultano generalmente superiori nei campioni di pesce spada prelevati nei pressi delle coste della Calabria rispetto a quelli provenienti dalle Isole Eolie.

Tabella 2: Media delle concentrazioni di HCB nel pesce spada
per area di cattura e tipo di tessuto analizzato

Area di cattura	Media delle concentrazioni HCB (ng/g p.f.)	
	Muscolo	Fegato
Isole Eolie	<0,01	0,01
Calabria	0,13	0,16

Lo studio effettuato da Corsolini *et al.* (2005), su campioni di pesce spada provenienti dalla costa nord-orientale della Sicilia, mostra una concentrazione media di HCB inferiore al limite di rilevabilità nel muscolo e una concentrazione di 1,1 ng/g p.f. nel fegato. I valori di contaminazione nel fegato trovati da Corsolini e collaboratori sono inferiori ai valori riportati in questo studio, a differenza delle concentrazioni medie nel muscolo, che, invece, risultano più elevate (figura 2).

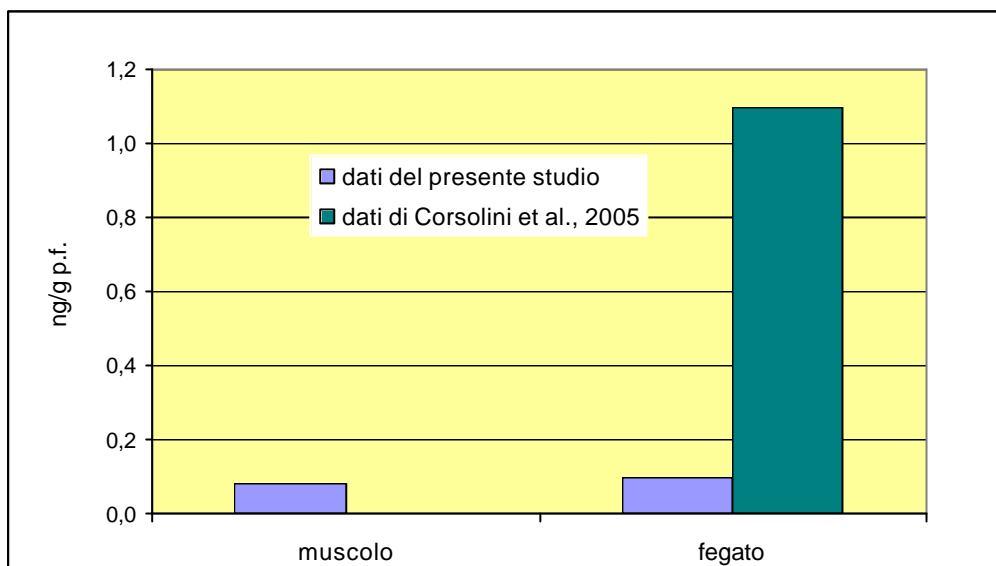


Figura 2. Confronto delle concentrazioni medie di HCB nel muscolo e nel fegato di pesce spada rinvenute in questo studio e nello studio di Corsolini *et al.* (2005).

Concentrazione di DDT

Per quanto riguarda il DDT e i suoi isomeri e metaboliti, il *pp'*-DDE (principale prodotto di degradazione del DDT), è stato rilevato in tutti i campioni analizzati. Il *pp'*-DDE è il composto prevalente del gruppo del DDT, e rappresenta il 78% e il 76% del DDT totale riscontrato rispettivamente nel muscolo e nel fegato, il che dimostra ulteriormente l'elevata stabilità di questo composto nell'ambiente.

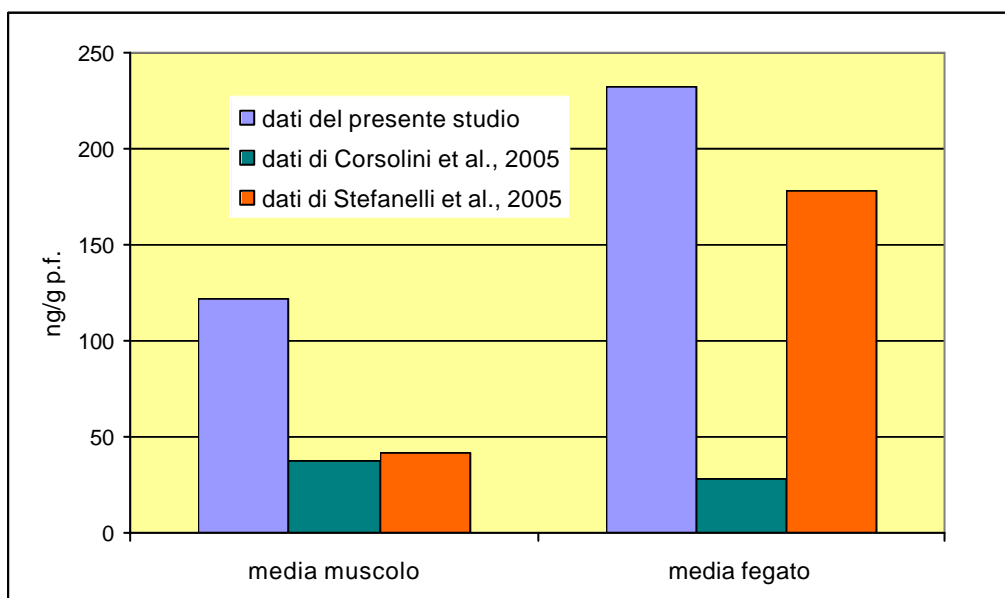


Figura 3. Confronto delle concentrazioni medie del *pp'*-DDE, nel muscolo e nel fegato di pesce spada, ottenute in questo studio con altri dati di letteratura.

Il rapporto tra il *pp'*-DDE e il DDT totale può essere utilizzato come indice della presenza di nuove fonti d'immissione del DDT nell'ecosistema. Il valore 0,6 viene utilizzato come soglia (Tsydenova *et al.*, 2004): un rapporto maggiore di 0,6 indica la mancanza di immissioni recenti di DDT (Stefanelli *et al.*, 2004). Nei campioni di fegato e muscolo analizzati, questo rapporto è pari, rispettivamente, a 0,79 e 0,75. Di conseguenza, in base a questi dati, sembra che non vi siano nuove, significative immissioni di DDT nell'ecosistema del Mediterraneo.

I risultati delle concentrazioni medie di DDT ottenuti in questo studio sono stati paragonati con i dati riportati da Corsolini *et al.*, (2005) relativi a pesci spada catturati a largo della costa nord-orientale della Sicilia e da Stefanelli *et al.*, (2004) relativi ad esemplari catturati nello Stretto di Messina (costa della Sicilia). Nella figura 3 è riportato il confronto tra i dati: in entrambi i tessuti (fegato e muscolo) si osserva un livello di contaminazione maggiore nei campioni analizzati in questo studio.

Uno studio recente di Storelli e Marcotrignano (2006) su pesci spada prelevati nel Mar Ionio mostra, nei tessuti epatici, livelli di DDT in linea con i dati riportati da Stefanelli *et al.* (2004) e ancora una volta più bassi dei risultati ottenuti in questo studio. I dati di Storelli e Marcotrignano (2006) confermano la maggiore percentuale del metabolita *pp'*-DDE sul DDT totale e affermano che i livelli di contaminazione del pesce spada sono paragonabili a quelli di altri pesci del Mediterraneo con una posizione trofica simile (come lo squalo e il tonno).

b) Risultati relativi ai ritardanti di fiamma nel pesce spada

Esistono diverse miscele commerciali di PBDE, costituite dalle combinazioni di alcuni dei 209 congeneri. Sta crescendo, negli ultimi anni, la preoccupazione relativa ai possibili effetti tossici dovuti all'esposizione a questi composti: sono, infatti, sempre più numerose le evidenze scientifiche che ne dimostrano l'attività di distruttori endocrini.

A conoscenza degli autori, questo studio ha messo a punto, per la prima volta in Italia, un metodo di analisi per rilevare, nel pesce spada, la presenza di un'importante classe di ritardanti di fiamma: i PBDE, composti persistenti e bioaccumulabili.

I PBDE sono stati trovati in 16 dei 17 esemplari di pesce spada analizzati (in tutti i campioni di fegato e in 13 campioni di muscolo). I livelli di concentrazione mostrano una contaminazione del muscolo di un ordine di grandezza più basso rispetto al fegato. Concentrazioni di PBDE tra 189 a 11.184 pg/g p.f. sono state riscontrate nei campioni di fegato analizzati, mentre nei campioni di muscolo i valori di concentrazione risultano compresi tra <0,04 e 1882 pg/g p.f.

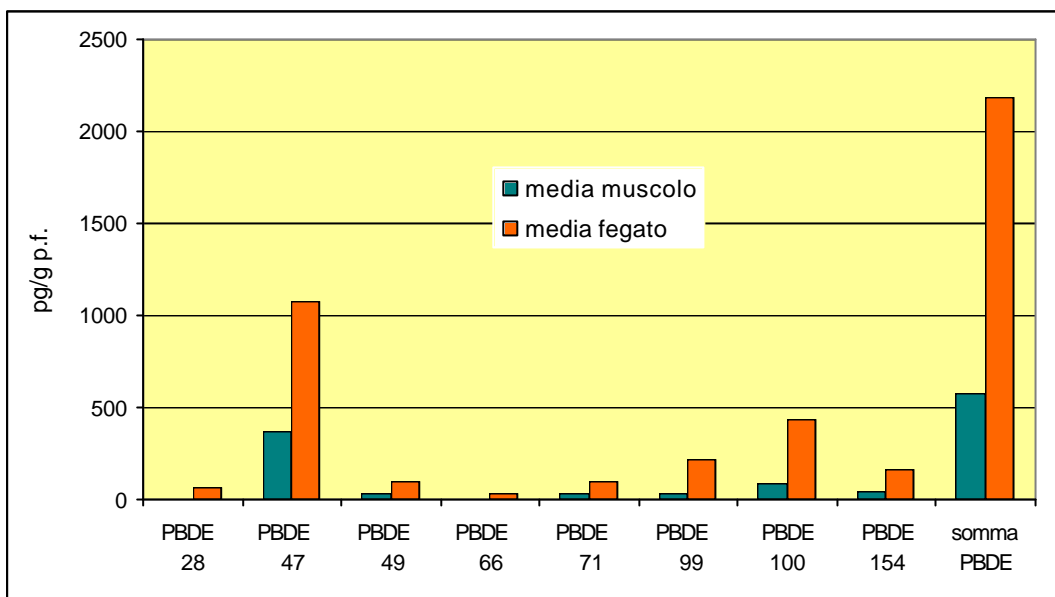


Figura 4. Valori medi delle concentrazioni e somma totale dei congeneri di PBDE nei tessuti presi in esame. Non sono riportati i singoli congeneri non riscontrati in nessuno dei campioni analizzati.

Dei 19 congeneri di PBDE analizzati, gli 8 rinvenuti nei tessuti del pesce spada sono riportati in figura 5; i congeneri BDE-3, -7, -15, -66, -77, -85, -119, -126, -138, -153 e -156 non sono stati, invece, riscontrati in nessuno dei campioni analizzati. I BDE-47, -99 e -100, utilizzati nella miscela commerciale Penta-BDE, sono risultati il congeneri predominanti; le percentuali riscontrate nel fegato e nel muscolo sono riportate in tabella 3. In assoluto, la più alta concentrazione riscontrata in un singolo campione è di 5421,78 pg/g p.f. relativa al BDE-47 nel fegato.

Tabella 3: Percentuali dei 3 congeneri prevalenti nei tessuti analizzati

Tessuto	Congenere di PBDE		
	BDE-47 (%)	BDE-99 (%)	BDE-100 (%)
Fegato	31	14	27
Muscolo	45	7	14

Queste percentuali sono confermate da vari studi effettuati su organismi marini (Akutsu *et al.*, 2001; Christensen *et al.*, 2002; Law *et al.*, 2002) in relazione al fatto che il BDE-47 è stato il congener più utilizzato nelle miscele commerciali di PBDE (EU, 2001).

Come riscontrato per l'HCB, le concentrazioni medie di PBDE in campioni di fegato di pesci provenienti dalla Calabria risultano più alte di quelli provenienti dalle Isole Eolie, mentre i campioni di muscolo mostrano un andamento opposto.

Non risultano disponibili agli autori altri studi sulla contaminazione da PBDE del pesce spada in Italia e, di conseguenza, un confronto con altri dati appare difficile. Tuttavia, alcune considerazioni generali sullo stato di contaminazione di questo pesce mediterraneo possono emergere dalla comparazione con le concentrazioni di PBDE rilevate da Luksemburg *et al.* (2004), studio finalizzato alla determinazione dell'esposizione umana ai ritardanti di fiamma attraverso il consumo di prodotti ittici. In questo studio vengono analizzati i filetti di diverse specie di pesci d'acqua dolce e oceaniche, tra cui 3 tranci di pesce spada, acquistati in alcuni punti vendita nel nord della California (USA). Il confronto tra i dati, riportato in figura 5, mostra un andamento simile tra la concentrazione media di PBDE dei campioni del mediterraneo e i campioni analizzati da Luksemburg e colleghi; fa eccezione il campione 2 che mostra un valore di PBDE eccezionalmente alto. Si conferma, nello studio di Luksemburg e colleghi, la prevalenza dei congeneri BDE-47 e BDE-100.

I PBDE, costituendo un gruppo complesso di sostanze chimiche, non vengono rilevati nelle diverse matrici come singoli composti ma come miscele complesse e, poiché non tutti i congeneri sono tossici o non lo sono nella stessa misura, il confronto dei dati di esposizione e la quantificazione della tossicità della miscela di contaminanti non sono ancora state definite. La COT anglosassone (Committee on Toxicity Of Chemicals in Food Consumer, Products and the Environment) ha stabilito che, a causa della scarsità di dati relativi alla tossicità dei PBDE, non è ancora possibile definire una Dose Giornaliera Ammissibile (ADI, quantità di sostanza in un alimento che può essere ingerita giornalmente per tutta la vita senza che si osservi un apprezzabile rischio per la salute del consumatore) (Committee on Toxicity, 2006)

c) Risultati relativi ai composti perfluorurati nel pesce spada

Sempre più studi scientifici dimostrano la contaminazione globale degli ecosistemi marini da parte dei composti perfluorurati (per maggiori informazioni si rimanda al box 6 e ai dati riportati nella seconda parte di questo rapporto). Nonostante le evidenze relative alla grande diffusione di questi contaminanti, gli esemplari analizzati in questo studio sono risultati al di sotto del limite di quantificazione (5 ng/g p.f.) sia per PFOS sia per PFOA.

In uno studio effettuato da Kannan *et al.*, 2002 su tessuti di pesci spada del Mediterraneo provenienti dallo Stretto di Messina, la concentrazione media di PFOS nel sangue è risultata essere di 10 ng/ml p.f., analogamente, nel fegato sono state rinvenute concentrazioni del contaminante in un intervallo di valori tra 4 e 21 ng/ml p.f. (valore medio: 10 ng/ml p.f.). Il PFOA non è stato invece rinvenuto in nessuno dei due tessuti analizzati.

Considerazioni finali

I risultati di questo studio sulla contaminazione del pesce spada (*Xiphias gladius*) da composti organoalogenati e perfluorurati persistenti sono, in generale, comparabili ai livelli riportati in bibliografia. L'elevata concentrazione del principale metabolita del DDT, il *pp'*DDE, rilevato nei campioni analizzati,

può essere attribuita ad un massiccio utilizzo locale dell'insetticida avvenuto in passato. I composti perfluorurati (PFOS e PFOA), in tutti i campioni analizzati, sono risultati, invece, al sotto del limite di rilevabilità del metodo.

A conoscenza degli autori, questo studio riporta i primi dati italiani di contaminazione del pesce spada da polibromodifenileteri (PBDE). L'enorme diffusione dei ritardanti di fiamma, evidenziata dall'aumento della contaminazione dell'ambiente, della fauna selvatica e dell'uomo, unita alla scarsità delle informazioni tossicologiche sugli effetti associati all'esposizione a queste sostanze, evidenzia la necessità di maggiori informazioni e di una valutazione del rischio relativo all'uso dei ritardanti di fiamma. In tale contesto, i risultati ottenuti in questo studio costituiscono un importante punto di riferimento per ricerche future, in quanto forniscono i primi dati sulla contaminazione di un organismo del Mediterraneo, il pesce spada, specie di elevato interesse ecologico e commerciale. Questi nuovi dati contribuiranno alla comprensione della contaminazione ambientale, non solo del Mar Mediterraneo e dei suoi organismi, ad opera di nuove classi di contaminanti. In conclusione, il pesce spada può essere considerato un buon bioindicatore della contaminazione da composti persistenti, anche se alcuni contaminanti sono stati rilevati in basse concentrazioni. Questa osservazione apre un'importante questione: basse concentrazioni di inquinanti non indicano necessariamente un basso rischio per l'organismo.

Sarebbe interessante ampliare l'analisi ad un numero più elevato di campioni, allo scopo di verificare la significatività delle differenze nei livelli di contaminazione fra le due aree di cattura in oggetto, oltre ad estendere le analisi ad altre specie e altre matrici ambientali (acqua, sedimenti marini) per meglio definire la contaminazione del Mar Mediterraneo da parte di sostanze con proprietà di distruttori endocrini.

FAUNA DEL MEDITERRANEO COME INDICATORE DELLA CONTAMINAZIONE CHIMICA



Introduzione

Quando un agente inquinante interagisce con la componente biotica di un ecosistema marino, terrestre o d'acqua dolce, causa una serie di cambiamenti o danni che si possono presentare a differenti livelli di complessità strutturale. Partendo da danni molecolari, questi effetti possono culminare in modifiche nella struttura di una popolazione o di un'intera comunità. I problemi al sistema riproduttivo costituiscono una delle forme base di danno ecologico. Nuovi settori di ricerca riguardano sempre più frequentemente lo studio del potenziale tossico di determinati agenti inquinanti di origine antropica: gli EDC, capaci di interferire con il sistema endocrino degli animali, esseri umani compresi (Fossi *et al.*, 1999). Queste sostanze chimiche sono particolarmente nocive durante le prime fasi embrionali, fetali e post natali in quanto somigliano o interferiscono con gli ormoni, i neurotrasmettitori, i fattori di sviluppo e attraverso l'inibizione di sostanze che controllano il normale sviluppo del sistema endocrino, immunitario e nervoso. Gli effetti nella maggior parte dei casi sono irreversibili e possono essere espressi da cambiamenti funzionali in questi sistemi vitali. Giacché il sistema endocrino risulta così sensibile alle perturbazioni, rappresenta un possibile target degli inquinanti ambientali. A differenza degli ormoni naturali presenti in animali e piante, alcuni composti xenobiotici, che interferiscono con il sistema endocrino, sono persistenti e biomagnificano lungo le catene alimentari. È quindi di fondamentale importanza monitorare i livelli di questi agenti inquinanti negli esseri

umani e nella fauna selvatica, soprattutto alla luce delle forti preoccupazioni in merito ai loro effetti cumulativi e sinergici.

La seconda parte di questo rapporto è una sintesi della recente letteratura scientifica sulla presenza e sul possibile impatto delle sostanze chimiche di origine antropica sulle diverse specie che vivono nel Mediterraneo, evidenziando come non riguarda solo il pesce spada ma l'intero ecosistema. Molti contaminanti considerati¹⁵, tra cui pesticidi organoclorurati [OCP], bifenili policlorurati [PCB], ritardanti di fiamma bromurati [BFR] e composti perfluorurati [PFC], tendono a biomagnificare nelle catene alimentari terrestri ma soprattutto in quelle marine. I predatori terminali tendono, infatti, ad accumulare elevate concentrazioni di questi agenti inquinanti e sono sottoposti ad una situazione di alto rischio tossicologico. Questo è il motivo per cui diversi predatori, come uccelli e mammiferi marini, sono oggi considerati, rispetto alla contaminazione da EDC, "specie a rischio" e spiega la necessità dello sviluppo, per motivi etici ed ecologici, di test non distruttivi, come i biomarker¹⁶ non distruttivi¹⁷, per effettuare la valutazione di rischio, la protezione e la conservazione delle specie in pericolo a causa dell'esposizione agli EDC (Fossi *et al.*, 1999, 2001, 2003, 2006).

Per ottenere una visione complessiva della presenza e distribuzione delle sostanze inquinanti nell'ecosistema marino sono state prese in esame specie appartenenti a diversi livelli trofici, in particolare: pesci e invertebrati (molti dei quali presenti nell'alimentazione umana), mammiferi e uccelli acquatici. Queste specie (e gli organismi in senso generale) costituiscono il prodotto dell'ambiente in cui vivono: in presenza di sostanze chimiche tossiche, possono subire modificazioni del proprio stato naturale e dunque possono essere utilizzati come indicatori biologici dei livelli di contaminazione ambientale. Individuare una correlazione diretta causa-effetto è per gli scienziati un compito piuttosto difficile, in quanto la presenza e/o la severità degli effetti negativi non dipendono solo dalle caratteristiche biologiche e fisiologiche della specie, ma anche da numerosi altri fattori. L'esposizione prolungata a molte delle sostanze inquinanti può, infatti, interferire con la normale fisiologia degli organismi anche a basse concentrazioni (Storelli *et al.*,

¹⁵ I dati di bibliografia relativi alla contaminazione del Mar Mediterraneo da parte di metalli pesanti e pesticidi attualmente in uso non è stata inclusa in questa revisione; per questi argomenti, si rimanda al recente rapporto "Priority issues in the Mediterranean environment" dell'EEA e dell'UNEP (EEA, 4/2006).

¹⁶ Per *biomarker* si intende quella variazione a livello biochimico, cellulare, fisiologico o comportamentale, che può essere misurata in un tessuto, in un fluido biologico o all'interno dell'intero organismo e che indica l'esposizione e l'effetto di una o più sostanze inquinanti. I *biomarker* vengono anche comunemente definiti come strumenti di diagnosi e prognosi del rischio tossicologico di un ambiente o di una popolazione di organismi. Sono strumento diagnostico perché, misurando una serie di alterazioni a livello biochimico, molecolare e fisiologico e determinando il livello dei residui tossici, rendono possibile una diagnosi sul tipo di contaminante a cui è stato sottoposto l'organismo e anche i termini semi quantitativi del livello di esposizione. La più grossa sfida dei *biomarker* è quella di proporsi come strumenti prognostici per cercare di capire, attraverso la stima del rischio tossicologico attuale, quale potrebbe essere il futuro di certe popolazioni (Fossi, 2000).

¹⁷ A partire dagli anni '90, per individuare il reale rischio tossicologico, è stato allora proposto l'uso di test non distruttivi: i *biomarker* non distruttivi che prevedono l'utilizzo di biopsie cutanee, campioni di feci o campioni di sangue, prelievi possono essere eseguiti sia su individui spiaggiati, in buono stato di conservazione, sia su individui in libertà apportando uno stress minimo agli individui e alle popolazioni. La biopsia cutanea può produrre un enorme numero di dati: livelli e presenza di contaminazione da parte delle principali famiglie di inquinanti e anche la valutazione di una serie di *biomarker*.

Per motivi etici ed ecologici è oggi inaccettabile proporre, su specie a rischio, metodologie di studio di tipo distruttivo che prevedano l'utilizzo di esemplari cacciati (Fossi *et al.*, 1999, 2001, 2003, 2006).

2006). Ciò risulta particolarmente vero nel caso di alcune specie longeve, in cui l'accumulo di contaminanti avviene nel corso di molti anni. I mammiferi marini, rispetto ai mammiferi terrestri possiedono caratteristiche biologiche che li rendono particolarmente atti ad accumulare elevati livelli di sostanze inquinanti: a causa di una particolare modificazione del sistema delle monossigenasi a funzione mista, che rappresentano il meccanismo principale per la detossificazione dei composti xenobiotici, conferendo una particolare incapacità di metabolizzare composti inquinanti, oltre a nutrirsi di specie all'apice della catena alimentare, dall'essere a sangue caldo e presentare un elevato metabolismo. Proprio a causa dell'alto fabbisogno energetico e dei meccanismi di termoregolazione, un'ampia parte della massa corporea è composta da grasso, un tessuto che facilmente trattiene e accumula contaminanti lipofili. I cetacei costituiscono, dunque, un importante strumento per la comprensione delle modalità di trasferimento degli inquinanti tra i vari livelli trofici. Oltre ai mammiferi, anche gli invertebrati rappresentano dei validi organismi bioindicatori, in quanto costituiscono il 95% di tutte le specie animali presenti, sono i principali componenti di tutti gli ecosistemi e vivono in zone ristrette. Un'altra classe di animali esposta all'accumulo di contaminanti e quindi utile bioindicatore ambientale è rappresentata dagli uccelli acquatici, specialmente quelli che si nutrono di pesci d'acqua salata.

Fauna selvatica del Mediterraneo e composti organoclorurati

Molti studi documentano lo stress chimico dei mammiferi e degli uccelli marini del Mar Mediterraneo causato dai composti organoclorurati (OC): la presenza di sostanze, come i PCB e il DDT e i suoi isomeri e metaboliti, messe al bando da decenni, continua a essere rilevata in delfini, cormorani e gabbiani.

Informazioni dettagliate su queste sostanze si trovano nei box 5 e 6.

I composti organoclorurati nei mammiferi marini del Mar Mediterraneo

Sorprendentemente, se si paragonano i livelli di OC nel pesce spada del Mediterraneo con i livelli rinvenuti in stenella striata (*Stenella coeruleoalba*) mediterranea, si riscontrano concentrazioni 10-20 volte più alte nei cetacei (Fossi e Marsili, 2003). Si pensa che i cetacei possiedano diversi livelli di sensibilità agli inquinanti ambientali, specialmente agli organoclorurati, e che ciò possa influire sui loro meccanismi fisiologici di risposta ai contaminanti, molti dei quali presentano proprietà di distruttori endocrini (Marsili *et al.*, 1996, 1998). Il trasferimento di OC da una femmina di cetaceo alla sua prole, soprattutto nel corso delle fasi più delicate dello sviluppo fetale e neonatale, può causare gravi problemi alla salute di questi organismi marini. I piccoli di femmine primipare, il cui carico corporeo di contaminanti è particolarmente elevato, risultano estremamente vulnerabili (Aguilar e Borrell, 1994a, 1994b). La potenza dell'attività estrogenica di questi prodotti chimici, analizzata attraverso screening *in vitro* e *in vivo* (Safe, 2000), risulta piuttosto debole (10^{-3} o meno) se paragonata alla potenza del 17- β estradiolo o dell'estrogeno sintetico dietilstilbestrolo, DES, utilizzati come valori di riferimento (Fossi *et al.*, 2006). Tuttavia, gli elevati livelli di residui organoclorurati rilevati in mammiferi marini, specialmente nei Pinnipedi e negli Odontoceti e di conseguenza di elevati livelli di contaminanti con attività di distruttori endocrini, non possono essere ignorati (Fossi *et al.*, 2003).

Prove importanti dimostrano come i composti organoclorurati abbiano, a livello ambientale, diversi effetti negativi sulle popolazioni di mammiferi marini (per es. la foca comune [*Phoca vitulina*], la foca grigia [*Halichoerus grypus*] e la foca dagli anelli [*Pusa hispida*]). Tra gli effetti si riscontrano: depressione del sistema immunitario (De Swart *et al.*, 1994, 1995, 1996) con conseguente insorgenza di malattie infettive (Aguilar and Borrell, 1994a), danni al sistema riproduttivo (Reijnders and Brasseur, 1992), lesioni alle ghiandole surrenali e ad altri organi (Olsson *et al.*, 1994), cancro (Martineau *et al.*, 1994), alterazioni nello sviluppo scheletrico e in quello ontogenico, nonché induzione di lesioni ossee (Aguilar and Borrell, 1994a).

In un recente studio, Marsili *et al.* (2004), hanno misurato le concentrazioni di HCB, DDT e PCB nella stenella striata confrontando esemplari catturati allo stato libero con esemplari spiaggiati. I livelli dei composti organoclorurati sono risultati più alti negli animali spiaggiati che in quelli liberi. La probabile causa di morte dei delfini spiaggiati è stata poi attribuita a un virus del genere *Morbillivirus*, che ha colpito l'animale il cui sistema immunitario risultava depresso per effetto delle elevate concentrazioni di organoclorurati (Aguilar and Borrell, 1994a).

Gli Odontoceti hanno una ridotta capacità di metabolizzare alcuni congeneri di PCB e, di conseguenza, accumulano questi composti più velocemente di altri mammiferi con caratteristiche biologiche simili. Tramite l'analisi del grasso di 186 stenelle striate, Aguilar e Borrell (2005) hanno dimostrato che, nel corso degli ultimi 15 anni, i livelli ambientali di DDT e PCB nelle acque del Mediterraneo occidentale sono diminuiti significativamente. Tali concentrazioni rientrano nello stesso ordine di grandezza di quelle riportate in altri studi effettuati sulla stessa specie e nella stessa regione (Aguilar, 2000; Marsili *et al.*, 1997), ma risultano molto più alte di quelle che si rilevano solitamente nelle popolazioni di stenelle striate delle acque del Giappone e delle coste atlantiche d'Europa (O'Shea and Aguilar, 2001). I risultati sono coerenti anche con i rilevamenti in altri organismi, che mostrano come i livelli dei contaminanti nel Mar Mediterraneo occidentale siano eccezionalmente alti, in particolare, nel bacino nord-occidentale; ciò è dovuto alla vicinanza alle coste europee con alto tasso di urbanizzazione e industrializzazione (Fowler, 1987) e al ridotto ricambio idrico, caratteristica che riduce il potenziale di diluizione e dispersione dei contaminanti.

In un altro interessante studio, Borrell e colleghi (1996) hanno comparato le concentrazioni di composti organoclorurati nel delfino comune (*Delphinus delphis*), proveniente dal Mar Mediterraneo (Spagna) e dall'Oceano Atlantico. Lo studio ha rilevato nei delfini comuni del Mediterraneo una concentrazione totale di DDT maggiore rispetto a quelli dell'Atlantico, ma concentrazioni simili di PCB totali. Questo risultato indica un contributo maggiore, nel Mar Mediterraneo, di inquinanti di origine agricola piuttosto che industriale. Inoltre, sono state riscontrate, negli esemplari appartenenti alle due popolazioni, percentuali differenti dei singoli congeneri di PCB, il che indica una differenziazione delle fonti d'inquinamento o nei tempi d'immissione (l'immissione di PCB nell'Atlantico risulta, infatti, antecedente a quella nel Mediterraneo). Appare inoltre chiaro come le due popolazioni di delfini si alimentino in aree diverse e rimangano riproduttivamente isolate, almeno a breve o medio termine.

Le concentrazioni di inquinanti nel delfino comune (*Delphinus delphis*) del Mediterraneo sono, inoltre, le più basse tra quelle rilevate nelle altre specie di delfini provenienti dalla stessa regione e nello stesso periodo di tempo. Le concentrazioni totali di DDT e PCB nella stenella striata (*Stenella coeruleoalba*), nel tursiopo (*Tursiops truncatus*), nel grampo (*Grampus griseus*) e nel globicefalo (*Globicephala melas*) erano da 2 a 27 volte più alte di quelle del delfino comune (Corsolini *et al.*, 1995; Borrell *et al.*, 1996; Marsili e Focardi, 1997). Non è chiara la ragione di una tale diversità nell'accumulo di contaminanti tra specie così simili per caratteristiche biologiche ed ecologiche; potrebbe essere il risultato di piccole, ma significative, differenze nella composizione della dieta, di una diversa capacità di metabolizzazione delle sostanze inquinanti o di una combinazione dei due fattori.

Altre considerazioni generali sul potenziale rischio per le specie del *Mare Nostrum* possono essere ottenute dal confronto dei dati comunemente rilevati nei cetacei del Mediterraneo con quelle di altri cetacei che hanno mostrato evidenti danni al sistema riproduttivo (Fossi e Marsili 2003). Diversi esempi suggeriscono come l'esposizione ai pesticidi organoclorurati e ai PCB agisca sul sistema endocrino e sulle funzioni riproduttive dei mammiferi marini. Vale la pena di sottolineare come negli odontoceti del mediterraneo allo stato libero (stenella striata, tursiopo e delfino comune) siano state rinvenute concentrazioni di PCB (valore medio = 54.587 ng/g di peso lipidico [p.l.]; 44.924 ng/g p.l.; 25.032 ng/g p.l., rispettivamente) (Fossi *et al.*, 2003) simili a quelle rilevate nei beluga dell'estuario di san Lorenzo, popolazione in cui è stato rinvenuto un esemplare ermafrodita (valore medio = 78.900 ng/g p.l.) (Muir *et al.*, 1996). Dalle biopsie di grasso sottocutaneo di balenottera comune (*Balaenoptera physalus*) del Mediterraneo allo stato libero, effettuate nello stesso periodo, sono state rilevate concentrazioni di PCB (valore medio = 7331 ng/g p.l.) (Fossi e Marsili, 2003) circa 10 volte superiori a quelle riscontrate nella popolazione di balena della Groenlandia (*Balaena mysticetus*) (valore medio = 610 ng/g p.l.) affette da pseudo-ermafroditismo e da altre disfunzioni riproduttive (Fossi *et al.*, 2006). Queste osservazioni suggeriscono il potenziale rischio per le specie del Mediterraneo esposte ai PCB.

Fossi e collaboratori (1992) hanno valutato l'induzione della monossigenasi a funzione mista (BPMO) nella pelle, utilizzando biopsie cutanee di cetacei mediterranei (odontoceti [stenella striata, delfino comune e tursiopo] e mysticeti [balenottera comune]). Questo dato è molto importante perché fino a quel momento questo test enzimatico veniva valutato esclusivamente in campioni di fegato, il che significava sacrificare l'animale. L'induzione, cioè l'aumento dell'attività enzimatica, segnala la presenza di un rischio chimico legato a composti come organoclorurati o derivati dal petrolio, con proprietà di interferenti endocrini. Nel 1997 Marsili e altri, inoltre, hanno individuato una correlazione significativa fra i livelli di organoclorurati e l'induzione di BPMO nella balenottera comune (*Balaenoptera physalus*) e una correlazione diretta tra attività della BPMO e alcuni derivati del DDT nel delfino comune (*Delphinus delphis*). Questo vuole dire che tale induzione enzimatica rappresenta un segnale precoce dell'esposizione di questi organismi a composti inquinanti e per valutare l'elevato rischio tossicologico degli Odontoceti rispetto ai Mysticeti, confermato successivamente da altri lavori. È risultato quindi chiaro come le specie di cetacei presentassero una diversa sensibilità ai vari inquinanti ambientali e quindi una diversa vulnerabilità. Una differenza statisticamente

significativa era stata riscontrata fra Mysticeti ed Odontoceti sia per i livelli di induzione della BPMO (4 volte più alta negli Odontoceti) che per i livelli di bioaccumulo di OC (un ordine di grandezza più alto negli Odontoceti). La differenza significativa fra Mysticeti e Odontoceti nel livello di bioaccumulo e di induzione delle risposte di biomarker (BPMO) è collegata alla differente posizione delle loro prede nella catena alimentare marina¹⁸.

I composti organoclorurati in cormorani e gabbiani

Gli uccelli acquatici, specialmente i pellicaniformi (pellicano, cormorano), i laridi (gabbiano, sterna) costituiscono degli utili bioindicatori della presenza di sostanze organoclorurate nell'ambiente acquatico (Goutner *et al.*, 2001). Tra gli effetti negativi dell'esposizione a questi contaminanti, si riscontra negli uccelli un assottigliamento dei gusci delle uova. Questo fenomeno è stato rilevato in diverse specie di uccelli marini predatori, dove la concentrazione di sostanze organoclorurate nelle uova riflette chiaramente la dieta delle femmine (Furness, 1993). I cormorani (*Phalacrocorax spp.*), che si nutrono di pesce e, di conseguenza, sono predatori all'apice della catena alimentare marina, concentrano numerosi contaminanti (Scharenberg, 1991; Ryckman *et al.*, 1998). La presenza di contaminanti nelle uova determina, in alcuni casi, una forte riduzione delle capacità riproduttive. Nella maggior parte dei casi, l'assottigliamento dei gusci è causato dal *pp'*-DDE, un metabolita altamente persistente del DDT; diversi autori hanno presentato dati sulla relazione dose-effetto fra i livelli di *pp'*-DDE nell'uovo e lo spessore del guscio. Inoltre, la presenza di le sostanze inquinanti nell'uovo può interferire con il corretto sviluppo del pulcino.

Le zone umide della Grecia ospitano popolazioni di specie selvatiche di importanza internazionale, soprattutto uccelli. Goutner e colleghi (2001) hanno studiato la presenza, i livelli e i potenziali effetti delle sostanze organoclorurate nel gabbiano corso (*Larus audouinii*) nelle colonie del Mar Egeo. Hanno misurato i livelli di PCB e di pesticidi organoclorurati nelle uova dei gabbiani, rilevando la presenza di tutti i congeneri di PCB e i pesticidi ricercati (come aldrin, dieldrin, DDT, ecc.). Tuttavia, gli effetti sul gabbiano corso rimangono ancora sconosciuti.

I composti organoclorurati negli invertebrati

Fra gli invertebrati, le spugne possiedono alcune caratteristiche fondamentali che le rendono buoni bioindicatori (Perez, 2000): sono il *phylum* dominante dei substrati marini solidi, sono organismi sessili, caratterizzati da un sofisticato sistema acquifero, che gli permette di filtrare alti volumi d'acqua, trattenendo una vasta gamma di particelle microscopiche e materiale disciolto e presentano, infine, un alto contenuto di lipidi che favorisce l'accumulo di alcune sostanze xenobiotiche molto persistenti (Perez *et al.*, 2003). Le abitudini alimentari rendono le spugne particolarmente sensibili alla qualità dell'acqua. Sono specie tolleranti

¹⁸ Gli odontoceti (cetacei dentati: delfini, capodogli, orche) possiedono una dieta basata sul consumo di cefalopodi e pesci, anche di grandi dimensioni, prede loro stesse posizionate in alto nella catena alimentare e dunque maggiormente soggette al bioaccumulo di contaminanti. I mysticeti (cetacei che hanno sostituito i denti con strutture filtranti dette fanoni: balenottere, megattera, balene) sono filtratori e si nutrono di principalmente di plancton, un complesso di organismi alla base della catena alimentare marina e dunque meno soggetti all'accumulo di contaminanti persistenti.

alle fluttuazioni fisico-chimiche e possono abbondare in ambienti estremamente inquinati. La concentrazione di sostanze inquinanti nelle spugne dipende esclusivamente dalla qualità dell'ambiente in cui vivono; infatti, non nutrendosi di altri organismi marini, tale accumulo non è il risultato di fenomeni di magnificazione (Perez *et al.*, 2003). Inoltre, le spugne non possono contaminare gli organismi ai vertici della catena alimentare, in quanto i loro predatori sono pochi o addirittura inesistenti. La spugna (*Spongia officinalis*) è stata utilizzata da Perez e colleghi (2003) per valutarne l'efficacia come bioindicatore della contaminazione da PCB. Lungo un gradiente di concentrazione, sono stati analizzati 24 congeneri del clorobifenile sia nelle spugne sia nell'acqua di mare. La spugna mostra elevate capacità di accumulo di tutti i tipi di PCB, le cui concentrazioni nei tessuti riflettono le concentrazioni nell'ambiente. I singoli congeneri di PCB sono stati rinvenuti nelle spugne in percentuali differenti, dato che indica la loro diversa capacità nel metabolizzarli.

Dagli studi riportati risulta chiaro come gli inquinanti organoclorurati siano ancora presenti nel Mar Mediterraneo, anche se in concentrazioni variabili e spesso non elevate, nonostante molti di essi siano stati messi al bando da più di 30 anni. Questi dati devono servire da monito e rappresentare uno spunto di riflessione su tutte quelle sostanze chimiche persistenti e bioaccumulabili che, malgrado la loro diffusa presenza negli ecosistemi e nella fauna selvatica, sono ancora in uso nell'Unione Europea.

Di conseguenza, dovrebbe essere istituito un piano di monitoraggio dei composti persistenti; inoltre, oltre ai PCB, dovrebbero essere tenuti sotto stretto e regolare controllo i contaminanti emergenti, i cui effetti vengono di seguito descritti.

Fauna selvatica del Mar Mediterraneo e composti perfluorurati

Le sostanze chimiche perfluorate, presenti in oggetti di uso quotidiano come tappeti, abiti e utensili da cucina, hanno contaminato le acque del Mar Mediterraneo e, negli ultimi anni, la loro presenza è stata rilevata in delfini, pesci spada, tonni e cormorani. Rispetto ai composti organoclorurati, i dati su queste sostanze sono ancora scarsi e pochi sono gli studi condotti sulla fauna selvatica mediterranea (per maggiori dettagli sui PFC si rimanda al box 8).

Solo negli ultimi anni, i composti perfluorurati sono stati considerati contaminanti emergenti, attirando così l'attenzione del mondo scientifico. In contrasto con la maggior parte delle classi di contaminanti organici persistenti (come i policlorobifenili e i pesticidi), i PFC tendono ad accumularsi nelle proteine ematiche piuttosto che nel grasso corporeo. Per questa ragione, per molto tempo, le ricerche tradizionali di monitoraggio delle sostanze chimiche persistenti non sono riuscite a identificarli negli organismi viventi (Corsolini e Kannan, 2004). Attualmente i PFC possono essere rinvenuti in tutto il mondo, sia nella fauna selvatica sia nell'uomo.

Kannan e colleghi, nel 2002, hanno esaminato i livelli di concentrazione di PFOS, FOSA (o PFOSA), PFHxS e PFOA nei mammiferi marini, tra cui il tursiopo (*Tursiops truncatus*), la stenella striata (*Stenella coeruleoalba*), il delfino comune (*Delphinus delphi*), la balenottera comune (*Balaenoptera physalus*), il

globicefalo (*Globicephala melas*), nei pesci, tra cui il tonno rosso (*Thunnus thynnus*) e il pesce spada (*Xiphias gladius*) e negli uccelli marini, tra cui il cormorano comune (*Phalacrocorax carbo*) tutti provenienti dalle coste italiane del Mar Mediterraneo. Il PFOS, rinvenuto nelle balenottere comuni e delfini comuni dell'Adriatico e del Tirreno, è risultato, nei tessuti analizzati, la sostanza perfluorurata predominante, presente spesso nel fegato in concentrazioni 12 volte superiori che nel muscolo. Il fegato della maggior parte dei cetacei (eccetto la stenella striata) ha mostrato, inoltre, livelli quantificabili di FOSA, la cui concentrazione più alta è stata rilevata nel fegato di un delfino comune (878 ng/g p.f.). La presenza di FOSA, nei mammiferi marini della regione del Mediterraneo, è indice della presenza di specifiche e attuali fonti d'immissione di PFC.

Rilevanti concentrazioni di PFOS e PFOA sono state rinvenute anche nel tessuto epatico di cormorani, provenienti dalla laguna di Cabras in Sardegna, con livelli di contaminazione degli individui giovani sostanzialmente uguali a quelli degli adulti. Nel fegato di cormorano, la concentrazione media di PFOA è risultata 1,7 volte maggiore di quella di PFOS (Kannan *et al.*, 2002).

I PCF sono stati rilevati anche in campioni ematici ed epatici di tonno rosso e di pesce spada (Kannan *et al.*, 2002). La concentrazione media di PFOS nel fegato del tonno rosso è risultata maggiore di quella del pesce spada. Le concentrazioni di FOSA nei campioni ematici del tonno rosso erano da 2 a 4 volte inferiori a quelle di PFOS, ma e non erano presenti nel fegato. In un solo campione di fegato di pesce spada è stato rilevato il PFHxS, mentre non sono state trovate tracce di PFOA (Kannan *et al.*, 2002).

Fauna selvatica e ritardanti di fiamma bromurati

I ritardanti di fiamma bromurati, come i PBDE (polibromodifenileteri), sono composti ampiamente diffusi, le cui tracce sono state rilevate in diversi organismi del Mar Mediterraneo. Esistono però ancora pochi dati sulla presenza e la distribuzione di queste sostanze nella fauna selvatica del Mediterraneo; ciò testimonia l'assoluta mancanza di conoscenze in materia e costituisce una delle ragioni delle analisi descritte nella Parte I (per maggiori dettagli su queste sostanze si rimanda al box 7).

I ritardanti di fiamma bromurati sono composti estremamente bioaccumulabili soprattutto nelle varie specie di delfini e balene. In uno studio di Petterson e colleghi (2004), 8 ritardanti di fiamma bromurati sono risultati presenti in concentrazioni di ppb (parti per miliardo) nel tessuto epatico di cetacei trovati spiaggiati sugli arenili italiani del Mar Mediterraneo. La più alta concentrazione di PBDE è stata rilevata nella stenella striata (*Stenella coeruleoalba*) e la più bassa nel tursiope (*Tursiops truncatus*).

In un recentissimo lavoro, Fossi e collaboratori (2006) hanno messo a punto una metodologia innovativa realizzando colture cellulari di fibroblasti a partire dall'epidermide di cetacei in libertà, ottenuta da biopsie cutanee. Sulle linee continue di cellule di fibroblasti sono stati effettuati test di tossicità *in vitro*, basati su trattamenti a dosi logaritmiche con le principali famiglie di contaminanti rinvenibili nel Mediterraneo (OC, PBDE) al fine di valutare la variabilità interspecifica di risposte enzimatico-metaboliche alla contaminazione

ambientale in varie specie di cetacei mediterranei. Questa nuova metodologia, definita “Delfini in provetta”, rappresenta uno strumento innovativo per la valutazione del pericolo tossicologico da distruttori endocrini (in particolare da PBDE) in cetacei mediterranei. Tra i risultati principali di quest’indagine è stata rilevata, nei tursiopi, una maggiore induzione¹⁹ delle proteine *target* (citocromo P450) da parte dei PBDE rispetto ai composti organoclorurati. In particolare, la dose massima di PBDE utilizzata nel test *in vitro* malgrado fosse 250 volte inferiore a quella utilizzata per i composti organoclorurati, ha prodotto un’induzione circa due volte più alta di quella degli OC. Questi dati rappresentano primo preoccupante segnale relativo all’elevato potenziale tossicologico *in vitro* dei PBDE, contaminanti emergenti, nei cetacei (Fossi *et al.*, 2006).

Sebbene i dati sulla contaminazione del Mediterraneo risultino ancora insufficienti, molti altri studi riportano la presenza dei PBDE negli ecosistemi marini di tutto il mondo, dimostrando il loro accumulo in tutta la fauna selvatica mondiale (Haglund *et al.*, 1997; Olsson *et al.*, 2000; Asplund *et al.*, 2001; Marsh *et al.*, 2001; Vetter, 2001; Vetter *et al.* 2001; Vetter *et al.*, 2002; Marsh *et al.* 2004).

Considerazioni finali

Negli ultimi anni, la ricerca ha dimostrato che diverse sostanze contaminanti persistenti e bioaccumulabili, presenti nella catena alimentare del Mediterraneo, stanno avendo un forte impatto sulle specie marine, alcune delle quali rientrano nell’alimentazione umana. Esiste una quantità sempre maggiore di letteratura che sostiene l’utilizzo della fauna selvatica come indicatore della salute di un ecosistema, visto che molte specie costituiscono ottime sentinelle per valutare gli effetti chimici tossici che possono colpire anche l’uomo.

I risultati di numerosi studi hanno evidenziato che, nel corso degli ultimi anni, le concentrazioni di diversi composti organoclorurati si sono stabilizzate. Tuttavia, la contaminazione dell’area marina ad opera dei suddetti inquinanti esercita ancora un forte impatto sugli ecosistemi e, inoltre, la presenza di nuove sostanze contaminanti è in continuo aumento. La persistenza delle “vecchie” sostanze chimiche, dopo 30 anni, pone in primo piano la preoccupazione per le “nuove” sostanze chimiche ancora consentite, come i ritardanti di fiamma bromurati e le sostanze perfluorate. Questi contaminanti sono ancora oggi in produzione ed esperimenti ne dimostrano la lenta degradazione ambientale. È difficile, se non impossibile, prevedere gli effetti a lungo termine di queste sostanze sui predatori terminali sulla base di un numero limitato di test di tossicità a breve termine effettuati su poche specie selezionate. Quando tali effetti diverranno evidenti, sarà però impossibile una rapida inversione, a causa della natura persistente e bioaccumulabile di queste sostanze.

I mari semi-chiusi sono, inoltre, fra le aree che necessitano del massimo investimento di risorse per quel che riguarda le future indagini sulle sostanze inquinanti persistenti, sul loro impatto e sugli effetti sull’ambiente e sugli esseri umani, per i quali si hanno a tutt’oggi scarse o nulle informazioni.

¹⁹ Induzione, cioè l’aumento dell’attività enzimatica, che segnala la presenza di un rischio chimico legato ad un determinato composto inquinante.

Se non verranno poste quanto prima severe restrizioni all'utilizzo delle sostanze chimiche persistenti e bioaccumulabili, la loro presenza nell'ambiente acquatico (e, di conseguenza, nella fauna marina) continuerà ad aumentare, minacciando gli ecosistemi e la salute umana. In particolare, per quanto riguarda i composti perfluorurati, i risultati di uno studio di Kannan e colleghi (2002) risultano particolarmente preoccupanti, in quanto evidenziano il problema di una considerevole e diffusa presenza di PFOS in pesci, uccelli e mammiferi marini dei mari italiani. Questi dati rappresentano un segnale d'allarme e giustificano appieno la necessità dell'adozione di misure atte a ridurre, attraverso politiche più restrittive, la presenza ambientale di sostanze chimiche di origine antropica. Senza un controllo appropriato, le loro concentrazioni potrebbero aumentare e interagire con i composti "più vecchi" in maniera sinergica, magnificando i loro effetti tossici e di distruzione del sistema endocrino. La proprietà di molte sostanze di interferire con il sistema endocrino costituisce, per il futuro, un ulteriore serio motivo di preoccupazione che non può essere ulteriormente trascurato.

Il WWF chiede una legislazione più forte in materia di sostanze chimiche

La contaminazione chimica rappresenta una minaccia tanto per la fauna selvatica quanto per gli esseri umani. Le sostanze chimiche rinvenute nel sangue dei partecipanti ai diversi *blood test* del WWF (per dettagli si veda www.wwf.it/svelenati o www.panda.org/detox) hanno contaminato anche uccelli, delfini, pesci e molte altre specie, persino negli angoli più remoti del pianeta. Sebbene oggigiorno per la maggioranza delle sostanze chimiche di uso commerciale non esistano sufficienti informazioni pubbliche, che consentano di effettuare una valutazione del rischio, la ricerca scientifica correla, sempre più frequentemente, le sostanze chimiche a patologie quali cancro, allergie, problemi del sistema riproduttivo e difetti nello sviluppo dei bambini.

Visti i rischi dell'esposizione a queste sostanze e alla loro permanenza nell'ambiente, i governi dovrebbero cercare di eliminare tali pericoli alla base. Gli attuali testi legislativi, mirate a proteggere persone, fauna e flora selvatica dalle sostanze chimiche pericolose, si sono rivelati totalmente inefficaci.

Dal punto di vista del WWF, il regolamento dell'Unione Europea in materia di sostanze chimiche, REACH, potrà costituire un efficace strumento per esercitare in maniera sistematica un controllo sulla produzione e uso dei composti chimici. A seguito, però, delle ampie concessioni all'industria e dei successivi tagli alle disposizioni in materia di sicurezza e salute, non risulta più così chiaro se il nuovo regolamento europeo costituirà davvero un miglioramento rispetto a quello attuale.

Mentre ci si avvicina al voto finale di REACH, il WWF chiede ai legislatori europei di adottare le necessarie misure allo scopo di garantire che la nuova legislatura:

- obblighi a fornire un numero sufficiente di dati sulla sicurezza richiesti in fase di Registrazione;

- garantisca la sostituzione delle sostanze ad alto rischio, tra cui tutte le sostanze che possono causare il cancro, intaccare il DNA, il sistema riproduttivo o che abbiano proprietà di interferenti endocrini, applicando il principio secondo cui l'autorizzazione per l'utilizzo di queste sostanze non sia concessa quando disponibile un'alternativa più sicura;
- fissi dei requisiti severi per i produttori di sostanze chimiche affinché forniscano le informazioni di sicurezza prima che una sostanza venga messa in commercio o continui a essere utilizzata;
- assicurino la responsabilità dell'industria in materia di sicurezza dei loro prodotti (Duty of Care - Obbligo di diligenza);
- rispettino il diritto dei consumatori di accedere alle informazioni di sicurezza delle sostanze presenti nei prodotti di uso quotidiano.

BIBLIOGRAFIA (PARTE I e II)

- Aguilar A., Borrell A. (1994a). Abnormally high polychlorinated biphenyl levels in striped dolphins (*Stenella coeruleoalba*). affected by the 1990-1992 Mediterranean epizootic. *Sci. Tot. Environ.* 154: 237-247.
- Aguilar A., Borrell A. (1994b). Reproductive transfer and variation of body load of organochlorine pollutants with age in fin whales (*Balaenoptera physalus*). *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 27: 546-54.
- Akutsu K., Obana H., Okihashi M. *et al.* (2001). GC/MS analysis of polybrominated diphenyl ethers in fish collected from the Inland sea of Seto, Japan. *Chemosphere* 44: 1325-1333.
- Alcock R.E., Behnisch P.A., Jones K.C., Hagenmaier H. (1998). Dioxin-like PCBs in the environment-human exposure and the significance of sources. *Chemosphere* 37: 1457-1472.
- Anderson H.A., Falk C., Hanrahan L. *et al.* (1998). Profiles of Great Lakes critical pollutants: a sentinel analysis of human blood and urine. *Environ. Health Perspect.* 106: 279-289.
- Ankley G. *et al.* (1998). Overview of a workshop on screening methods for detecting potential (anti-)estrogenic/androgenic chemicals in wildlife. *Environmental Toxicology and Chemistry.* 17 (1): 68 -87.
- Arias P.A. (2001). *Proceedings of the 2nd International Workshop on Brominated Flame Retardants*, Stockholm, Sweden, pp. 17-19.
- Asawasingsopon R. *et al.* (2006). The association between organochlorine and thyroid hormone levels in cord serum: a study from northern Thailand. *Environ Int.* 32(4):554-9.
- Asplund L., Malmvärn A., Marsh G., Athanasiadou M., Bergman Å. and Kautsky L. (2001). Hydroxylated brominated diphenyl ethers in salmon (*Salmo salar*), blue mussel (*Mytilus edulis*), and the red algae (*Ceramium tenuicorne*) from the Baltic Sea—Natural production in the Baltic Sea biota. *Organohal. Comp.* 52: 67-70.
- Austin M.E., Kasturi B.S., Barber M. *et al.* (2003). Neuroendocrine effects of perfluorooctane sulfonate in rats. *Environ. Health Perspect.* 111: 1485-1489.
- Beck H., Dross A., Mathar W. (1992). PCDDs, PCDFs and related compounds in the German food supply. *Chemosphere* 25: 1539-1550.
- Bianchi C.N., Morri, C. (2000). Marine Biodiversity of the Mediterranean Sea: Situation, Problems and Prospects for Future Research. *Mar. Poll. Bull.* 40(5): 367-376.
- Birmingham B., Thorp B., Frank R. *et al.* (1989). Dietary intake of PCDD and PCDF from food in Ontario, Canada. *Chemosphere* 19: 507-512.
- Birnbaum L.S., DeVito M.J. (1995). Use of toxic equivalency factors for risk assessment for dioxins and related compounds. *Toxicology* 105: 391-401.
- Birnbaum L.S., Staskal D.F. (2004). Brominated Flame Retardants: Cause for Concern? *Environmental Health Perspectives* 112 (1): 9-17.
- Bocio A., Llobet J.M., Domingo J. L. *et al.* (2003). Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Foodstuffs: Human Exposure through the Diet. *J. Agric. Food Chem.* 51: 3191-3195.

- Borrell A., Aguilar A. and Pastor T. (1996). Organochlorine compound levels in striped dolphins from the western Mediterranean during the period 1987-1993. In: Evans, P.G.H. (Ed.), *European Research on Cetaceans 10*, Kiel, Germany. pp. 281-285.
- Borrell A., Cantos G., Pastor T., Aguilar A. (2001). Organochlorine compounds in common dolphins (*Delphinus delphis*) from the Atlantic and Mediterranean waters of Spain. *Environ. Pollut.* 114: 265-274.
- Braathen M. *et al.* (2004). Relationships between PCBs and thyroid hormones and retinol in female and male polar bears. *Environ Health Perspect.* 112(8): 826-833.
- Branchi I. *et al.* (2003). Polybrominated diphenyl ethers: neurobehavioral effects following developmental exposure. *Neurotoxicology.* 24(3): 449-462.
- Brevini TA. *et al.* (2005). Effects of endocrine disruptors on developmental and reproductive functions. *Curr Drug Targets Immune Endocr Metabol Disord.* 5(1): 1-10.
- Brouwer A., Ahlborg U.G., Van den Berg M. *et al.* (1995). Functional aspects of developmental toxicity of polyhalogenated aromatic hydrocarbons in experimental animals and human infants. *Eur. J. Pharmacol. Environ. Toxicol. Pharmacol. Sec.* 293: 1-40.
- Brown D.J. *et al.* (2004). Analysis of Ah receptor pathway activation by brominated flame retardants. *Chemosphere.* 55(11): 1509-1518.
- Christensen J.H., Glasius M., Pécseli M. *et al.* (2002). Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in marine fish and blue mussels from southern Greenland. *Chemosphere* 47: 631-638.
- Committee on Toxicity of Chemicals in food, consumer products and the environment. Statement on organic chlorinated and brominated contaminants in shellfish, farmed and wild fish. (<http://www.food.gov.uk/multimedia/pdfs/cotstatementfishsurveys.pdf>).
- Corsolini S., Ademollo A., Romeo T. *et al.* (2005). Persistent organic pollutants in edible fish: a human and environmental health problem. *Microchemical Journal.* 79: 115-123.
- Corsolini S., Focardi S., Kannan K. *et al.* (1995). Congener profile and toxicity assessment of polychlorinated biphenyls in dolphins, sharks and tuna collected from Italian coastal waters. *Mar. Environ. Res.* 40: 33-53.
- Corsolini S., Kannan K. (2004). Perfluorooctanesulfonate and Related Fluorochemicals in Several Organisms Including Humans from Italy. *Organohalogen Compounds.* 66: 4079-4085.
- Darnerud P. O., Eriksen G. S., Johannesson T. *et al.* (2001). Polybrominated diphenyl ethers: occurrence, dietary exposure, and toxicology. *Environ. Health Perspect.* 109: 49-68.
- Darnerud P.O. (2003). Toxic effects of brominated flame retardants in man and in wildlife. *Environ Int.* 29(6): 841-53
- de Boer J., Wester P.G., Klammer H.J.C. *et al.* (1998a). Do flame retardants threaten ocean life? *Nature.* 394: 28-29.
- De Metro G, Corriero A, Desantis S. *et al.* (2003). Evidence of a high percentage of intersex in the Mediterranean swordfish (*Xiphias gladius L.*). *Mar. Pollut. Bull.* 46(3): 358-361
- De Swart R. L., Ross P. S., Vos J.G., Osterhaus A.D.M.E. (1996). Impaired immunity in harbour seals (*Phoca vitulina*) exposed to bioaccumulated environmental contaminants: review of a long-term feeding study. *Environ. Health Perspect.* 104: 823-828.

- De Swart R.L., Ross P.S., Timmerman H.H. *et al.* (1995). Impaired cellular immune response in harbour seals (*Phoca vitulina*). feeding on environmentally contaminated herring. *Clinical and Experimental Immunology*. 101: 480-486.
- De Swart R.L., Ross P.S., Vedder, L.J., *et al.* (1994). Impairment of immune function in harbour seals (*Phoca vitulina*). feeding on fish from polluted waters. *Ambio*. 23: 155-159.
- Debiec C. *et al.* (2005). PCBs and DDT in the serum of juvenile California sea lions: associations with vitamins A and E and thyroid hormones. *Environ Pollut*. 134(2): 323-332.
- Del Pup L. (2006). Inquinanti negli alimenti in gravidanza e allattamento in: Alimentazione in gravidanza ed allattamento. Editeam editore. pp. 108-118.
- Di Natale A., Carey F., Longo M. *et al.*, (1996). Osservazioni sulla morfologia interna del rostro del Pescespada (*Xiphias gladius* L., 1758). Atti XXVI Congresso S.I.B.M., Sciacca, *Biol. Mar. Medit.*, III (1): 370-376.
- Dickerson R.L. *et al.* (1999). Modulation of endocrine pathways by 4,4'-DDE in the deer mouse *Peromyscus maniculatus*. *Sci Total Environ*. 233(1-3): 97-108.
- Diniz M.S., Peres I., Magalhaes-Antoine I. *et al.*, (2005). Estrogenic effects in crucian carp (*Carassius carassius*). exposed to treated sewage effluent. *Ecotoxicol Environ Saf*. 62(3):427-435.
- Eljarrat E., de la Cal A., Raldua D. *et al.* (2005). Brominated flame retardants in *Alburnus alburnus* from Cinca River Basin (Spain). *Environ. Pollut*. 133: 501-508.
- EU (2001). Commission proposes ban on dangerous flame retardant. IP/01/136, Brussels, January 30.
- European Environment Agency. (2006). Priority issues in the Mediterranean environment. EEA Report N°4/2006.
- European Food Safety Authority (2005). Opinion of the scientific panel on contaminants in the food chain on a request from the European parliament related to the safety assessment of wild and farmed fish. *The EFSA Journal* 236: 1-118.
- Fonnum F. *et al.* (2006). Molecular mechanisms involved in the toxic effects of polychlorinated biphenyls (PCBs). and brominated flame retardants (BFRs). *J Toxicol Environ Health A*. 69(1-2): 21-35.
- Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). (1999). FAO yearbook. Fishery statistics: Capture production. Vol. 84. 1997. FAO, Rome. 703 pp.
- Fossi M.C., Casini S., Marsili L. (1999). Nondestructive biomarkers of exposure to endocrine disrupting chemicals in endangered species of wildlife. *Chemosphere* 39(8): 1273-1285.
- Fossi M.C. (2000). Biomarkers diagnosi e prognosi ambientale. Rosini editore.
- Fossi M.C., Casini S., Ancora S. *et al.* (2001). Do endocrine disrupting chemicals threaten Mediterranean swordfish? Preliminary results of vitellogenin and Zona radiata proteins in *Xiphias gladius*. *Mar. Environ. Res*. 52: 477-483.
- Fossi (2003). Effects of endocrine disruptors in aquatic mammals. *Pure and Applied Chemistry* 75(11-12): 2235-2247.
- Fossi M.C., Marsili L., Neri G. *et al.* (2003). The use of a non-lethal tool for evaluating toxicological hazard of organochlorine contaminants in Mediterranean cetaceans: new data 10 years after the first paper published in MPB. *Mar. Pollut. Bull*. 46(8): 972-982.
- Fossi M.C., Casini S., Marsili L. (2006). Endocrine Disruptors in Mediterranean top marine predators. *Environ Sci Pollut Res Int*. 13(3): 204-207.

- Fossi M.C., Marsili L., Casini S., Bucalossi D. (2006). Development of new-tools to investigate toxicological hazard due to endocrine disruptor organochlorines and emerging contaminants in Mediterranean cetaceans. *Mar. Environ. Res.* 62: S200-S204.
- Fowler S.W. (1987). PCBs and the environment: the Mediterranean marine ecosystem. In J. S. Waid (Ed.). *PCBs and the Environment* (3, pp. 210-239). Boca Raton: CRC Press.
- Furness RW. (1993). Birds as monitors of pollutants. In: Furness RW, Greenwood JJD, editors. *Birds as monitors of environmental change*. London: Chapman and Hall, 86-143.
- Giesy J.P., Kannan K. (2001). Global Distribution of Perfluorooctane Sulfonate in Wildlife. *Environ. Sci. Technol.* 35: 1339-1342.
- Gill U. *et al.* (2004). Polybrominated diphenyl ethers: human tissue levels and toxicology. *Rev Environ Contam Toxicol.* 183:55-97.
- Goutner V., Albanis T., Konstantinou I., Papakonstantinou K. (2001). PCBs and organochlorine pesticide residues in eggs of Audouin's Gull (*Larus audouinii*) in the North-Eastern Mediterranean. *Mar. Pollut. Bull.* 42: 377-388.
- Govender A., van der Elst R., James N. (2003). Swordfish: global lessons. WWF-South Africa Report.
- Grasty R.C., Grey B.E., Lau C.S., Rogers J.M. (2003). Prenatal window of susceptibility to perfluorooctane sulfonate induced neonatal mortality in the Sprague-Dawley rat. *Birth Defects Res Part B Dev. Reprod. Toxicol.* 68: 465-471.
- Guruge K.S., Tanabe S., Fukuda M. *et al.* (1997). Accumulation pattern of persistent organochlorine residues in common cormorants, *Phalacrocorax carbo*, from Japan. *Mar. Pollut. Bull.* 34: 186-193.
- Haglund P., Zook D., Buser H-R., Hu J (1997). Identification and quantification of polybrominated diphenyl ethers and methoxypolybrominated diphenyl ethers in Baltic biota. *Environ. Sci. Technol.* 31: 3281-3287.
- Hamers T. *et al.* (2006). *In vitro* profiling of the endocrine-disrupting potency of brominated flame retardants. *Toxicol Sci.* 92(1): 157-173.
- Hansen K.J., Clemen L.A., Ellefson M.E., Johnson H.O. (2001). Compound-Specific, Quantitative Characterization of Organic Fluorochemicals in Biological Matrices. *Environ. Sci. Technol.* 35: 766-770.
- Harada K. *et al.* (2005). Effects of PFOS and PFOA on L-type Ca²⁺ currents in guinea-pig ventricular myocytes. *Biochem Biophys Res Commun.* 329(2): 487-494.
- Harding C.G., LeBlanc R.J., Vass W.P. *et al.* (1997). Bioaccumulation of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the marine pelagic food web, based on a seasonal study in the southern Gulf of St. Lawrence, 1976-1977. *Mar. Chem.* 56: 145-179.
- Hekster F.M. *et al.* (2003). Environmental and toxicity effects of perfluoroalkylated substances. *Rev Environ Contam Toxicol.* 179: 99-121.
- Hoff P.T., Scheirs J., Van de Vijver K. *et al.* (2004). Biochemical effect evaluation of perfluorooctane sulfonic acid-contaminated wood mice (*Apodemus sylvaticus*). *Environ Health Perspect.* 112: 681-686.
- Holmer M. *et al.* (2003). Sulfur cycling and seagrass (*Posidonia oceanica*) status in carbonate sediments. *Biogeochemistry.* 66: 223-239.
- Hu W., Jones P.D., DeCoen W. *et al.* (2003). Alterations in cell membrane properties caused by perfluorinated compounds. *Comp Biochem Physiol C Toxicol Pharmacol.* 135: 77-88.

- Huisman M., Eerenstein S.E.J., Koopman-Esseboom C. *et al.* (1995). Perinatal exposure to polychlorinated biphenyls and dioxins through dietary intake. *Chemosphere*. 31: 4273-4287.
- Kannan K., Tanabe S., Williams R.J., Tatsukawa R. (1994). Persistent organochlorine residues in foodstuffs from Australia, Papua New Guinea and the Solomon Islands: contamination levels and human dietary exposure. *Sci. Total Environ.* 153: 29-49.
- Kannan K., Hansen S.P., Franson C.J. *et al.* (2001a). Perfluorooctane Sulfonate in Fish-Eating Water Birds Including Bald Eagles and Albatrosses. *Environ. Sci. Technol.* 35: 3065-3070.
- Kannan K., Koistinen J., Beckmen K. *et al.* (2001b). Accumulation of perfluorooctane sulfonate in marine mammals. *Environ Sci Technol.* 35: 1593-1598.
- Kannan, K., Hilscherova, K., Yamashita, N. *et al.* (2001c). Polychlorinated naphthalenes, -biphenyls, -dibenzo-p-dioxins, and dibenzofurans in double-crested cormorants and herring gulls from Michigan waters of Great Lakes. *Environ. Sci. Technol.* 35: 441-447.
- Kannan K., Corsolini S., Falandysz J. *et al.* (2002a). Perfluorooctanesulfonate and related fluorinated hydrocarbons in marine mammals, fishes and birds from coasts of the Baltic and the Mediterranean Seas. *Environ. Sci. Technol.* 36: 3210-3216.
- Kannan K., Hansen K.J., Wade T.L., Giesy J.P. (2002b). Perfluorooctane sulfonate in oysters, *Crassostrea virginica*, from the Gulf of Mexico and the Chesapeake Bay, USA. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 42: 313-318.
- Kannan K., Newsted J.L., Halbrock R.S., Giesy J.P. (2002c). Perfluorooctanesulfonate and Related Fluorinated Hydrocarbons in Mink and River Otters from the United States. *Environ. Sci. Technol.* 36: 2566-2571.
- Kannan K., Corsolini S., Falandysz J. *et al.* (2004). Perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in human blood from several countries. *Environ. Sci. Tech.* 38: 4489-4495.
- Key B.D., Howell R.D., Criddle C.S. (1997). Fluorinated Organics in the Biosphere. *Environ. Sci. Technol.* 31: 2445-2454.
- Kissa E. (2001). Fluorinated surfactants and repellents. 2nd ed.; Marcel Dekker: New York.
- Konstantinou I.K., Goutner V., Albanis T.A. (2000). The incidence of polychlorinated biphenyl and organochlorine pesticide residues in the eggs of the cormorant *Phalacrocorax carbo sinensis*: an evaluation of the situation in four Greek wetlands of international importance. *Sci. Total Environ.* 257: 61-79.
- Koopman-Esseboom C., Morse D.C., Weisglas-Kuperus N. *et al.* (1994). Effects of dioxins and polychlorinated biphenyls on thyroid hormone status of pregnant women and their infants. *Pediatric Res.* 36: 468-743.
- Lau C., Thibodeaux J.R., Hanson R.G. *et al.* (2003). Exposure to perfluorooctane sulfonate during pregnancy in rat and mouse. II: postnatal evaluation. *Toxicol Sci.* 74: 382-392.
- Lau C. *et al.* (2006). Effects of perfluorooctanoic acid exposure during pregnancy in the mouse. *Toxicol Sci.* 90(2): 510-518.
- Law R.J., Allchin C.R., Bennett M.E. *et al.* (2002). Polybrominated diphenyl ethers in two species of marine top predators from England and Wales. *Chemosphere.* 46: 673-681.
- Legler J., Brouwer A. (2003). Are brominated flame retardants endocrine disruptors? *Environ. Int.* 29: 879-885.

Li Y.F., McMillian A., Scholtz M.T. (1996). Global HCH usage with 1°x1° longitude/latitude resolution. *Environ. Sci. Technol.* 30: 3525-3533.

Links

Longnecker P., Rogan W.J., Lucier G. (1997). The human health effects of DDT (DichloroDiphenyl-Trichloroethane). and PCBs (Polychlorinated Biphenyls) and an overview of organochlorines in public health. *Annu Rev. Publ. Health.* 18: 211-244.

Luksemburg W., Wenning R., Maier M. *et al.* (2004). Polybrominated diphenyl ethers (PBDE). and polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD/F). and biphenyls (PCB). in fish, beef, and fowl purchased in food markets in northern California USA. *Organohal. Comp.* 66: 3987-3982.

Marsh G., Athanasiadou M., Bergman Å., Jakobsson E., Asplund L. (2001). Hydroxylated and methoxylated polybrominated diphenyl ethers in salmon plasma: Synthesis and identification. *Organohal. Comp.* 52: 62-66.

Marsh G., Athanasiadou M., Bergman Å., Asplund L. (2004). Identification of hydroxylated and methoxylated polybrominated diphenyl ethers in Baltic Sea salmon (*Salmo Salar*). *Environ. Sci. Technol.* 54: 10-18.

Marsili L., Fossi M.C., Notarbartolo di Sciara G. *et al.* (1996). Organochlorine levels and mixed function oxidase activity in skin biopsy specimens from Mediterranean cetaceans. *Fresenius Environ Bul.* 5: 723-728.

Marsili L., Focardi S. (1997). Chlorinated hydrocarbon (HCB, DDTs and PCBs). levels in cetaceans stranded along the Italian coasts: an overview. *Environ. Monit. and Assess.* 45: 129-180.

Marsili L., Fossi M. C., Notarbartolo di Sciara G. *et al.* (1998). Relationship between organochlorine contaminants and mixed function oxidase activity in skin biopsy specimens of Mediterranean fin whales (*Balaenoptera physalus*). *Chemosphere.* 37: 1501-1510.

Marsili L., D'Agostino A., Bucalossi D. *et al.* (2004). Theoretical models to evaluate hazard due to organochlorine compounds (OCPs). in Mediterranean striped dolphin (*Stenella coeruleoalba*). *Chemosphere.* 56: 791-801.

Martineau D., De Guise S., Fournier M. *et al.* (1994). Pathology and toxicology of beluga whales from the St. Lawrence Estuary, Quebec, Canada. Past, present and future. *Science of the Total Environment.* 154: 201-215.

McDonald T.A. (2002). A perspective on the potential health risks of PBDEs. *Chemosphere.* 46: 745-755.

Merian E (1991). Metals and Their Compounds in the Environments. Occurrence, Analysis and Biological Relevance. ISBN 0-89573-562-8 (VCH New York).

Moody C.A., Field J.A. (2000). Perfluorinated Surfactants and the Environmental Implications of Their Use in Fire-Fighting Foams. *Environ. Sci. Technol.* 34: 3864-3870.

Myers R.A., Worm B. (2003). Rapid worldwide depletion of predatory fish communities. *Nature* 423: 280-283.

Nakata H., Tanabe S., Tatsukawa R. *et al.* (1998). Persistent organochlorine contaminants in ringed seals (*Phoca hispida*). from the Kara sea, Russian Arctic. *Environ. Toxicol. Chem.* 17: 1745-1755.

Nakayama S. *et al.* (2005). Distributions of perfluorooctanoic acid (PFOA). and perfluorooctane sulfonate (PFOS). in Japan and their toxicities. *Environ Sci.* 12(6): 293-313.

Nylund K., Asplund L., Jansson B. *et al.* (1992). Analysis of some polyhalogenated organic pollutants in sediment and sewage sludge. *Chemosphere.* 24: 1721-1730.

- O'Shea T.J., Aguilar A. (2001). Cetaceans and Sirenians. In R. F. Shore, & B. A. Rattner (Eds.), *Ecotoxicology of Wild Mammals* (pp. 427-496). Chichester, UK: John Wiley & Sons Ltd.
- Olsen G.W., Burriss J.M., Mandel J.H., Zobel L.R. (1999). Serum Perfluorooctane Sulfonate and Hepatic and Lipid Clinical Chemistry Tests in Fluorochemical Production Employees. *J. Occup. Environ. Med.* 41: 799-806.
- Olsson M., Karlsson B., Ahnland E. (1994). Diseases and environmental contaminants in seals from the Baltic and Swedish west coast. *Science of the Total Environment.* 154: 217-227.
- Olsson A., Ceder K., Bergman Å., Helander B. (2000). Nestling blood of the white-tailed sea eagle (*Haliaeetus albicilla*) as an indicator of territorial exposure to organohalogen compounds - An evaluation. *Environ. Sci. Technol.* 34: 2733-2340.
- Perez T., Wafo E., Fourt M., Vacelet J. (2003). Marine sponges as biomonitor of Polychlorobiphenyl Contamination: concentration and fate of 24 congeners. *Environ. Sci. Technol.* 37: 2152-2158.
- Petterson A., van Bavel B., Engwall M., Jimenez B. (2004). Polybrominated diphenylethers and methoxylated tetrabromodiphenylethers in cetaceans from the Mediterranean Sea. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 47: 542-550.
- Ralph J.L. (2003). Disruption of androgen regulation in the prostate by the environmental contaminant hexachlorobenzene. *Environ Health Perspect.* 111(4): 461-466.
- Randi A.S. *et al.* (2003). Effect of *in vivo* administered hexachlorobenzene on epidermal growth factor receptor levels, protein tyrosine kinase activity, and phosphotyrosine content in rat liver. *Biochem Pharmacol.* 65(9): 1495-506.
- Reijnders P.J.H., Brasseur S.M.J.M. (1992). Xenobiotic induced hormonal and associated developmental disorders in marine organisms and related effects in humans, an overview. In T. Colborn, C. Clement (Eds.), *Advances in modern environmental toxicology* (Vol.21; pp. 131-146).
- Ropstad E. *et al.* (2006). Endocrine disruption induced by organochlorines (OCs): field studies and experimental models. *J Toxicol Environ Health A.* 69(1-2): 53-76.
- Ryckman D.P., Weseloh D.V., Hamp P. *et al.* (1998). Spatial and temporal trends in organochlorine contamination and bill deformities in double-crested cormorants (*Phalacrocorax auritus*) from the Canadian Great Lakes. *Environ. Monitor. Assess.* 53: 169-195.
- Safe S.H. (2000). Endocrine disruptors and human health-is there a problem? An update. *Environ. Health Perspect.* 108: 487-493.
- Scharenberg W. (1991). Cormorants (*Phalacrocorax carbo sinensis*) as bioindicators for chlorinated biphenyls. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 21: 536-540.
- Schaum J., Cleverly D., Lorber M. *et al.* (1994). Updated analysis of U.S. sources of dioxin-like compounds and background exposure levels. *Organohal. Comp.* 20: 237-243.
- Sormo E.G. *et al.* (2005). Thyroid hormone status in gray seal (*Halichoerus grypus*) pups from the Baltic Sea and the Atlantic Ocean in relation to organochlorine pollutants. *Environ Toxicol Chem.* 24(3): 610-6.
- Stefanell P., Ausili A., Di Muccio A. *et al.* (2004). Organochlorine compounds in tissues of swordfish (*Xiphias gladius*) from Mediterranean Sea and Azores islands. *Mar. Pollut. Bull.* 49(11-12): 938-950.
- Storelli M.M., D'Addabbo R., Marcotrigiano G.O. (2004). Temporal Trend of Persistent Organic Pollutants in Codfish-Liver from the Adriatic sea, Mediterranean Sea, 1993-2003. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 73: 331-338.

- Storelli M.M., Marcotrigiano G.O. (2006). Occurrence and accumulation of organochlorine contaminants in swordfish from Mediterranean Sea: A case study. *Chemosphere*. 62: 375-380
- Tabuchi M. *et al.* (2006). PCB-related alteration of thyroid hormones and thyroid hormone receptor gene expression in free-ranging harbor seals (*Phoca vitulina*). *Environ Health Perspect*. 114(7):1024-31.
- Thibodeaux J.R., Hanson R.G., Rogers J.M. *et al.* (2003). Exposure to perfluorooctane sulfonate during pregnancy in rat and mouse. I: maternal and prenatal evaluations. *Toxicol Sci*. 74: 369-381.
- Tsydenova T., Minh B., Kajiwaru N. *et al.* (2004). Recent contamination by persistent organochlorines in Baikal seal (*Phoca sibirina*) from Lake Baikal, Russia. *Mar. Pollut. Bull.* 48: 749-758.
- Turrini. A., Saba, A., Perrone, D. *et al.* (2001). Food Consumption patterns in Italy: the INN-CA Study 1994-1996. *European Journal of Clinical Nutrition*, 55: 571-588.
- UNEP - United Nations Environmental Programme (1996). State of the Marine and Coastal Environment in the Mediterranean Region. MAP Technical Report Series No. 100. UNEP, Athens.
- UNEP - United Nations Environmental Programme (2001). Stockholm convention on persistent organic pollutants (POPs). www.chem.unep.ch.
- UNEP - United Nations Environmental Programme (2002). Mediterranean Regional Report. Regionally based assessment of persistent toxic substances.
- UNEP/MAP/WHO (1999). Identification of priority pollution hot spots and sensitive areas in the Mediterranean. MAP Technical Report Series No. 124.
- Vetter W. (2001). A GC/ECNI-MS method for the identification of lipophilic anthropogenic and natural brominated compounds in marine samples. *Anal. Chem.* 73: 4951-4957.
- Vetter W., Scholz E., Gaus C. *et al.* (2001). Anthropogenic and natural organohalogen compounds in blubber of dolphins and dugongs (*Dugong dugon*) from Northeast Australia. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 41: 221-231.
- Vetter W., Stoll E., Garson M. *et al.* (2002). Sponge halogenated natural products found at parts-per-million levels in marine mammals. *Environ. Toxicol. Chem.* 21: 2014-2019.
- Vitayavirasuk N., Bowen J.M. (1999). Pharmacokinetics of sulfluramid and its metabolite desethylsulfluramid after intravenous and intraruminal administration of sulfluramid to sheep. *Pestic. Sci.* 55: 719-725.
- Wania F., Mackay D. (1996). Tracking the distribution of persistent organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 30: 390-396.
- World Health Organization (1993). Evaluation of certain food additives and contaminants. Forty-first report of the joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. WHO technical report series no. 837. World Health Organization, Geneva.
- Ying G.G., Kookama R.S. (2003). Degradation of five selected endocrine disrupting chemicals in seawater and marine sediment. *Environ. Sci. Tech.* 37: 1258-1260.



Foca monaca, (*Monachus monachus*) (c) WWF-Canon / Jacques TROTTIGNON

Il WWF opera per costruire un futuro in cui l'umanità possa vivere in armonia con la natura



WWF *for a living planet*®

WWF Italia
Via Po 25/c
Roma
Italia