

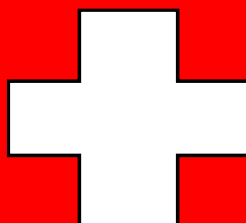
Commissione internazionale  
per la protezione delle acque italo-svizzere

**Lago di Lugano: indagine sulle sostanze pericolose  
Contaminanti organici persistenti nella fauna ittica**

Programma triennale 2013 - 2015  
**Campagna 2015**

*a cura di Nicola Solcà*

Bellinzona 2016





Commissione internazionale per la  
protezione delle acque italo-svizzere

**Lago di Lugano:  
indagine sulle sostanze pericolose  
Contaminanti organici persistenti nella fauna ittica**

Programma triennale 2013-2015

**Campagna 2015**

*a cura di Nicola Solcà*

Bellinzona 2016



## **Indice**

### **1. Introduzione**

**1.1 Difenileteri polibromurati (PBDE)**

**1.2 Composti perfluorurati – acidi e sulfonati perfluoroalchilati**

### **2. Campionamento e preparazione del campione**

### **3. Parametri considerati, gestione dei campioni e analitica**

**3.1 Metodica per l'analisi dei difenileteri polibromurati (PBDE)**

**3.2 Metodica per l'analisi degli acidi e sulfonati perfluoroalchilati (PFAS)**

### **4. Risultati e discussione**

**4.1 Difenileteri polibromurati (PBDE)**

**4.2 Composti perfluorurati – acidi e sulfonati perfluoroalchilati**

**4.3 Discussione generale e rischio**

### **5. Conclusioni**

### **6. Bibliografia**

### **7. Allegati**



## **Contaminanti organici persistenti nella fauna ittica del Lago di Lugano**

*(Nicola Solcà<sup>1</sup>, Antonio Pessina<sup>1</sup>, Giuseppe Ranieri<sup>1</sup>, Andreas Bruder<sup>2</sup>, Licia Guzzella<sup>3</sup>, Stefano Novati<sup>3</sup>, Claudio Roscioli<sup>3</sup>, Michela Mazzoni<sup>3</sup>, Stefano Polesello<sup>3</sup>, Sara Valsecchi<sup>3</sup>)*

1 - Sezione per la protezione dell'aria, dell'acqua e del suolo, Bellinzona (CH)

2 - Scuola universitaria professionale della svizzera italiana, IST, Canobbio (CH)

3 - CNR-IRSA, Via Mulino 19, 20861 Brugherio (MB, I)

### **1 Introduzione**

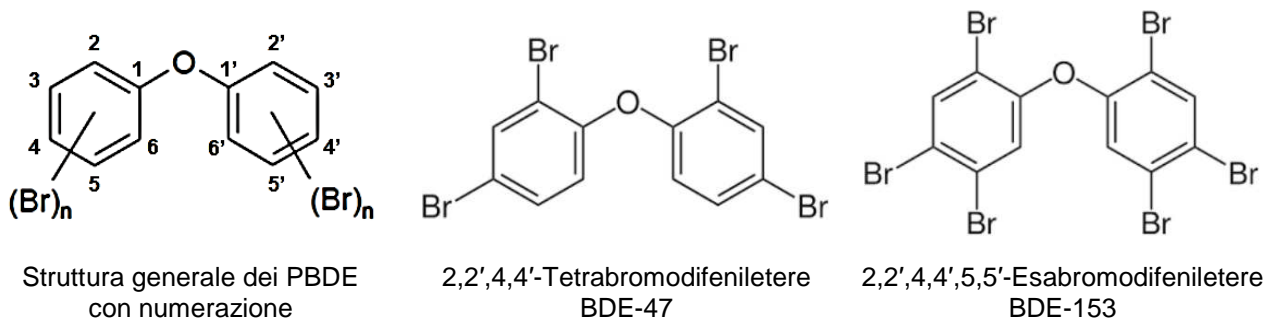
La Convenzione di Stoccolma sugli inquinanti organici persistenti (Persistent Organic Pollutants, POPs), alla quale anche la Svizzera e l'Italia aderiscono, si prefigge di ridurre al minimo le emissioni globali di sostanze particolarmente problematiche nell'ambiente. (Stockholm 2016) Tale Convenzione è stata modificata nel maggio del 2009, quando sono stati annessi nove prodotti commerciali precedentemente non contemplati. Di particolare interesse nell'ambito di questa revisione risultano i contaminanti appartenenti alla classe dei composti perfluoroalchilici (PFAS e in particolare l'acido perfluoro-ottansolfonico, PFOS) e alla classe dei ritardanti di fiamma polibromurati (PBDE). Come conseguenza, sono state introdotte negli anni successivi sia a livello europeo che svizzero diversi divieti d'utilizzo specifici.

A differenza di molti POP organoclorurati ampiamente monitorati in passato, per PBDE e PFAS non è disponibile, a nostra conoscenza, nessun dato analitico riconducibile a comparti ambientali del bacino del lago di Lugano. Di conseguenza, dopo le esaustive indagini promosse a partire dagli anni '80-'90 del secolo scorso per studiare diversi altri importanti inquinanti organici persistenti liposolubili (come DDT, PCB, HCB, HCH, Clordano, Eptacloro, Aldrin, Dieldrin, Endrin e composti nitro aromatici), la presente ricerca aggiorna in maniera significativa le conoscenze relative alla presenza di POPs nell'ecosistema del Ceresio. (Ceschi et al. 1996; Repubblica e Cantone Ticino, 2000 e 2007; Solcà 2010)

#### **1.1 Difenileteri polibromurati (PBDE)**

I difenileteri polibromurati (PBDE) sono un gruppo di sostanze chimiche con proprietà simili che si distinguono per il numero e la posizione degli atomi di bromo nei due anelli di fenile del difeniletere. Sono possibili in totale 209 singoli congeneri con una numerazione crescente in funzione del numero di atomi di bromo presenti. Tale numerazione e la struttura di due congeneri come esempio sono raffigurate nella Figura 1. La tabella 1 riassume sinteticamente il nome della categoria relativa a sostanze con la stessa formula molecolare, indica il relativo numero CAS e i rispettivi possibili congeneri.

Per applicazioni tecniche, i PBDE sono stati tipicamente impiegati come miscele complesse di diversi congeneri. Si distinguono tre principali miscele commerciali, la "miscela tecnica Penta" (PentaBDE, contenente congeneri da C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>Br<sub>3</sub>O a C<sub>12</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>6</sub>O e principalmente costituita da pentabromodifenileteri), la "miscela tecnica Octa" (OctaBDE, contenente congeneri da C<sub>12</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>6</sub>O a C<sub>12</sub>Br<sub>10</sub>O e principalmente costituita da eptabromodifenileteri, in particolare il BDE-183) e la "miscela tecnica Deca" (DecaBDE, dominata dal decabromodifeniletere, BDE-209 con componenti minori di octa- e nonabromodifenileteri). Questi composti sono stati utilizzati come inibitori della combustione, trovando per esempio impiego come additivi nelle materie plastiche, in apparecchi elettrici ed elettronici (EE), in materiali da costruzione o nell'industria tessile. Alla fine degli anni '90 i consumi più elevati in Svizzera si registrano per i veicoli a motore (imbottitura, tessuti) per il PentaBDE, per gli apparecchi EE e per i veicoli a motore per l'OctaBDE, per gli apparecchi EE (in



**Figura 1:** Struttura generale dei PBDE con la numerazione lungo gli anelli aromatici. Sono indicati come esempio i congeneri BDE-47 (categoria dei Tetrabromodifenileteri) e BDE-153 (categoria degli Esabromodifenileteri).

**Tabella 1: Rappresentazione riassuntiva dei 209 possibili congeneri di PBDE, divisi per categoria con relativa formula chimica, numero CAS e possibili congeneri.**

Categoria	Formula molecolare	Cod. congeneri	No. CAS
Dibromodifenileteri	$C_{12}H_8Br_2O$	4-15	2050-47-7
Tribromodifenileteri	$C_{12}H_7Br_3O$	16-39	49690-94-0
Tetrabromodifenileteri	$C_{12}H_6Br_4O$	40-81	40088-47-9
Pentabromodifenileteri	$C_{12}H_5Br_5O$	82-127	32534-81-9
Esabromodifenileteri	$C_{12}H_4Br_6O$	128-169	36483-60-0
Eptabromodifenileteri	$C_{12}H_3Br_7O$	170-193	68928-80-3
Octabromodifenileteri	$C_{12}H_2Br_8O$	194-205	32536-52-0
Nonabromodifenileteri	$C_{12}HBr_9O$	206-208	63936-56-1
Decabromodifeniletere	$C_{12}Br_{10}O$	209	1163-19-5

particolare strumenti informatici e per l'ufficio) e per i veicoli a motore o i materiali di costruzione (fogli di PE) per il Deca-BDE. (Morf e Taverna 2002)

Consumi inferiori sono stati registrati anche in altri ambiti come all'interno di vernici, materassi, rivestimenti, prodotti chimici. La miscela tecnica Deca, ad oggi non ancora completamente vietata nonostante importanti limitazioni, trovava il suo ambito principale nei materiali plastici di computer, televisori e altri apparecchi elettronici così come subsidiariamente nei componenti tessili di mobili e tende.

I PBDE presentano analogie con i policlorobifenili (PCB). Nonostante siano generalmente presenti nell'ambiente in concentrazioni ridotte, la loro persistenza ed elevata tendenza ad accumularsi nei grassi fa sì che si possano accumulare lungo la catena alimentare con effetti di bioaccumulo e bioconcentrazione. Accanto a questa tendenza generale, le vie di trasporto e diffusione nell'ambiente possono variare in funzione delle caratteristiche dei singoli congeneri, che vedono la solubilità e la volatilità diminuire all'aumentare del grado di bromurazione. Dati di tossicità negli animali suggeriscono che PBDE con vario grado di bromurazione possano interferire nell'essere umano con la funzione endocrina e determinare effetti avversi nello sviluppo neurologico. La tossicità dei composti tende a diminuire all'aumentare della bromurazione. (EFSA 2011)

L'Ordinanza sulla riduzione dei rischi inerenti i prodotti chimici (ORRPChim) vieta la messa in commercio di tetra- penta-, esa- e eptabromodifenileteri, proibendo di fatto le applicazioni delle miscele tecniche commerciali PentaBDE e OctaBDE, peraltro contemplate nell'ambito della



Convenzione di Stoccolma. Gli stessi composti, analogamente proibiti a livello europeo, sono citati tra le sostanze prioritarie nel settore della politica delle acque secondo la Direttiva 2013/39/UE del Parlamento Europeo. Per contro, nonostante restrizioni settoriali, la miscela tecnica DecaBDE non è al momento vietata in maniera generalizzata, pur figurando il principale componente decabromodifenilietere tra le sostanze estremamente problematiche secondo l'Ordinanza sui prodotti chimici (OPChim). Questo implica in caso di utilizzo un obbligo di informazione attivo lungo la catena di approvvigionamento fino al consumatore per preparati o oggetti con questa sostanza oltre una concentrazione dello 0.1%. Tale composto è inoltre attualmente discusso per una possibile considerazione nella Convenzione di Stoccolma. Al momento, un impiego diretto di DecaBDE in Svizzera può essere ragionevolmente escluso.

Esistono diversi dati sulla presenza di PBDE nell'ambiente. Queste sostanze sono state monitorate regolarmente in matrici differenti – sedimenti del lago e di diversi tributari, fauna ittica, molluschi bivalvi - nell'ambito delle ricerche della CIP AIS sul lago Maggiore dal 2008. Nonostante in generale i residui misurati risultino relativamente contenuti e, per esempio, inferiori a quelli dei PCB, è possibile notare nei sedimenti e molluschi bivalvi una contaminazione eterogenea e dovuta a sorgenti puntuali, principalmente localizzate sui fiumi Boesio e Bardello, entrambi caratterizzati da una elevata contaminazione da BDE-209 e interessati nel 2013 da un'indagine territoriale. (CIP AIS 2009, 2013, 2014 e 2015; Poma et al. 2014)

Per quanto riguarda la fauna ittica, gli agoni risultano con concentrazioni medie comprese tra circa 5 e 15 ng/g p.f. più contaminati di coregoni (2-7 ng/g p.f.) e gardon (1-2 ng/g p.f.), in linea con un maggiore tenore lipidico e una propensione più importante a fenomeni di bioaccumulo. (CIP AIS 2013, 2014 e 2015)

Indagini analoghe su diverse specie di pesci del lago Lemano forniscono una contaminazione di base (senza BDE-209) compresa tra <1 – 3 ng/g p.f. e comparabile a quella di pesci catturati da diversi laghetti alpini grigionesi. (Ortelli et al. 2009; Edder et al. 2013; Schmid et al. 2007) Visto l'elevato contenuto lipidico, tuttavia, i salmerini nel lago Lemano mostrano una contaminazione maggiore, compresa tra 3 e 13 ng/g p.f. (Ortelli et al. 2009; Edder et al. 2013). Uno studio meno recente per il confronto dei residui nei coregoni provenienti da 8 laghi svizzeri a nord delle alpi ha mostrato delle differenze puntuali con tenori minimi nel lago di Zurigo, 1.6 ng/g p.f., e massimi nel lago di Biemme, 7.4 ng/g p.f., nonostante l'età e la taglia eterogenea degli esemplari considerati precludano un paragone diretto. (Zennegg et al. 2003) Come già segnalato in entrata, non esistono a oggi dati di monitoraggio sul lago Ceresio.

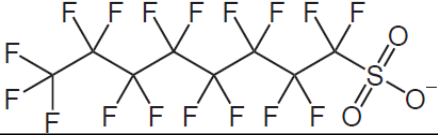
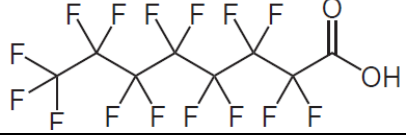
## **1.2 Composti perfluorurati – acidi e sulfonati perfluoroalchilati**

I composti perfluoroalchilici (PFAS) sono degli idrocarburi sintetici con una catena alchilica perfluorurata e dei gruppi funzionali periferici - spesso idrofili - che determinano le caratteristiche delle varietà principali. (Buck et al. 2011) Sono possibili diversi gruppi funzionali come gli acidi carbossilici, i sulfonati, i sulfonammidi, gli alcoli o gli acrilati. Grazie alle loro proprietà fisico-chimiche uniche, come la notevole stabilità dei legami C-F, la resistenza alle temperature, agli acidi e ai processi di degradazione in generale così come alle caratteristiche idrofobiche e oleorepellenti, i PFAS hanno trovato negli ultimi 50 anni ampio utilizzo sia nell'industria che all'interno di beni di consumo. (Buser e Morf, 2009; Buck et al. 2011) Per esempio, possono venire inseriti o sono stati impiegati in capi di abbigliamento per la protezione delle intemperie, in utensili da cucina antiaderenti, in prodotti impregnanti per la protezione e il rivestimento di tappeti e pelli, in prodotti di pulizia e di protezione delle superfici, come componenti di schiume di spegnimento o come additivi per coadiuvare processi industriali particolari. (Reinhardt 2010; Buser e Morf 2009)

All'interno dei numerosi possibili PFAS, l'acido perfluoro-ottansolfonico (PFOS) e l'acido perfluoro-ottanoico (PFOA) rappresentano le due sostanze maggiormente preoccupanti. (Buck et al. 2011; Houde et al. 2011) La loro estrema persistenza ha promosso nel tempo una diffusione ubiquitaria

nell'ambiente, negli animali e nell'uomo. PFOS e PFOA presentano inoltre proprietà negative, tra cui effetti tossici per lo sviluppo e il sistema immunitario così come potenziali effetti cancerogeni e endocrini sugli animali. (Buser e Morf 2009; BFR 2009) Allo stato attuale sembrerebbe che i rischi per l'uomo siano minori e non rilevanti, almeno per l'assunzione dei residui presenti nelle derrate alimentari. (BFR 2009) Oltre ai livelli di fondo nell'ambiente, concentrazioni particolarmente elevate possono venire misurate nei paraggi di attività industriali che impiegano o impiegavano PFAS. (Houde et al. 2011) La tabella 2 riassume le strutture e alcune rilevanti proprietà chimico-fisiche di PFOS e PFOA.

**Tabella 2: Strutture di PFOS e PFOA con no. CAS e alcune proprietà fisico-chimiche.**

		
Numero CAS	1763-23-1	335-67-1
Solubilità (20°C, mg/l)	519 - 570	3400 - 9500
Pressione di vapore (Pa)	0.00033	100
Punto di fusione (°C)	>400	45 - 50

Il potenziale di bioaccumulo dei PFAS varia considerevolmente in funzione della lunghezza della catena di carbonio e del gruppo funzionale terminale. Per esempio, le molecole a catena corta con  $C \leq 7$  presentano una tendenza minore al bioaccumulo e gli acidi carbossilici sono meno persistenti negli organismi rispetto ai sulfonati. (EFSA 2008, Bugey et al. 2011) Pertanto, il fattore di bioconcentrazione dello PFOS nei pesci è, con un ordine di grandezza di  $10^4$ , molto superiore a quello del PFOA,  $<200$ .

Accanto a fonti dirette, oggi limitate, la principale via di diffusione di PFOS e PFOA nell'ambiente si concretizza attraverso gli impianti di trattamento delle acque reflue (IDA). Se da un lato gli IDA presentano una capacità limitata nel trattenere queste sostanze, d'altra parte PFOS e PFOA possono venire prodotti negli stessi IDA a seguito di processi, non ancora del tutto compresi, di conversione da precursori diversi, come per esempio i sulfonammidi e i fluorotelomeri. (Sun H. et al. 2011; Buser e Morf 2009) Pertanto, nonostante i dettagli debbano ancora essere approfonditi, gli IDA svizzeri presentano oggi in uscita, vuoi negli scarichi acquosi vuoi nei fanghi di depurazione, quantitativi sovente superiori a quelli registrati in entrata. Mentre gli scarichi nei ricettori naturali fungono ancora oggi da fonte puntuale di PFAS nell'ambiente acquoso, il divieto di utilizzare i fanghi di depurazione nell'agricoltura è una misura che ha permesso di limitare negli ultimi anni l'ulteriore diffusione di PFOS e, in minore misura, di PFOA, nell'ambiente. (Buser e Morf 2009) Una volta rilasciati nelle acque superficiali, oltre a confluire nei laghi, dei residui possono infiltrarsi profondamente e contaminare le acque sotterranee. (Reinhardt 2010)

Nonostante i principali produttori di PFAS statunitensi già a partire dagli anni 2000 abbiano gradualmente rinunciato all'impiego diretto di PFOS, diversi PFAS sono ancora in uso e contribuiscono in maniera diffusa sia alla presenza di PFOS che di PFOA in diversi prodotti o, successivamente, nell'ambiente. Tali precursori includono gli alcoli fluorotelomerici e l'N-metil rispettivamente l'N-etilperfluoroottansulfonamidoetanol, misurabili in quantità talvolta significative nei prodotti importati. (Sun H. et al. 2011; Houde et al. 2011; Lindstrom et al. 2011) Di conseguenza, oltre agli sforzi previsti nel prossimo futuro per migliorare i processi di trattamento dei microinquinanti presso i principali IDA della Svizzera, sarebbe auspicabile l'implementazione di

misure più restrittive alla fonte, oggi in parte annunciate e previste solo su base volontaria da parte di produttori e importatori. (Lindstrom 2011) Le restrizioni attualmente vigenti secondo ORRPChim e OPChim limitano infatti solamente lo PFOS e i suoi derivati (sali, alogenuri, ammidi), pure contemplati dalla convenzione di Stoccolma. Lo PFOA figura invece tra le sostanze estremamente problematiche con i relativi obblighi di informazione attiva lungo la catena di approvvigionamento. Analogamente al DecaBDE, tale composto è attualmente discusso nell'ambito di una possibile iscrizione nella Convenzione di Stoccolma. (Stockholm 2016)

Non esistono a oggi che pochi studi sulla presenza di PFOS, PFOA e altri PFAS nell'ambiente in Svizzera, dove generalmente vengono rilevate in linea con un modello dell'UFAM concentrazioni di PFOS maggiori rispetto a quelle di PFOA. Nelle acque superficiali è possibile ritrovare tipicamente 1-10 ng/l di PFOS e <2 ng/l di PFOA, con l'eccezione del fiume Glatt dove probabili fonti puntuali causano residui maggiori. (Buser e Morf 2009) Negli unici studi effettuati a sud delle alpi, sono state rivelate nei principali laghi italo-svizzeri concentrazioni di ca. 8 ng PFOS / l e 2 ng PFOA / l (lago Maggiore, Loos et al. 2007) rispettivamente <3 ng PFOS / l e <2 ng PFOA / l (lago Ceresio, Schildknecht et al., 2009). In virtù della maggiore propensione al bioaccumulo, nei pesci dei laghi svizzeri viene di norma rinvenuto solo il PFOS in quantità variabili da 1 a 140 ng/g p.f., concentrazioni analoghe a quelle rilevabili nel pesce presente sul mercato. (Bugey et al. 2011; Edder et al., 2013). Una recente indagine su persici e coregoni di diversa età e taglia catturati nel 2012 dal lago Verbano indica una contaminazione media di 22 e 20 ng/g p.f. rispettivamente per *P. fluviatilis* e *C. lavaretus*. (Squadrone et al. 2014)

Infine, anche a testimonianza dell'elevata persistenza dei PFAS nell'ambiente e nonostante le restrizioni alla fonte introdotte negli ultimi anni, i residui misurati nel tempo in diverse matrici appaiono sostanzialmente stabili o addirittura in leggero aumento, presumibilmente a causa dell'impiego ancora attuale di precursori rilevanti. (Houde et al. 2011)

## 2 Campionamento e preparazione del campione

I pesci sono stati catturati da pescatori professionisti operanti sul lago Ceresio e facenti parte del Consorzio pescatori con reti di Cadempino. Il programma prevedeva quattro diversi momenti di campionamento, in particolare nei mesi di marzo, giugno, settembre e dicembre del 2015. Per ogni periodo di cattura erano previsti diversi esemplari di agoni e persici reperiti nel bacino nord e nel bacino sud. Un campione, quello dell'autunno 2015 e relativo al bacino nord, non è stato raccolto per assenza di individui.

Gli agoni sono stati catturati con reti volanti di maglie 35-37 mentre i persici con reti di fondo di maglie 28-32 mm. Dopo la cattura, i pesci sono stati misurati, eviscerati, pesati e quindi congelati fino alla consegna al laboratorio. Il trasporto verso il laboratorio è avvenuto tramite frigo box. Gli esemplari sono stati conservati congelati fino alla preparazione.

I campioni sono stati preparati componendo un "pool" di singoli pesci (n) reperiti nella stessa zona di cattura (bacino nord oppure bacino sud, definiti rispettivamente come le zone a nord e a sud del ponte diga di Melide). Ogni singolo campione "pool" è stato preparato, previo scongelamento e preparazione dei singoli esemplari, omogeneizzando tutti i filetti di pesce appartenenti alla medesima specie, zona e momento di cattura. L'omogeneizzazione è avvenuta dapprima per mezzo di un tritacarne professionale, poi di un frullatore a immersione, entrambi costituiti da lame interamente metalliche.

Le caratteristiche dei 15 campioni misti considerati, per un totale di 71 pesci singoli, sono riassunte nella tabella 3.

**Tabella 3: Caratteristiche dei campioni dal Ceresio nel 2015, con indicazione della specie (agone rispettivamente pesce persico), del luogo (bacino Sud rispettivamente bacino Nord) e del mese di cattura (marzo – dicembre). È indicato il numero di singoli esemplari n omogenizzati per formare i diversi campioni sottoposti ad analisi, unitamente alla valutazione statistica della loro lunghezza e peso lordo totale, L<sub>T</sub> e P<sub>T</sub>.**

<b>Camp. pool</b>	<b>n</b>		<b>Media</b>	<b>Minimo</b>	<b>Massimo</b>	<b>CV %</b>
Agoni Sud	5	L <sub>T</sub> in cm	33.0	31.0	36.0	5.7
Marzo		P <sub>T</sub> in g	347.6	289.0	413.0	12.8
Agoni Nord	5	L <sub>T</sub> in cm	37.4	35.0	40.0	6.2
Marzo		P <sub>T</sub> in g	511.2	410.0	598.0	16.4
Persici Sud	5	L <sub>T</sub> in cm	21.0	20.0	22.0	3.4
Marzo		P <sub>T</sub> in g	113.2	98.0	143.0	16.3
Persici Nord	5	L <sub>T</sub> in cm	27.1	23.5	33.0	13.6
Marzo		P <sub>T</sub> in g	261.2	119.0	550.0	65.0
Agoni Sud	4	L <sub>T</sub> in cm	33.3	30.0	36.0	8.3
Giugno		P <sub>T</sub> in g	369.5	320.0	417.0	11.6
Agoni Nord	5	L <sub>T</sub> in cm	39.2	33.0	43.0	10.1
Giugno		P <sub>T</sub> in g	467.2	330.0	530.0	17.4
Persici Sud	4	L <sub>T</sub> in cm	21.5	19.0	25.0	12.3
Giugno		P <sub>T</sub> in g	131.3	80.0	190.0	37.1
Persici Nord	4	L <sub>T</sub> in cm	21.5	21.0	22.0	2.7
Giugno		P <sub>T</sub> in g	130.0	120.0	140.0	6.3
Agoni Sud	4	L <sub>T</sub> in cm	32.8	26.0	42.0	23.3
Settembre		P <sub>T</sub> in g	296.3	155.0	460.0	54.5
Agoni Nord	0	L <sub>T</sub> in cm		Campioni non catturati		
Settembre		P <sub>T</sub> in g				
Persici Sud	5	L <sub>T</sub> in cm	21.9	20.5	22.5	3.8
Ottobre		P <sub>T</sub> in g	120.0	105.0	145.0	13.2
Persici Nord	5	L <sub>T</sub> in cm	21.8	21.0	22.5	2.6
Ottobre		P <sub>T</sub> in g	113.0	90.0	125.0	12.0
Agoni Sud	5	L <sub>T</sub> in cm	28.4	27.0	30.0	4.0
Novembre		P <sub>T</sub> in g	243.6	190.0	304.0	17.6
Agoni Nord	5	L <sub>T</sub> in cm	34.2	30.0	38.0	10.4
Dicembre		P <sub>T</sub> in g	443.0	367.0	480.0	10.2
Persici Sud	5	L <sub>T</sub> in cm	22.8	19.0	25.0	10.9
Dicembre		P <sub>T</sub> in g	192.0	110.0	280.0	33.6
Persici Nord	5	L <sub>T</sub> in cm	21.2	20.0	22.0	3.9
Novembre		P <sub>T</sub> in g	126.6	110.0	145.0	10.8

Le aliquote di omogeneizzato per l'analisi dei PBDE sono state conservate in contenitori di vetro (circa 20 g peso fresco per campione), mentre quelle per l'analisi dei PFAS all'interno di contenitori in polistirene (circa 2 g peso fresco per campione). I campioni sono stati quindi stoccati ad una temperatura di -21 °C e consegnati in seguito al laboratorio IRSA di Brugherio (I) per l'analisi.

### 3 Parametri considerati, gestione dei campioni e analitica

Per tutti i campioni sono stati ricercati i residui dei congeneri di BDE 28, 47, 88, 100, 153, 154, 183, 184 e 209. I 6 congeneri BDE-28, 47, 99, 100, 153, 154, considerati nella Direttiva 2013/39/UE del Parlamento Europeo, sono anche i principali costituenti della miscela tecnica PentaBDE. Altri due congeneri rilevanti (BDE-183 e 209) sono i componenti principali delle miscele tecniche OctaBDE e DecaBDE rispettivamente. (EFSA 2011)

Sono stati inoltre ricercati otto diversi acidi perfluoro carbossilici (Acido perfluoro-pentanoico, PFPeA; Acido perfluoro-esanoico, PFHxA; Acido perfluoro-eptanoico, PFHpA; Acido perfluoro-ottanoico, PFOA; Acido perfluoro-nonanoico, PFNA; Acido perfluoro-decanoico, PFDA; Acido perfluoro-undecanoico, PFUnDA; Acido perfluoro-dodecanoico, PFDoDA) e tre acidi perfluoro solfonici (Acido perfluoro-butansolfonico, PFBS; Acido perfluoro-esansolfonico, PFHxS; Acido perfluoro-ottansolfonico, PFOS).

#### 3.1. Metodica per l'analisi dei difenileteri polibromurati (PBDE)

L'omogenato di tessuto muscolare è stato liofilizzato, avendo cura di misurare il peso fresco del campione prima di disidratarlo. L'estrazione dei PBDE è stata eseguita mediante estrattore Soxhlet automatizzato. L'estratto concentrato è stato purificato tramite passaggio su colonnina contenente silice acida e Florisil® attivato per essere successivamente eluito e concentrato fino a piccolo volume.

L'analisi gascromatografica è stata eseguita utilizzando un gascromatografo TraceGC 2000 accoppiato ad uno spettrometro di massa Ion Trap PolarisQ, equipaggiato con un iniettore PTV e un autocampionatore AS3000 (Thermo Electron, Austin, Texas). La separazione dei congeneri di BDEs (BDE-28, 47, 100, 99, 153, 154, 183, 209) è stata ottenuta utilizzando una colonna capillare RTX-1614, 15 m x 0.25 mm i.d. x 0.10 µm film thickness (Restek U.S., Bellefonte, Pennsylvania, USA) nelle seguenti condizioni gascromatografiche: gas di trasporto Elio, 1,3 ml min<sup>-1</sup>; temperatura iniziale 120°C (1.2 min); prima rampa 15 °C min<sup>-1</sup> fino a 275°C (0.1 min); seconda rampa 5 °C min<sup>-1</sup> fino a 300°C (15 min). Il segnale è stato acquisito in modalità MS/MS nelle seguenti condizioni: transfer line 300°C; sorgente 275°C; damping gas 2 mL min<sup>-1</sup>.

L'analisi quantitativa è stata ottenuta utilizzando come standard interni per i BDE tri-epta dei marcati <sup>13</sup>C12 (<sup>13</sup>C12 BDE-28, 47, 99, 154, 153, 183) e come standard interno del BDE-209 il BB-209 (decabromobifenile), forniti dalla Wellington Laboratories (Ontario, Canada). Il protocollo per la verifica di qualità dei risultati ha previsto l'analisi di un'aliquota di Standard Reference Material SRM NIST 1947 fish tissue (National Institute of Standard and Technology, Gaithersburg, MD, USA) ogni 4 campioni unitamente a una prova in bianco ogni 8 campioni. I risultati medi ottenuti dallo SRM mostrano uno scarto rispetto ai valori certificati compreso tra il -24% (BDE-28) e +29% (BDE-154), con una deviazione standard relativa compresa tra 7,3 per BDE-153 e 29,1 BDE-154 (n=5). Calcolati in base a un rapporto S/N pari a 3, i valori di LOD (limit of detection) sono risultati pari a 0,1 ng g<sup>-1</sup> p.f. per i tri-epta BDEs e 1 ng g<sup>-1</sup> p.f. per il BDE-209. I valori di bianco sono sempre risultati inferiori ai valori di LOD calcolati.

#### 3.2. Metodica per l'analisi degli acidi e sulfonati perfluoroalchilati (PFAS)

Per l'analisi dei PFAS sono stati impiegati diversi materiali e prodotti. La soluzione di standard nativi 2 µg mL<sup>-1</sup>, contenente PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA,

perfluorobutansolfonato di tetrabutylammonio (PFBS), perfluoroesansolfonato di potassio (PFHxS) e perfluoroalchilsolfonato di tetrabutylammonio (PFOS) è stata acquistata presso Wellington Laboratories (Guelph, ON, Canada). La soluzione degli isotopi stabili degli acidi perfluoroalchilici  $2 \mu\text{g mL}^{-1}$ , usata come standard interno (SIL-IS), è composta da  $^{13}\text{C}_2$ -PFHxA,  $^{13}\text{C}_4$ -PFOA,  $^{13}\text{C}_5$ -PFNA,  $^{13}\text{C}_2$ -PFDA,  $^{13}\text{C}_2$ -PFUnDA,  $^{13}\text{C}_2$ -PFDODA,  $^{18}\text{O}_2$ -PFHxS e  $^{13}\text{C}_4$ -PFOS, è stata ottenuta da Wellington Laboratories (Guelph, ON, Canada).

Le cartucce HybridSPE® Phospholipid Ultra (30 mg, 1 mL SPE Tubes) sono state acquistate da Sigma Aldrich (St. Louis, Missouri, USA). Tutti i reagenti sono di grado LC-MS. Metanolo di grado LC-MS Chromasolv, acetonitrile di grado LC-MS Chromasolv, ammonio acetato (99%) e acido formico concentrato sono stati ottenuti da Sigma-Aldrich. L'acqua utilizzata ad elevato grado di purezza (<18 MΩcm) è stata prodotta tramite sistema di purificazione Millipore Direct-QUV (Millipore, Bedford, MA, USA).

Per l'estrazione è stato applicato il metodo, leggermente modificato, descritto nella referenza Lacina et al., 2011. A 2 g di filetto fresco omogeneizzato, posto in provetta di polipropilene a fondo conico tipo falcon da 15 mL, sono stati aggiunti 100  $\mu\text{L}$  di standard interno marcato (soluzione 40  $\mu\text{g/L}$  SIL-IS), 3 mL di acqua e acetonitrile in rapporto 10:90 e 80  $\mu\text{L}$  di acido formico. Il campione è quindi stato agitato tramite vortex per 1 minuto, sonicato per 15 minuti e centrifugato per 10 minuti a 11000 rpm e 10°C. Il surnatante è stato trasferito in una provetta da 15 mL. Il procedimento di estrazione è stato ripetuto una seconda volta. Ai due surnatanti sono stati aggiunti 0.4 g di NaCl per favorire il passaggio dei composti nel solvente e 1.2 g di  $\text{MgSO}_4$  anidro per eliminare l'acqua. Il campione è stato agitato immediatamente, posto nuovamente in centrifuga per 10 minuti a 11000 rpm e 10°C e posto infine in congelatore per una notte. Il surnatante è stato ridotto con flusso d'azoto fino a 1 mL. L'estratto è stato fatto passare su una cartuccia HybridSPE® Phospholipid Ultra per l'eliminazione dei fosfolipidi e acidificato con 50  $\mu\text{L}$  di acido formico. Il suo volume finale è stato determinato per pesata.

La determinazione dei PFAS negli estratti è stata effettuata con UHPLC-MS/MS accoppiata alla purificazione on-line del campione mediante TFC (*Turbulent Flow Chromatography*). Il sistema on-line TFC/UHPLC-ESI-MS/MS utilizzato, operante in modalità *Isocratic Focusing*, è costituito da un autocampionatore EQUAN (Thermo Fisher Scientific), dotato di una pompa di caricamento del campione (*loading*) ACCELA 600 pump (Thermo Fisher Scientific), di 4 valvole VICI Cheminert a 6 vie e da una pompa analitica UHPLC ACCELA 1250 pump (Thermo Fisher Scientific).

50  $\mu\text{L}$  di campione sono stati trasferiti nelle due colonne TFC connesse in serie (Thermo Fluoro XL,  $50 \times 0.5 \text{ mm}$  e Thermo Cyclone™,  $50 \times 0.5 \text{ mm}$ ) tramite il flusso turbolento ( $2000 \mu\text{L min}^{-1}$ ) di una soluzione acquosa acidificata (con l'1% HCOOH). Gli analiti sono stati ritenuti nella colonna, mentre la matrice, composta da proteine e lipidi, è stata scaricata. Con il passaggio di un *plug* di metanolo gli analiti sono stati eluiti dalle colonne TFC e inviati alla separazione analitica nella colonna cromatografica (Thermo Hypersil GOLD PFP  $1.9 \mu\text{m}$ ,  $50 \times 2.1 \text{ mm}$ ). La rivelazione degli analiti è avvenuta mediante spettrometro di massa a triplo quadrupolo con sorgente di elettro-nebulizzazione, ESI (*Electrospray Ionisation*), operante in modalità negativa e MRM (*Multiple Reaction Monitoring*). Ulteriori dettagli sul metodo analitici e i relativi dati di validazione sono descritti dettagliatamente nella referenza Mazzoni et al. 2016.

La validazione è stata effettuata utilizzando la vongola *Venerupis philippinarum* come matrice modello non essendo disponibile sul mercato, al momento, materiale certificato. L'effetto matrice è stato valutato fortificando con gli analiti e con la soluzione SIL-IS estratti di vongola (10 g di tessuto molle). La soppressione del segnale causata dalla matrice varia da 1 a 60%, ma l'uso dello standard interno marcato aumenta l'accuratezza della risposta: correggendo con gli standard marcati con isotopi stabili i recuperi variano tra 98 e 133% per gli acidi perfluorocarbossilici e tra 40 e 60% per gli acidi perfluorosolfonati. LOD e LOQ del metodo sono compresi tra 0.03 e 0.3  $\text{ng g}^{-1}$  e tra 0.1 e 0.9  $\text{ng g}^{-1}$ . La ripetibilità (*intra-day*) mostra valori di RSD compresi tra 3 e 13% mentre la riproducibilità (*inter-day*) tra 4 e 27%.

Per quanto riguarda la matrice biologica pesce, è stato specificatamente analizzato un materiale candidato alla certificazione usato nello studio di intercalibrazione internazionale (IMEP-42) per valutare le prestazioni dei laboratori nella determinazione dei PFAS nella matrice biologica. (Dehouck et al., 2015) Gli z-score delle concentrazioni ottenute con il metodo qui presentato, calcolati in accordo alla norma ISO/IEC 17043 e compresi tra -0.52 e +0.82, sono risultati soddisfacenti per i sei composti presi in esame (PFOS, PFNA, PFDA, PFUnA, PFDoA, PFHxS).

## 4 Risultati e discussione

Le tabelle 4 e 5 in allegato riassumono tutti i risultati ottenuti nell'ambito della presente indagine. In linea generale e secondo le attese, non è possibile evidenziare differenze sistematiche tra i risultati relativi ai campioni provenienti dai due diversi bacini sud e nord. Pertanto, nella discussione vengono illustrati i risultati mediati tra i due bacini, ottenuti per una determinata specie ittica e momento di prelievo.

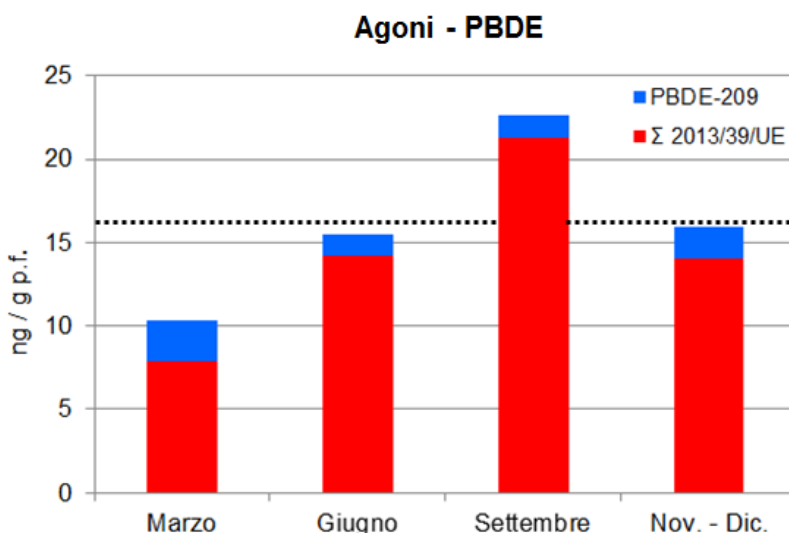
### 4.1. Difenileteri polibromurati (PBDE)

Le figure 2 e 3 mostrano i risultati ottenuti per i PBDE e riportati nelle tabelle 4 e 5, considerando la media dei valori per i campioni dei due bacini sud e nord. È indicata la somma dei sei congeneri contemplati dalla direttiva 2013/39/UE (BDE-28, 47, 99, 100, 153, 154) e, separatamente, il BDE 209. Le concentrazioni di BDE-183 sono risultate sistematicamente inferiori al limite di detezione di 0.1 ng/g p.f.

Figura 2:

Residui di PBDE negli agoni del Ceresio, catturati in quattro diversi periodi del 2015. È rappresentata la media dei risultati ottenuti per i campioni dei due bacini sud e nord.

È mostrata in rosso la somma dei sei congeneri contemplati dalla direttiva 2013/39/UE e in blu il congenere BDE-209. La media annuale del totale, 16.1 ng/g p.f., è indicata dalla linea tratteggiata.

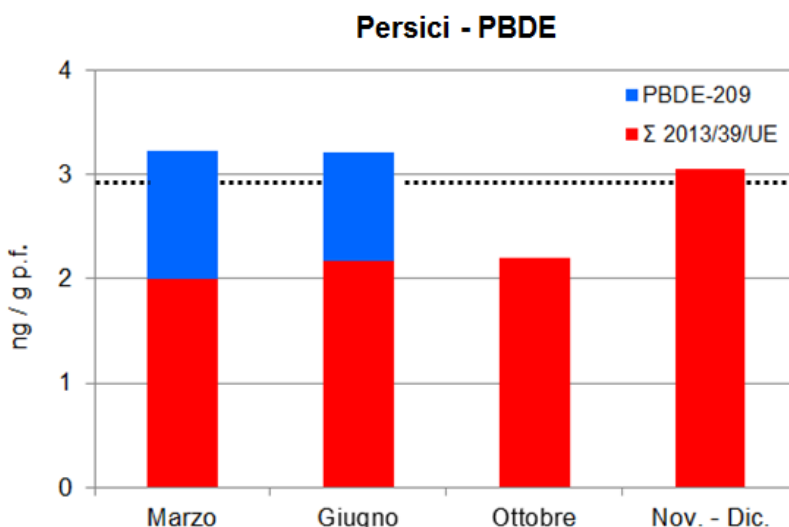


Dal confronto delle figure 2 e 3 appare evidente la maggiore contaminazione degli agoni, le cui concentrazioni totali di PBDE superano mediamente di 5-6 volte quelle dei persici. Questo risultato è imputabile al differente contenuto lipidico dei campioni delle due specie ittiche (mediamente agoni: 6.4 %, persici: 0.7 %) e alla elevata e ben documentata predisposizione dei PBDE a concentrarsi nei grassi animali, con effetti di bioaccumulo. Tale fenomeno si può osservare anche per molti altri POPs come DDT o PCB. (Ceschi et al. 1996; Repubblica e Cantone Ticino 2000; Solcà 2010; Schmid et al. 2010) Non emergono chiaramente eventuali correlazioni tra i residui di PBDE e la lunghezza, il peso o il tenore lipidico dei campioni, analogamente a quanto osservato in altri casi. (Edder et al. 2013)

Figura 3:

Residui di PBDE nei persici del Ceresio, catturati in quattro diversi periodi del 2015. È rappresentata la media dei risultati ottenuti per i campioni dei due bacini sud e nord.

È mostrata in rosso la somma dei sei congeneri contemplati dalla direttiva 2013/39/UE e in blu il congenere BDE-209. La media annuale del totale, 2.9 ng/g p.f., è indicata dalla linea tratteggiata.



Pur limitatamente al numero ridotto di analisi eseguite, è interessante osservare l'andamento della contaminazione durante l'arco del 2015. Per gli agoni i residui maggiori appaiono nel campione autunnale, mentre i persici mostrano una sostanziale uniformità di residui durante tutto l'anno. In tutti i campioni i residui maggiori sono dovuti ai congeneri da tetra- a esa-bromurati, in nessun caso è stato rilevato il congenere eptabromurato mentre il contributo percentuale di BDE-209 si attesta mediamente, sia per gli agoni che per i persici, attorno al 12% del totale. Questa ripartizione e in particolare il contenuto prevalente di BDE-47 e BDE-99, è analogo a quello osservato nei pesci del Verbano e di altri laghi svizzeri. (CIPAIS 2009, 2013, 2014 e 2015; Zennegg et al. 2003; Schmid et al. 2007; Ortelli et al. 2009; Edder et al. 2013; Poma et al. 2014) È ad ogni modo interessante evidenziare una possibile variabilità stagionale nell'apporto di diversi congeneri al totale. Per i persici in particolare, mentre nel caso dei primi due campioni il contributo di BDE-209 è rilevante, lo stesso congenere è risultato nei due prelievi successivi sotto il limite di rivelazione non fornendo nessun contributo al totale. In conclusione, mediamente, la ripartizione percentuale dei diversi congeneri negli agoni e nei persici del Ceresio diminuisce nell'ordine: BDE-47 (56%) > BDE-99 (19%) > BDE-209 (12%) > BDE-100 (7%) > BDE-154 (3%) > BDE-153 (2%) > BDE-28 (1%) > BDE-183 (<1%).

#### 4.2. Composti perfluorurati – acidi e sulfonati perfluoroalchilati

Le figure 4 e 5 mostrano i risultati ottenuti per i residui di PFAS e riportati nelle tabelle 4 e 5, considerando la media dei valori per i campioni dei due bacini sud e nord. Sono illustrate la somma degli acidi perfluoro carbossilici e rispettivamente quella degli acidi perfluoro solfonici (unica molecola rilevata di questa classe il PFOS).

Contrariamente ai PBDE, per i PFAS si osservano residui maggiori nei persici, mentre gli agoni appaiono mediamente leggermente meno contaminati (32.7 ng/g p.f. per i persici e rispettivamente 20.7 ng/g p.f. per gli agoni). Questa osservazione è in linea con i risultati di altri studi. Per esempio, ricerche su diverse specie ittiche del Lemano avevano mostrato una contaminazione da PFOS nei persici superiore a quella nei salmerini, nei lucci, nelle trote, nelle bottatrici o nei coregoni. (Edder et al. 2013) Con tutta probabilità questa tendenza è legata alle specifiche caratteristiche degli PFAS e in particolare del PFOS, che risulta dominare la contaminazione all'interno dei pesci. In virtù delle caratteristiche sia idro- che lipofobiche, questa molecola tenderebbe a legarsi chimicamente a diverse proteine e ad accumularsi in organi come il fegato e i reni piuttosto che nel tessuto adiposo, differentemente dalla maggior parte degli altri POPs. Ulteriori differenze tra specie



ittiche potrebbero inoltre derivare da diete e abitudini differenti. Di riflesso e analogamente ad altri casi, non è possibile osservare nessuna correlazione tra i residui di PFAS e la lunghezza, il peso o il tenore lipidico dei campioni. (Edder et al. 2013)

Figura 4:

Residui di PFAS negli agoni del Ceresio, catturati in quattro diversi periodi del 2015. È considerata la media dei risultati ottenuti per i campioni dei due bacini sud e nord.

È mostrata in blu la somma degli acidi perfluoro carbossilici e in rosso la somma degli acidi perfluoro solfonici (rilevato solo PFOS). La media annuale del totale, 20.7 ng/g p.f., è indicata dalla linea tratteggiata.

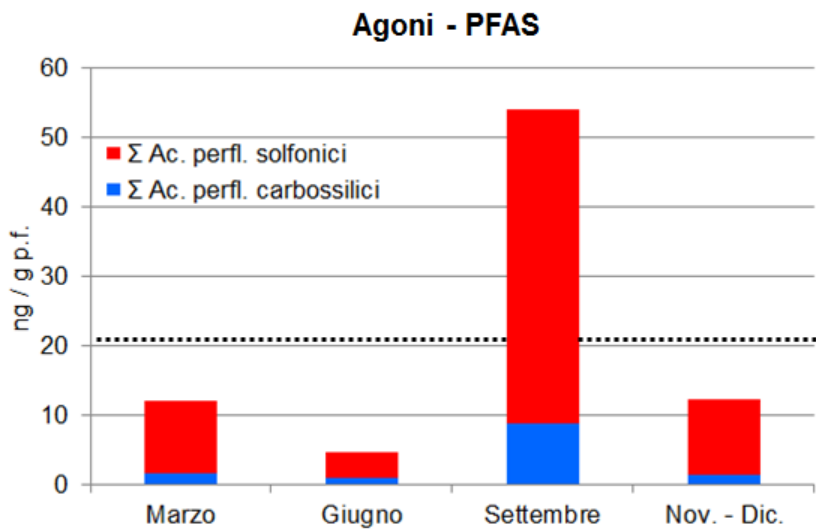
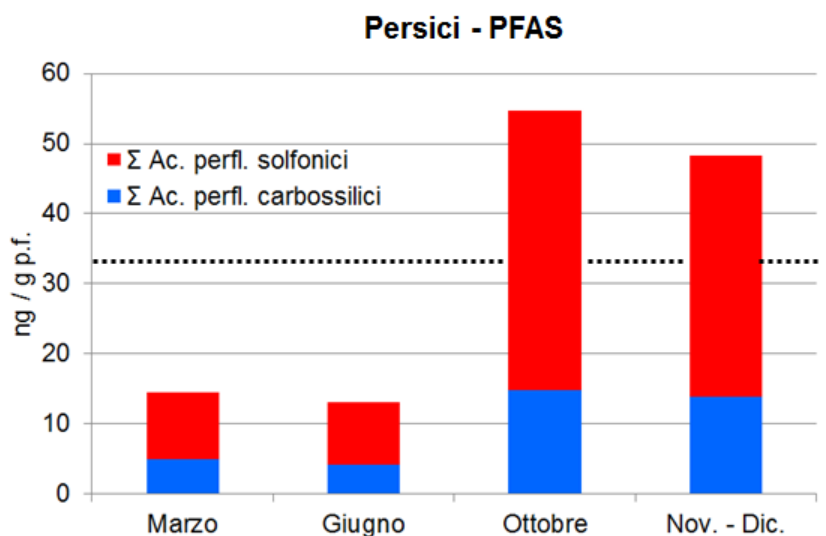


Figura 5:

Residui di PFAS nei persici del Ceresio, catturati in quattro diversi periodi del 2015. È considerata la media dei risultati ottenuti per i campioni dei due bacini sud e nord.

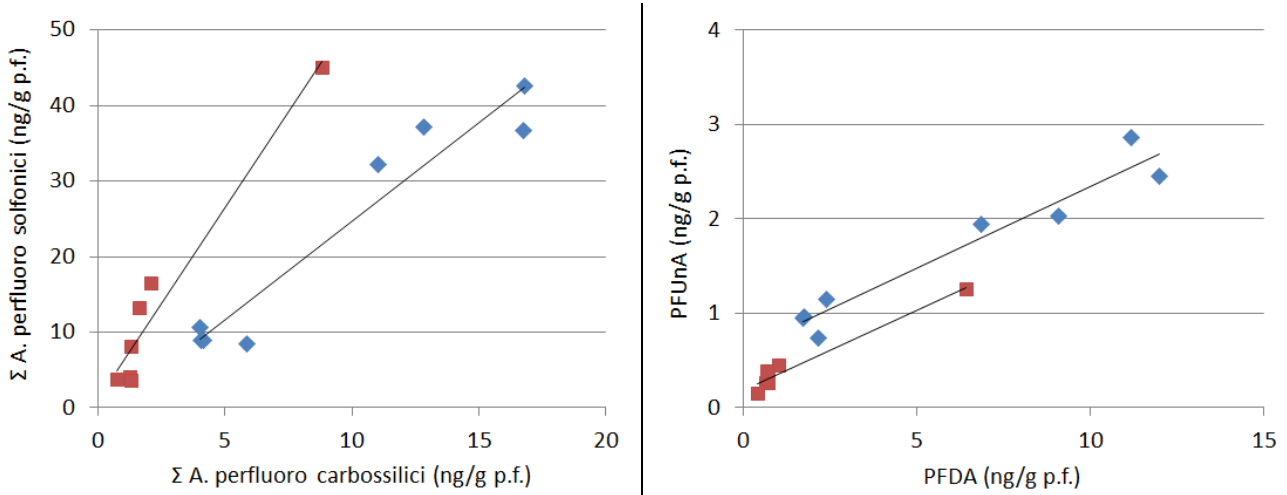
È mostrata in blu la somma degli acidi perfluoro carbossilici e in rosso la somma degli acidi perfluoro solfonici (rilevato solo PFOS). La media annuale del totale, 32.7 ng/g p.f., è indicata dalla linea tratteggiata.



Seppure sulla base di un numero ristretto di campioni, è interessante osservare come, sia per gli agoni che per i persici, i residui maggiori di PFAS appaiano nel periodo autunnale e invernale. In linea con le proprietà fisico-chimiche e le relative aspettative di presenza e propensione al bioaccumulo nei pesci, illustrate al Capitolo 1, il PFOS è la molecola maggiormente presente tra tutti gli PFAS ricercati nei pesci. Tra gli acidi perfluoro carbossilici domina per contro l'acido perfluoro-undecanoico PFDA, mentre non è mai stato ritrovato il PFOA. (Ortelli et al. 2009; Squadrone et al. 2014) Questo risultato è spiegabile da una maggiore propensione al bioaccumulo nei pesci al crescere della catena perfluoroalchilica.

È inoltre interessante notare come gli acidi perfluoro carbossilici appaiano sistematicamente più rappresentati nei persici che negli agoni (~30% dei PFAS totali nei persici rispetto al ~17% per gli agoni). Anche questo effetto potrebbe trovare spiegazione da diete e abitudini diverse delle due specie ittiche, così come da processi metabolici e di eliminazione non del tutto comparabili. Infine,

all'interno della medesima specie, si evidenzia un'apparente correlazione tra le concentrazioni dei diversi acidi perfluoro carbossilici (rispettivamente la loro somma totale) e il PFOS (unico acido perfluoro solfonico rilevato), suggerendo un'origine correlata della contaminazione da acidi perfluoro carbossilici e solfonici nei pesci. Analogamente, si evince un'apparente relazione tra i quantitativi di acidi perfluoro carbossilici diversi come il PFDA e il PFUnDA. La figura 6 illustra graficamente quanto descritto.



**Figura 6:** Correlazione tra la somma totale degli acidi perfluoro carbossilici e solfonici (grafico di sinistra) e tra le concentrazioni di acido perfluoro-decanoico e -undecanoico. Sono stati usati i dati riportati nelle tabelle 4 e 5, indicando quelli per gli agoni con i quadrati marroni e quelli per i persici con i rombi azzurri.

### 4.3. Discussione generale e rischio

La tabella 6 riassume i più recenti risultati disponibili sulla presenza di POPs nei pesci del Ceresio, con particolare riferimento ai composti contemplati dalla Convenzione di Stoccolma sugli inquinanti organici persistenti (implementazione già effettuata o proposta). (Stockholm 2016) Sono stati considerati esclusivamente gli agoni, specie particolarmente predisposta al bioaccumulo di POPs liposolubili nel tessuto adiposo, e i persici che, sia dai risultati del presente studio che da altri dati di letteratura, risulterebbero tipicamente più predisposti alla contaminazione da PFAS. Si ritiene pertanto che le due specie ittiche citate possano essere considerate, in funzione del contaminante, rappresentative per evidenziare il "caso peggiore" della contaminazione da POPs nei pesci del Ceresio.

Si osserva che tutte le sostanze riportate nella tabella 6 sono oggi vietate o fortemente limitate sia in Svizzera che in Europa (vedi anche capitolo introduttivo). Mentre i divieti e le restrizioni di PBDE e PFAS sono relativamente recenti, le limitazioni di molti altri POPs risalgono ad un periodo compreso tra gli anni '70 e '90 del secolo scorso. Pertanto, è possibile osservare già da diversi anni e nei diversi comparti ambientali una lenta diminuzione dei relativi residui. (Solcà 2010) Diversi dati della tabella 6, risalenti al 2007 o al 2009, possono quindi presumibilmente essere considerati come superiori all'effettiva contaminazione allo stato attuale (2015). Le indagini previste per il 2018 nell'ambito della CIP AIS verificheranno e aggiorneranno tali dati, in particolare quelli di DDT e PCB.

Complessivamente e in relazione ai valori medi, la presenza di POPs negli agoni diminuisce nell'ordine PCB > DDT > PFOS ~ Tetra- e PentaBDE, mentre quella nei persici segue l'andamento PFOS > PCB > DDT > Tetra- e PentaBDE. Sulla base dei valori riportati nella tabella 6 e questi

andamenti, è consigliabile proseguire il monitoraggio di PCB, DDT, PFOS e PBDE negli agoni e nei persici del Ceresio.

**Tabella 6: Riassunto delle misurazioni di contaminanti organici persistenti contemplati dalla Convenzione di Stoccolma (implementazione già effettuata o proposta) e disponibili dal 2007 a oggi per agoni e persici del lago Ceresio. Tutti i risultati sono in ng/g p.f. e riferiti alla parte edibile.**

Sostanza	Specie	Media	Minimo	Massimo	Referenza	Anno
Aldrin	Agoni	< 1	< 1	< 1	Rep. e Cantone Ticino 2007	2007
	Persici	< 1	< 1	< 1		
PCB <sup>1</sup>	Agoni	56	46	68	Solcà 2010	2009
	Persici	10	3	16		
Clordano <sup>2</sup>	Agoni	< 1	< 1	< 1	Rep. e Cantone Ticino 2007	2007
	Persici	< 1	< 1	< 1		
DDT <sup>3</sup>	Agoni	25	19	31	Solcà 2010	2009
	Persici	4	2	7		
DecaBDE <sup>4</sup>	Agoni	2	1	3	Questo studio	2015
	Persici	< 1	< 1	1		
Dieldrin	Agoni	4	3	4	Rep. e Cantone Ticino 2007	2007
	Persici	< 1	< 1	< 1		
Endrin	Agoni	< 1	< 1	< 1	Rep. e Cantone Ticino 2007	2007
	Persici	< 1	< 1	< 1		
Eptacloro <sup>5</sup>	Agoni	< 1	< 1	< 1	Rep. e Cantone Ticino 2007	2007
	Persici	< 1	< 1	< 1		
Esa- e EptaBDE <sup>6</sup>	Agoni	< 1	< 1	1	Questo studio	2015
	Persici	< 1	< 1	< 1		
HCB	Agoni	< 1	< 1	2	Rep. e Cantone Ticino 2007	2007
	Persici	< 1	< 1	< 1		
α-HCH	Agoni	< 1	< 1	< 1	Rep. e Cantone Ticino 2007	2007
	Persici	< 1	< 1	< 1		
β-HCH	Agoni	< 1	< 1	< 1	Rep. e Cantone Ticino 2007	2007
	Persici	< 1	< 1	< 1		
Endosulfano <sup>7</sup>	Agoni	1	1	2	Rep. e Cantone Ticino 2007	2007
	Persici	< 1	< 1	< 1		
PFOA	Agoni	< 1	< 1	< 1	Questo studio	2015
	Persici	< 1	< 1	< 1		
PFOS	Agoni	14	4	45	Questo studio	2015
	Persici	23	8	43		
Tetra- e PentaBDE <sup>8</sup>	Agoni	12	5	21	Questo studio	2015
	Persici	2	1	3		

1 – Somma di 6 PCB indicatori: PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180

2 – Risultati validi sia per cis che per trans Clordano

3 – Somma di: o,p'-DDE, p,p'-DDE, o,p'-DDT, p,p'-DDT, o,p'-DDD, p,p'-DDD

4 – BDE-209

5 – Risultati validi sia per Eptacloro che per Eptacloro epossido

6 – Somma di BDE-153, 154 e 183

7 – Sono indicati i valori di Endosulfano-S. Gli isomeri I e II non sono rilevabili (<1 ng/g p.f.)

8 – Somma di BDE-47, 99 e 100

I residui di PCB e DDT sono stati già discussi in passato e vengono considerati di sottofondo per l'ecosistema del lago Ceresio. (Ceschi et al. 1996; Repubblica e Cantone Ticino, 2000 e 2007; Solcà 2010; Schmid et al. 2010) Unitamente a diversi altri composti, di cui alcuni figurano nella tabella 6, PBDE e PFAS sono inclusi nella direttiva europea 39/2013, che identifica le sostanze pericolose prioritarie nel settore della politica delle acque, o provenienti dall'ambiente acquatico, e definisce degli standard di qualità ambientale (SQA). Tali standard rappresentano degli obiettivi da perseguire per garantire il buono stato chimico delle acque superficiali e degli ambienti acquatici.

I valori SQA nel biota sono fissati in 8.5 pg/g p.f. per i PBDE (somma di BDE 28, 47, 99, 100, 153 e 154) e in 9.1 ng/g p.f. per il PFOS. Confrontando i risultati ottenuti nel presente studio (tabelle 4 e 5 in allegato) con i valori SQA, tutti i valori di PBDE,  $\Sigma$  2013/39/UE, sono abbondantemente superiori alla soglia, mentre solo parte delle concentrazioni di PFOS, 8 risultati su 15, superano il relativo SQA. Sulla base di questa direttiva europea e di questi due contaminanti emergenti, la qualità chimica delle acque del Ceresio può essere definita come non buona. Visti i valori SQA molto restrittivi, soprattutto quelli per i PBDE, la stessa conclusione sarebbe applicabile, laddove siano disponibili dati analitici sulla contaminazione nei pesci, a tutti i laghi svizzeri ed europei.

Più in generale, non è semplice paragonare i risultati ottenuti nel presente studio con quelli da indagini analoghe sui pesci provenienti da diversi laghi, vuoi per la difficoltà di confrontare esemplari di taglia ed età differenti, vuoi per la concezione delle diverse ricerche e per gli stessi contenuti di POPs, intrinsecamente variabili nel tempo. Ad ogni modo è utile discutere i residui di PBDE negli agoni del Ceresio in rapporto a quelli rinvenuti negli esemplari di taglia simile del Verbano, "agoni grandi", pubblicati dalla CIP AIS negli scorsi anni. (CIP AIS 2014; CIP AIS 2015) Rispetto ad una contaminazione media nel Verbano di ~10 ng/g p.f. (min: ~4 e max ~18 ng/g p.f.), gli agoni del Ceresio appaiono con una media di ~15 ng/g p.f. (min: ~7 e max ~24 ng/g p.f.) leggermente più contaminati. Questi dati, ulteriormente confrontati con quelli disponibili per i pesci dal lago Lemano, dove sono stati analizzati i PBDE (senza BDE-209) in persici di dimensioni minori, salmerini ed altre specie, suggeriscono dei residui superiori nei pesci catturati a sud delle alpi. Pertanto e in analogia all'ecosistema del Verbano, è ipotizzabile che anche per il lago Ceresio siano presenti, oltre alla contaminazione ambientale diffusa da PBDE, anche delle sorgenti puntuali. Al fine di localizzare tali fonti di contaminazione puntuale, con tutta probabilità causate da attività passate, sarebbe auspicabile un approfondimento specifico sugli immissari del lago Ceresio.

Diversamente dai PBDE, i contenuti di PFAS, e in particolare di PFOS, appaiono molto simili a quelli rinvenuti nel Verbano (23 e rispettivamente 22 ng/g p.f. nei persici) o inferiori a quanto riportato nella letteratura per altri laghi. (Bugey et al. 2011; Edder et al. 2013; Squadrone et al. 2014) È pertanto possibile concludere che per questo inquinante non dovrebbero sussistere contaminazioni puntuali peculiari nel bacino idrografico del lago Ceresio.

È utile infine un accenno ad aspetti di carattere igienico-sanitario, benché non direttamente pertinenti e applicabili ai risultati contenuti nel presente rapporto, concepito e redatto a scopo di ricerca e monitoraggio ambientale. A differenza di DDT, PCB e altri POPs organoclorurati, non esistono attualmente dei valori massimi per i residui accettabili di PBDE e PFAS nelle derrate alimentari. In assenza di tali valori è stato richiesto un parere all'Ufficio federale della sicurezza alimentare e di veterinaria USAV. (Brüschweiler 2016) Sulla base dei dati tossicologici disponibili, l'USAV è giunto alla conclusione che i risultati qui presentati non suscitano particolari preoccupazione per i consumatori dei pesci del Ceresio.

Eventuali rischi per la salute non potrebbero essere esclusi solamente nel caso di un consumo giornaliero di una quantità considerevole di pesce: ~90 g di agone al giorno (~32 kg all'anno) e rispettivamente 387 g di persico al giorno. Questi scenari, che tengono comunque in considerazione nella valutazione tossicologica ulteriori e ampi margini di sicurezza, sono giudicati come irrealistici. (Brüschweiler 2016) Va comunque enfatizzato come l'autorità europea per la

sicurezza alimentare, EFSA, sia attualmente al lavoro per aggiornare entro la fine del 2017 la propria valutazione di rischio sui PFAS. (EFSA 2008)

## 5 Conclusioni

Questo studio fornisce i primi risultati sulla presenza di difenileteri polibromurati (PBDE) e acidi o sulfonati perfluoroalchilati (PFAS) nella fauna ittica del Ceresio, aggiornando le conoscenze già acquisite a partire dagli anni '80-'90 del secolo scorso sulla presenza di inquinanti organici persistenti nell'ecosistema del lago.

Sono stati considerati 15 campioni misti di agoni o persici per un totale di 71 pesci singoli, catturati in due diverse zone del lago e in quattro diversi periodi del 2015. Per ogni campione sono stati determinati in laboratorio i residui di nove congeneri di PBDE, di otto diversi acidi perfluoro carbossilici (tra cui l'acido perfluoro-ottanoico, PFOA) e di tre acidi perfluoro solfonici (tra cui l'acido perfluoro-ottansolfonico, PFOS).

In linea con le attese, i residui maggiori delle sostanze ricercate sono quelli riconducibili alla "miscela tecnica Penta", PentaBDE con PBDE 47 e 99, e allo PFOS. Mentre gli agoni sono risultati maggiormente contaminati da PBDE rispetto ai persici, è stata osservata la tendenza opposta per il PFOS.

In assenza di riferimenti di legge e con una disponibilità limitata di dati di monitoraggio a supporto, la valutazione dei risultati non è immediata. Ciò nonostante, la contaminazione da PBDE appare leggermente superiore a quella riscontrabile nell'ecosistema del Verbano, riconducibile in parte a delle fonti puntuali riconosciute. Pertanto, è possibile ipotizzare anche per il bacino imbrifero del lago Ceresio la presenza di fonti puntuali di contaminazione da PBDE (per esempio: rilascio da sedimenti contaminati da attività industriali del passato). I residui di PFAS nei pesci del lago di Lugano appaiono invece del tutto simili o inferiori rispetto a quelli provenienti da altri laghi svizzeri o europei, suggerendo una contaminazione principalmente o esclusivamente diffusa. Ad ogni modo, è interessante notare all'interno della medesima specie ittica un'apparente correlazione tra le concentrazioni dei diversi acidi perfluoro carbossilici e il PFOS, suggerendo un'origine correlata di questi contaminanti.

Da un punto di vista igienico-sanitario, i risultati non suscitano preoccupazione. Vista la rilevanza ambientale di PBDE e PFAS e il parziale superamento degli standard di qualità ambientale proposti a livello europeo, è comunque auspicabile riproporre a scadenza regolare il loro monitoraggio e, nel limite del possibile, promuovere accertamenti specifici sulla ricerca di eventuali fonti puntuali a oggi sconosciute.

PBDE e PFOS rappresentano delle classi di contaminanti organici persistenti relativamente nuove, con divieti o limitazioni d'uso all'interno di prodotti di consumo o professionali piuttosto recenti. Da campagne specifiche effettuate a livello svizzero per verificare l'implementazione delle restrizioni, è stato possibile concludere che i produttori hanno prontamente reagito in maniera corretta alla necessità di rinunciare all'impiego di tali sostanze problematiche. (Kuhn et al. 2004; Favreau 2015) Pertanto, l'aspettativa è che, analogamente ad altri POPs proibiti in un passato più lontano, anche le concentrazioni di PBDE e PFOS nell'ambiente tenderanno lentamente a diminuire nel tempo. Restano tuttavia aperte valutazioni più esaustive sulla sostenibilità di molecole sostitutive e sulla necessità di implementare misure restrittive più generalizzate alla fonte.

## 6 Bibliografia

- Brüschweiler, B. (2016). Gesundheitliche Risikobewertung zu den polybromierten Diphenylether und Perfluoralkylverbindungen in Fischen (Agone und Flussbarsch) aus dem Luganersee. Bundesamt für Lebensmittelsicherheit und Veterinärwesen, Abteilung Risikobewertung. Bern, 28. April 2016.
- Buck, R. C.; Franklin, J.; Berger, U.; Conder, J. M.; Cousins, I.T.; de Voogt, P.; Astrup Jensen, A.; Kannan, K.; Mabury, S.A. e van Leeuwenk, S.P. Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances in the Environment: Terminology, Classification, and Origins. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 7 (2011), 513 - 541.
- Bugey, A.; Schweizer, V.; Stoller, C.; Dudler, V.; Edder, P. e Bierei, F. Rapport d'activité 2011 du service de la consommation et des affaires vétérinaires - Partie VII - Analyse des Composes perfluores dans le denrees alimentaires état de situation en Suisse. 2011. 1-29.
- Bundesinstitut für Risikobewertung BfR. Gesundheitliche Risiken durch PFOS und PFOA in Lebensmitteln sind nach dem derzeitigen wissenschaftlichen Kenntnisstand unwahrscheinlich. 2009. Stellungnahme 004/2009.
- Buser, A. e Morf, L. Substance flow analysis for Switzerland - Perfluorinated surfactants perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA). *Environmental studies* no. 0922, Ufficio federale dell'ambiente UFAM, Berna, 2009. 1-144.
- Ceschi M.; De Rossa M. e Jäggli M. 1996. Contaminanti organici, inorganici e radionuclidi nell'ittofauna dei laghi Ceresio e Verbano (bacini svizzeri). *Trav. chim. aliment. hyg.* 87: 189–211.
- CIPAIS. Indagini su DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. 2009. Rapporto annuale 2008.
- CIPAIS. Indagini su DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. 2013. Rapporto annuale 2012.
- CIPAIS. Indagini su DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. 2014. Rapporto annuale 2013.
- CIPAIS. Indagini su DDT e sostanze pericolose nell'ecosistema del Lago Maggiore. 2015. Rapporto annuale 2014.
- Dehouck, P.; Dabrio Ramos, M.; Cordeiro Raposo, F.; Cizek-Stroh, A. e De la Calle Guntinas, M.B. IMEP-42: Determination of PFASs in fish. Interlaboratory Comparison Report. JRC Technical Reports P, EUR 27579 EN, Publications Office of the European Union, 2015.
- Edder, P.; Ortelli, D. e Klein, A. Rapp. Comm. Int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2012. 2013, 70-81.
- European Food Safety Authority EFSA. Perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA) and their salts. *EFSA Journal.* 2008. 653, 1-131.
- European Food Safety Authority EFSA. Scientific Opinion on Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Food. *EFSA Journal.* 2011. 9(5) 2156.
- Favreau, Ph. Nationale Kampagne zur Analyse polyfluorierter Chemikalien in Feuerlöschschäumen und Imprägniermitteln. Servizi cantonali per i prodotti chimici Chemsuisse e Ufficio federale dell'ambiente. 2015. Pubblicato online alla pagina: [www.bag.admin.ch/anmeldestelle](http://www.bag.admin.ch/anmeldestelle) → Marktkontrolle → Kampagnen.
- Houde, M.; De Silva, A.; Muir, D. e Letcher, R. Monitoring of perfluorinated compounds in aquatic biota: an updated review. *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011), 7962–7973.

Kuhn, E.; Frey, T.; Arnet, R. e Känzig, A. Bromierte Flammenschutzmitteln in Kunststoffprodukten des Schweizer Marktes. Umwelt-Materialien Nr. 189. Ufficio federale dell'ambiente UFAM, Berna, 2004. 1-210.

Lacina, O.; Hradkova, P.; Pulkrabova, J. e Hajslova, J. Simple, high throughput ultra-high performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry trace analysis of perfluorinated alkylated substances in food of animal origin: milk and fish. *J. Chromatogr. A* 1218 (2011), 4312-4321.

Lindstrom, A.; Strynar, M. e Libelo, L. Polyfluorinated Compounds: Past, Present, and Future. *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011), 7954–7961.

Mazzoni, M.; Polesello, S.; Rusconi, M. e Valsecchi, S. Optimisation and validation of an on-line TFC/UHPLC-MS/MS method for the determination of perfluoroalkyl acids in environmental solid matrices. *J. Chromatogr. A*, 1453 (2016), 62-70.

Morf, L. e Taverna, R. Ausgewählte polybromierte Flammenschutzmittel - Stoffflussanalyse. Schriftenreihe Umwelt Nr. 338, Ufficio federale dell'ambiente UFAM. Berna, 2002. 1-210.

Ortelli, D.; Edder, P. e Rapin, F. *Rapp. Comm. Int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 2008, 2009*, 73-89.

Poma, G.; Volta, P.; Roscioli, C.; Bettinetti, R. e Guzzella, L. Concentrations and trophic interactions of novel brominated flame retardants, HBCD, and PBDEs in zooplankton and fish from Lake Maggiore (Northern Italy). *Science of the Total Environment* 481 (2014), 401-408.

Reinhardt, M. Perfluorierte Chemikalien im Grundwasser. *GWA* 11/2010. 2010, 967-978.

Repubblica e Cantone Ticino. 2000. Rapporto d'esercizio del Laboratorio cantonale 2000.

Repubblica e Cantone Ticino. 2007. Rapporto d'esercizio del Laboratorio cantonale 2007.

Schildknecht A.; Késter O. e Bosshart U. Analisi dell'acqua presso la futura captazione a lago di Riva San Vitale - Campagna di misure dicembre 2007 - marzo 2009. Gruppo di lavoro acquedotto a lago, Mendrisiotto. 2009.

Solcà N. Biomonitoraggio comparto ittico. Lago di Lugano, indagine su DDT e sostanze pericolose: Rapporto annuale 2010. Ed. Commissione Internazionale per la protezione delle acque italo-svizzere. 2010. 6-20.

Sun H.; Gerecke, A.C.; Giger, W. e Alder, A.C. Long-chain perfluorinated chemicals in digested sewage sludges in Switzerland. *Environmental Pollution* 159 (2011), 654-662.

Schmid P., Kohler M., Gujer E., Zennegg M., Lanfranchi M. Persistent organic pollutants, brominated flame retardants and synthetic musks in fish from remote alpine lakes in Switzerland. *Chemosphere* 67 (2007), 16-21.

Schmid P.; Zennegg M.; Holm P.; Pietsch, C.; Brüsweiler, B.; Kuchen A.; Staub E. e Tremp J. Polychlorierte Biphenyle (PCB) in Gewässer der Schweiz. Daten zur Belastung von Fischen und Gewässern mit PCB und Dioxinen, Situationsbeurteilung. *Umwelt-Wissen* 1002, Bundesamt für Umwelt. 2010, 1-101.

Squadrone, S.; Ciccotelli, V.; Favaro, L.; Scanzio, T.; Prearo, M. e Abete, M.C. Fish consumption as a source of human exposure to perfluorinated alkyl substances in Italy: Analysis of two edible fish from Lake Maggiore. *Chemosphere* 114 (2014), 181–186.

Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants POPS. 2016. Dettagli e aggiornamento delle prescrizioni sono disponibili online alla pagina [www.pops.int](http://www.pops.int).

Zennegg M.; Kohler M.; Gerecke, A.C. e Schmid P. Polybrominated diphenyl ethers in whitefish from Swiss lakes and farmed rainbow trout. *Chemosphere* 51 (2003) 545–553.

## 7 Allegati

**Tabella 4: Risultati relativi ai campioni misti di Agoni del Ceresio catturati in diversi momenti del 2015. Sono indicati i singoli congeneri di BDE e i PFAS analizzati, così come i tenori totali (somma) per diverse classi. Tutti i risultati sono riferiti al peso fresco (p.f.).**

Agoni 2015 Parte edibile	u.m.	Mese di cattura / bacino Sud				Mese di cattura / bacino Nord			
		Marzo	Giugno	Sett.	Nov.	Marzo	Giugno	Sett.	Dic.
Lunghezza	cm	33.0	33.3	32.8	28.4	37.4	39.2	-	34.2
Peso lordo	g	347.6	369.5	296.3	243.6	511.2	467.2	-	443.0
Grasso	%	4.3	5.1	6.8	8.5	8.8	4.6	-	6.6
BDE-28	ng/g	<0.1	0.4	<0.1	0.2	<0.1	0.3	-	0.8
BDE-47	ng/g	3.9	8.8	18.1	3.7	8.7	11.8	-	16.4
BDE-99	ng/g	0.6	1.7	0.6	0.8	1.0	1.6	-	1.8
BDE-100	ng/g	0.2	0.9	1.8	0.7	0.4	0.8	-	2.6
BDE-153	ng/g	0.2	0.4	0.2	<0.1	0.1	0.5	-	0.4
BDE-154	ng/g	0.3	0.5	0.6	<0.1	0.3	0.8	-	0.7
<b>Σ 2013/39/UE</b>	<b>ng/g</b>	<b>5.1</b>	<b>12.7</b>	<b>21.3</b>	<b>5.4</b>	<b>10.6</b>	<b>15.8</b>	-	<b>22.7</b>
BDE-183	ng/g	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	-	<0.1
BDE-209	ng/g	3.3	1.4	1.3	1.9	1.6	1.1	-	1.8
<b>Σ 8 PBDE</b>	<b>ng/g</b>	<b>8.4</b>	<b>14.1</b>	<b>22.6</b>	<b>7.3</b>	<b>12.2</b>	<b>16.9</b>	-	<b>24.5</b>
PFPeA	ng/g	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5	-	<1.5
PFHxA	ng/g	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	-	<0.3
PFHpA	ng/g	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	-	<0.5
PFOA	ng/g	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	-	<0.5
PFNA	ng/g	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	-	<0.4
PFDA	ng/g	0.6	0.4	6.4	0.7	1.0	0.7	-	0.7
PFUnDA	ng/g	0.3	0.2	1.3	0.4	0.5	0.3	-	0.3
PFDoDA	ng/g	0.3	0.2	1.1	0.5	0.6	0.3	-	0.3
<b>Σ Ac. perfl. carbossilici</b>	<b>ng/g</b>	<b>1.2</b>	<b>0.7</b>	<b>8.8</b>	<b>1.6</b>	<b>2.1</b>	<b>1.3</b>	-	<b>1.3</b>
PFBS	ng/g	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5	-	<1.5
PFHxS	ng/g	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	-	<0.5
PFOS	ng/g	4.1	3.7	45.1	13.3	16.6	3.7	-	8.1
<b>Σ Ac. perfl. solfonici</b>	<b>ng/g</b>	<b>4.1</b>	<b>3.7</b>	<b>45.1</b>	<b>13.3</b>	<b>16.6</b>	<b>3.7</b>	-	<b>8.1</b>



**Tabella 5: Risultati relativi ai campioni misti di Persici del Ceresio catturati in diversi momenti del 2015. Sono indicati i singoli congeneri di BDE e i PFAS analizzati, così come i tenori totali (somma) per diverse classi. Tutti i risultati sono riferiti al peso fresco (p.f.).**

<b>Persici 2015</b> <b>Parte edibile</b>	u.m.	Mese di cattura / <b>bacino Sud</b>				Mese di cattura / <b>bacino Nord</b>			
		Marzo	Giugno	Ott.	Dic.	Marzo	Giugno	Ott.	Nov.
Lunghezza	cm	21.0	21.5	21.9	22.8	27.1	21.5	21.8	21.2
Peso lordo	g	113.2	131.3	120.0	192.0	261.2	130.0	113.0	126.6
Grasso	%	0.8	1.2	0.4	1.0	0.6	1.0	0.3	0.6
BDE-28	ng/g	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
BDE-47	ng/g	0.3	0.5	1.4	1.4	0.8	1.4	1.7	1.8
BDE-99	ng/g	0.8	1.0	0.3	0.4	1.3	0.7	0.4	1.3
BDE-100	ng/g	<0.1	<0.1	0.3	0.4	<0.1	0.3	0.3	0.3
BDE-153	ng/g	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	0.1	<0.1	0.2
BDE-154	ng/g	0.2	0.1	<0.1	<0.1	0.3	0.1	<0.1	0.1
<b>Σ 2013/39/UE</b>	<b>ng/g</b>	<b>1.4</b>	<b>1.6</b>	<b>2.0</b>	<b>2.2</b>	<b>2.6</b>	<b>2.6</b>	<b>2.4</b>	<b>3.7</b>
BDE-183	ng/g	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
BDE-209	ng/g	1.4	1.1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
<b>Σ 8 PBDE</b>	<b>ng/g</b>	<b>2.8</b>	<b>2.7</b>	<b>2.0</b>	<b>2.2</b>	<b>2.6</b>	<b>2.6</b>	<b>2.4</b>	<b>3.7</b>
PFPeA	ng/g	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5
PFHxA	ng/g	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	0.4	<0.3	<0.3	<0.3
PFHpA	ng/g	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
PFOA	ng/g	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
PFNA	ng/g	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4
PFDA	ng/g	2.2	1.7	9.1	11.2	2.4	1.7	12.0	6.8
PFUnDA	ng/g	0.7	0.9	2.0	2.9	1.1	1.0	2.5	1.9
PFDoDA	ng/g	0.8	1.5	1.7	2.7	1.9	1.4	2.4	2.2
<b>Σ Ac. perfl. carbossilici</b>	<b>ng/g</b>	<b>3.7</b>	<b>4.2</b>	<b>12.8</b>	<b>16.8</b>	<b>5.4</b>	<b>4.0</b>	<b>16.8</b>	<b>11.0</b>
PFBS	ng/g	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5
PFHxS	ng/g	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
PFOS	ng/g	10.7	9.0	37.2	36.8	8.4	9.0	42.5	32.2
<b>Σ Ac. perfl. solfonici</b>	<b>ng/g</b>	<b>10.7</b>	<b>9.0</b>	<b>37.2</b>	<b>36.8</b>	<b>8.4</b>	<b>9.0</b>	<b>42.5</b>	<b>32.2</b>