



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Agronomia Animali Alimenti

Risorse Naturali E Ambiente

Corso di laurea Magistrale in Scienze e Tecnologie Alimentari

Le sostanze perfluoroalchiliche nella catena alimentare: dalla contaminazione dei suoli agli effetti sull'uomo

RELATORE

Prof. Carletti Paolo

LAUREANDO:

Alessandro Trabucchi

Matricola n. 1240461

ANNO ACCADEMICO 2020/2021

Ogni cambiamento, anche agognatissimo, ha le sue malinconie,
perché quel che si lascia è una parte di noi, di ciò che siamo.
Ma la vita va avanti, ad ogni ostacolo se ne troveranno altri,
l'unica cosa che non bisogna fare è dire "non ce la farò".
Bisogna invece affrontare ogni giorno con un po' di ironia
E godere di ciò che abbiamo di quel che importa davvero.

Sommario

1) Introduzione.....	13
2) Scopo dell'Elaborato	14
3) Introduzione ai PFAS.....	15
4) Status legale dei PFAS.....	18
5) I PFAS nelle acque e nel suolo	20
6) Accumulo di PFAS nei prodotti di origine vegetale	26
7) I PFAS nei prodotti di origine animale	34
6.1 Pesce e prodotti della pesca.....	39
6.2 Carne	41
6.3 Uova.....	44
6.4 Latte e derivati.....	46
6.5 Miele.....	48
8) Effetti sull'uomo.....	50
9) Caso studio: la contaminazione di Trissino.....	53
10) Riflessioni e possibilità di risanamento.....	58
11) Conclusioni.....	60
12) Bibliografia	62
13) Ringraziamenti.....	67

Riassunto

Le sostanze per- e polifluoroalchiliche (PFAS) sono una classe di contaminanti organici persistenti ubiquitari nell'ambiente con tendenza ad accumularsi nelle acque e nei suoli.

Il consumo di vegetali contaminati da PFAS rappresenta un percorso per l'accumulo di queste sostanze chimiche lungo la catena alimentare, portando a rischi associati alla salute umana e animale. I PFAS possono essere assimilati dalla maggior parte delle specie vegetali e si distribuiscono in base all'affinità con i tessuti della pianta, specie nei tessuti vegetativi ad elevata attività metabolica e con meno facilità nei tessuti di riserva.

A seguito del consumo di acqua e vegetali da parte degli animali, manifestano la capacità di legarsi alle proteine del siero ed accumularsi in diversi tessuti con vari gradi di specificità e di concentrarsi progressivamente salendo nel livello trofico.

I prodotti alimentari ottenuti da animali e vegetali contaminati possono essere un veicolo primario di esposizione per i consumatori. Nell'uomo i PFAS possono provocare gravi conseguenze come disordini metabolici, danni epatici e patologie cardiocircolatorie.

Il controllo e la mitigazione di queste sostanze sono tutt'oggi ancora agli albori.

Abstract

Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) are a class of persistent organic contaminants ubiquitous in the environment with a tendency to accumulate in water and soils.

The consumption of vegetables contaminated by PFAS represents a path for the accumulation of these chemicals along the food chain, leading to risks associated with human and animal health.

They can be assimilated by most plant species and are distributed based on affinity with the plant tissues, especially in vegetative tissues with high metabolic activity while less easily they accumulate in reserve tissues.

Following the consumption of water and vegetables by animals, PFAS tend to bind serum proteins and increase in different tissues with varying degrees of specificity.

Food products obtained from contaminated plants and animals can be a primary vehicle of exposure for consumers. In humans, PFAS can have serious consequences such as metabolic disorders, liver damage and cardiovascular disease.

The control and mitigation of these substances are still in their infancy today.

Abbreviazioni utilizzate

Sigla	Italiano	Lingua originale
8:2 FTOH	Alcol Fluorotelomerico 8:2	8:2 fluorotelomer alcohol
ARPAV	Agenzia Regionale per la Prevenzione e Protezione Ambientale del Veneto	
AULSS	Azienda Unità Locale Socio- Sanitaria	
BCF	Fattore di Bioconcentrazione	Bioconcentration Factor
BMF	Fattore di Biomagnificazione	Biomagnification Factor
bw	Peso vivo	Body weight
CE / EC	Comunità Europea	European Community
CNR-IRSA	Consiglio Nazionale delle Ricerche - Istituto di Ricerca Sulle Acque	
DGR	Delibera della Giunta Regionale	
D.lgs.	Decreto Legislativo	
DSANV	Dipartimento di Sicurezza Alimentare, Nutrizione e Sanità Pubblica Veterinaria	
ECHA	Agenzia Europea per le sostanze chimiche	European CHemical Agency
EEA	Agenzia Europea per l'ambiente	European Environment Agency
EFSA	Autorità europea per la sicurezza alimentare	European CHemical Agency
FT	Fattore di Traslocazione	Translocation Factor
ISS	Istituto Superiore di Sanità	
Kd	Coefficiente di Sorbimento	
LDL	Lipoproteine a bassa densità	Low Density Lipoproteins

MATTM	Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare (ora MiTE)	
MiTE	Ministero della Transizione Ecologica	
OECD / OCSE	Organizzazione per la Cooperazione e lo Sviluppo Economico	Organization for Economic Cooperation and Development
PFAA	Acidi perfluoroalchilici	Perfluoroalkyl acid
PFAS	Sostanze perfluoroalchiliche	Perfluoroalkyl substance(s)
PFBA	Acido perfluorobutanoico	Perfluorobutanoic acid
PFBS	Acido perfluorobutansolfonico	Perfluorobutanesulfonic acid
PFCA	Acidi perfluoroalchilici carbossilici	Perfluoroalkyl carboxylic acids
PFDA	Acido perfluorodecanoico	Perfluorodecanoic acid
PFHpA	Acido perfluoroeptanoico	Perfluoroheptanoic acid
PFHxA	Acido perfluoroesanoico	Perfluorohexanoic acid
PFHxS	Acido perfluoroesansolfonico	Perfluorohexanesulfonic acid
PFNA	Acido perfluorononanoico	Perfluorononanoic acid
PFOA	Acido perfluorooctanoico	Perfluorooctanoic acid
PFOA-AmS		Perfluorooctaneamido quaternary ammonium salt
PFOAB		Perfluorooctaneamide betaine
PFOS	Acido perfluorooctansolfonico	Perfluorooctanesulfonic acid
PFPeA	Acido perfluoropentanoico	Perfluoropentanoic acid
PFSA	Acidi perfluoroalchilici solfonici	Perfluoroalkyl sulfonic acids
pKa	Costante di dissociazione acida	
POP(s)	Contaminanti Organici Persistenti	Persistent Organic Pollutants
QuEChERS	veloce, facile, economico, efficace, robusto e sicuro	quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe

RCF	fattore di concentrazione radicale	Root Concentration Factor
TWI	Dose settimanale Ammissibile	Tolerable Weekly Intake
UE / EU	Unione Europea	European Union

Unità di misura utilizzate

Kg	chilogrammo
g	grammo
mg	milligrammo
µg	microgrammo
ng	nanogrammo
pg	picogrammo
L	litro
/die	giornaliero
/sett	settimanale

1) Introduzione

"[...] Noi siamo circondati da sostanze inquinanti, che la sensibilità collettiva ritiene ormai un rischio per la nostra vita. Sono sostanze nocive se le respiriamo, ma lo sono molto di più se le ingeriamo. Consumando carne, ci mettiamo proprio in questa situazione, perché dall'atmosfera queste sostanze ricadono sul terreno, e quindi sull'erba che, mangiata dal bestiame, ne provoca l'accumulo nei depositi adiposi, arrivando sul nostro piatto quando mangiamo la carne. Una sostanza tossica è più pericolosa se viene ingerita piuttosto che se viene respirata." (Veronesi, 2011)

Con queste parole Umberto Veronesi voleva spiegare il perché della propria scelta vegetariana ma, nel farlo, è andato a sottolineare un problema che l'uomo del ventesimo secolo sta affrontando come conseguenza dello sviluppo scientifico ed industriale.

A partire dagli anni 2000 è stato lo sviluppo stesso della ricerca, specialmente in campo medico, che ha fatto comprendere all'umanità quanto l'inquinamento non sia solo un problema legato all'ecologia, ma un elemento collegato alla salute degli individui.

I casi in cui l'uso sconsiderato di sostanze delle quali non si conoscevano bene gli effetti sono numerosi.

In farmacologia in particolare è stato esempio eclatante il caso della talidomide, utilizzata per anni come farmaco per ridurre le nausee in gravidanza ma che si è rivelata essere un composto teratogeno. (Willman, 1962)

O si può citare la poliacrilammide, utilizzata per la produzione di gel per elettroforesi e per lungo tempo commercializzata in polvere ed utilizzata in tutti i laboratori senza che si sapesse della sua neurotossicità in tale forma. (Herth, 2015)

Nonostante questi casi, la consapevolezza del fatto che se una cosa è dannosa per l'ambiente lo può essere anche per gli esseri umani sembra essere sfuggita al pensiero dei più.

Questo è particolarmente evidente se si prendono in considerazione quelle sostanze che sono state inserite all'interno della lista dei Contaminanti Organici Persistenti (*Persistent Organic Pollutants* o POP).

Si tratta un elenco di sostanze organiche presentato nel 2001 in occasione della Convenzione di Stoccolma sugli inquinanti organici persistenti. L'elenco comprende

diversi composti i quali, a causa della loro notevole resistenza alla degradazione chimica e biologica nell'ambiente, possono accumularsi senza perdere le loro caratteristiche di tossicità.

In tale elenco, nel corso degli anni sono state aggiunti diversi composti tra cui, nell'aggiornamento del 2009, le sostanze perfluoroalchiliche: i PFAS.

I PFAS sono una enorme famiglia di sostanze caratterizzate dalla presenza di fluoro in combinazione con una catena carboniosa: sostanze sintetiche prodotte a partire dai primi anni '50 e con un grande numero di applicazioni in ambito industriale.

La loro storia industriale come sostanze protettive e surfattanti li ha resi molto diffusi, anche se già dai primi anni '70 si era reso evidente come queste sostanze fossero rintracciabili nel siero umano (Taves, 1968).

Con il finire del XX secolo e l'inizio del 2000, diversi studi hanno verificato ed identificato come soggetti, abitanti in aree limitrofe alle zone di produzione o comunque in cui i PFAS si fossero diffusi, presentassero degli squilibri metabolici legati al metabolismo dei lipidi e del colesterolo (Sunderland, 2019).

Queste sostanze, per la loro natura chimica, non solo sono altamente persistenti nell'ambiente, ma trattandosi di composti che si accumulano nell'acqua e nel suolo, possono entrare nella catena alimentare dalle piante agli animali, e da piante, animali ed acqua negli alimenti che da essi derivano fino all'uomo

2) Scopo dell'Elaborato

Questo elaborato ha lo scopo di esplorare il tema dei PFAS negli alimenti ripercorrendo il percorso che questo tipo di contaminanti ambientali possono seguire all'interno della catena alimentare. Verranno discussi i livelli della sostanza riscontrati negli alimenti di origine vegetale ed animale secondo un principio che ricalca lo studio "dal campo alla tavola" ("*from field to fork*") che dovrebbe essere seguito nella formulazione dei prodotti alimentari.

3) Introduzione ai PFAS

Le sostanze poli e perfluoroalchiliche (PFAS) sono una famiglia formata da più di 4600 diversi composti sintetici, attualmente identificati e registrati, costituiti da una catena alchilica idrofobica di lunghezza variabile e da un gruppo idrofilico terminale (OECD, 2018).

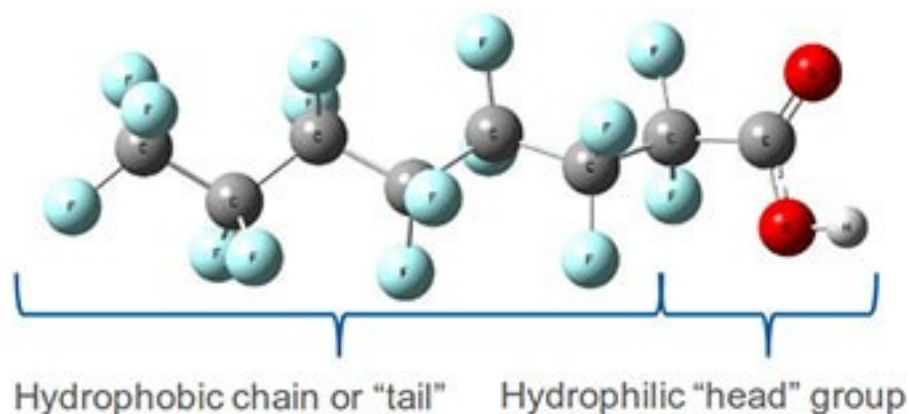


Figura 1 Struttura di una molecola perfluoroalchilica

Il nome è caratteristico di un vasto gruppo di sostanze fluorurate nonché di diversi oligomeri e polimeri e deriva dal fatto che la catena idrofobica è costituita da catene di atomi di carbonio a lunghezza variabile con struttura molecolare lineare o ramificata.

Agli atomi di carbonio della catena sono legati atomi di fluoro, totalmente o parzialmente sostituiti per via chimica agli atomi di idrogeno normalmente presenti nelle catene alchiliche, così da formare catene (lineari o ramificate) "perfluoroalchiliche" con di una struttura caratteristica ($-C_nF_{2n}-$) in uno o più punti della catena carboniosa (Kissa, 2001).

La componente idrofila può presentare carica positiva, negativa o neutra a seconda della sua composizione chimica, alcuni esempi possono essere l'acido perfluorooottansolfonico (PFOS) e l'acido perfluorooottanoico (PFOA) che possiedono caratteristiche anioniche, oppure le perfluoroalcanosulfonamidi con gruppo terminale a carica neutra o altre molecole con gruppo terminale ammoniacale carico positivamente. In generale, però, la maggioranza delle sostanze perfluoroalchiliche più utilizzate sono a carica negativa o neutra.

In funzione del numero di atomi di carbonio presenti, i composti perfluoroalchilici si possono classificare in due gruppi: composti perfluoroalchilici a catena lunga o composti perfluoroalchilici a catena corta.

Il termine composti perfluoroalchilici a catena lunga è riferito ad acidi perfluoroalchil carbossilici con 8 o più atomi di carbonio (nella formula generale $C_nF_{2n+1}COOH$, $n \geq 7$)

oppure ad acidi perfluoroalchil solfonici con 6 o più atomi di carbonio (nella formula generale $C_nF_{2n+1}SO_3H$, $n \geq 6$).

Questa distinzione (lunga e corta catena) è importante poiché i due gruppi sono caratterizzati da caratteristiche chimiche, fisiche e tossicologiche significativamente diverse.

Coerentemente con la lunghezza della catena, le sostanze appartenenti alla famiglia dei PFAS possono agire come sostanze anfifiliche in grado di interporsi tra due diverse fasi ed agire come surfattanti nonché presentare caratteristiche di resistenza chimica e termica grazie al legame carbonio-fluoro.

Questa peculiare combinazione di caratteristiche chimiche e fisiche li ha resi, a partire dagli anni '50, delle sostanze ad ampio spettro di applicazione nella produzione di rivestimenti protettivi, tessili, pesticidi, strumenti medici, packaging alimentare, prodotti cosmetici e per la cura della persona, vernici, utensili, schiume ignifughe e molti altri (Kissa, 2001).

I PFAS vengono prodotti solitamente tramite le tecniche di fluorurazione elettrochimica, telomerizzazione o oligomerizzazione.

- Fluorurazione elettrochimica: introdotta alla fine degli anni '40, è stata ampiamente ed a lungo utilizzata soprattutto per i bassi costi di produzione che implicava. Questo processo consiste nell'elettrolisi di composti organici in una soluzione liquida di acido fluoridrico (HF) che porta alla sostituzione di tutti gli atomi di idrogeno delle molecole con atomi di fluoro e produce una miscela di composti formata da 4 a 9 atomi di carbonio, ottenendo sia isomeri lineari (circa il 70%) sia ramificati, che poi possono essere separati per peso molecolare e struttura, se voluto.
- Telomerizzazione: è una tecnica più efficiente e vantaggiosa rispetto la precedente in quanto vengono utilizzate materie prime di elevata purezza, questo fa sì che i prodotti siano altrettanto puri (si ottiene più del 99% di molecola lineare). Consiste nel far reagire un composto detto telogeno, il pentafluoruro di iodio (CF_3CF_2I), con un monomero detto tassogeno, ossia il tetrafluoro etilene ($CF_2=CF_2$) per la produzione di fluorotelomeri aventi una catena alchilica lineare ed un numero pari di atomi di carbonio.

- Oligomerizzazione: si tratta di un metodo poco utilizzato che si basa sulla polimerizzazione di composti organici per ottenere polimeri con poche unità polimeriche (Kissa, 2001) (Buck, 2011).

Di particolare interesse, dal punto di vista della contaminazione, sono due particolari categorie di sostanze appartenenti al gruppo dei PFAS: gli acidi perfluoroalchilici solfonici (*perfluoroalkyl sulfonic acids* PFSA), di cui il maggior rappresentante nell'ambiente è l'acido perfluorooottansolfonico (PFOS), e il gruppo degli acidi perfluoroalchilici carbossilici (*perfluoroalkyl carboxylic acids* PFCA) rappresentati dall'acido perfluorooottanoico (PFOA).

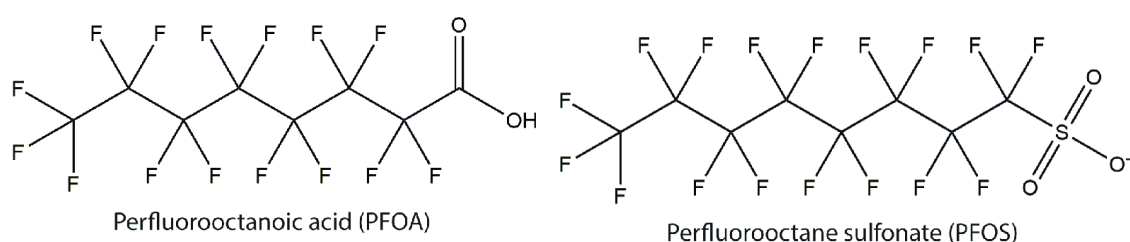


Figura 2 Struttura di PFOA e PFOS

I composti di entrambe queste categorie sono costituiti da una catena alifatica e si differenziano per la componente idrofilica, rispettivamente gruppo solfonico (-SO₃H) e gruppo carbossilico (-COOH).

Sono le due sostanze perfluoroalchiliche più comuni sia come utilizzi che come presenza nell'ambiente, tanto da essere definiti composti ubiquitari.

Le principali fonti di esposizione umana alle sostanze perfluoroalchiliche sono, in linea generale, gli alimenti, l'aria e le polveri sottili.

I prodotti dell'agricoltura ed i prodotti di origine animale sono i maggiori costituenti della dieta che possono fungere da potenziali veicoli della contaminazione da PFAS.

In particolar modo si è reso evidente come il passaggio, attraverso la catena alimentare, dei PFAS contenuti all'interno dei mangimi vada ad incidere pesantemente sul contenuto di tali sostanze in carne, latte e uova.

4) Status legale dei PFAS

Gli alimenti solidi sono considerati la prima fonte di assimilazione (Sunderland, 2019) e nel 2020 l'Autorità Europea per la Sicurezza Alimentare (*EFSA European Food Safety Authority*) ha fissato una nuova soglia di sicurezza per la somma di quattro diversi composti:

- Acido perfluorooottanoico (PFOA),
- Acido perfluorononanoico (PFNA),
- Acido perfluoroesansulfonico (PFHxS),
- Acido perfluorooottanoico (PFOS) (EFSA, 2020)

La soglia, un'assunzione settimanale tollerabile di gruppo (TWI Tolerable Weekly Intake) di 4,4 nanogrammi per chilogrammo di peso corporeo a settimana, fa parte di un parere scientifico sui rischi per la salute delle persone derivanti dalla presenza di queste sostanze negli alimenti. Il parere scientifico pubblicato dell'EFSA ha lo scopo di aiutare i gestori del rischio nel processo decisionale su come proteggere al meglio i consumatori dall'esposizione ai PFAS attraverso gli alimenti. (EFSA, 2020)

Il Parlamento Europeo ha recentemente effettuato una modifica alla Direttiva 2020/2184(EU) sulle acque potabili per inserire un limite alla quantità di PFAS pari a 0,5 g/L per tutti i PFAS.

Gli acidi carbossilici perfluoroalchilici (C9-14 PFCA), i loro sali e precursori saranno soggetti a restrizioni nell'UE dal febbraio 2023 in poi a seguito di una decisione presa dalla Commissione europea su proposta delle autorità tedesche e svedesi.

La Norvegia ha proposto una restrizione per l'acido perfluoroesan-1-solfonico (PFHxS), i suoi sali e le sostanze correlate.

I comitati scientifici dell'Agenzia Europea per le sostanze chimiche (*ECHA, European Chemical Agency*) hanno espresso, nel giugno 2020, il loro parere a sostegno della restrizione e la proposta è attualmente all'esame della Commissione Europea per il processo decisionale insieme ai paesi dell'UE.

La Germania ha inoltre presentato un'ulteriore proposta di restrizione per l'acido perfluoroesanoico (PFHxA), i suoi sali e le sostanze correlate.

I Paesi Bassi e la Germania, con il sostegno di Norvegia, Danimarca e Svezia, stanno preparando una proposta di restrizione per coprire un'ampia gamma di usi dei PFAS, a

sostegno delle dichiarazioni rese dal Consiglio per l'Ambiente nel dicembre 2019. Dovrebbero presentare la proposta all'ECHA entro il 15 luglio 2022.

Inoltre, l'ECHA presenterà una proposta di restrizione nel gennaio 2022 per i PFAS utilizzati nelle schiume antincendio.

Questo uso non è incluso nell'ampia restrizione PFAS in preparazione dai cinque paesi europei.

Diversi altri PFAS sono nell'elenco per la valutazione (Piano d'azione a rotazione della Comunità) nei prossimi anni o sono già stati valutati. La valutazione mira a chiarire le preoccupazioni iniziali sul potenziale rischio per la salute umana o per l'ambiente che la produzione o l'utilizzo di queste sostanze potrebbe comportare (ECHA, 2020).

5) I PFAS nelle acque e nel suolo

Storicamente, PFCAs e PFSAAs sono stati emessi nell'ambiente direttamente o indirettamente attraverso le trasformazioni biotiche ed abiotiche di precursori perfluorinati presenti in acqua e suolo.

Non sempre sono le singole sostanze a liberarsi nell'ambiente, ma i composti con catene e strutture più complesse, nonostante la loro resistenza chimica, possono nel corso del tempo subire delle degradazioni a composti più semplici.

Infatti, una delle motivazioni per cui PFOS e PFOA sono i contaminanti più diffusi e ricercati nell'ambiente, dipende proprio dal fatto che sostanze appartenenti alla categoria dei PFAS ed a lunga catena, possono con facilità essere degradate in queste strutture ad otto atomi di carbonio mantenendo il gruppo funzionale.

La distribuzione di queste sostanze nell'ambiente è il risultato di diffusione atmosferica e precipitazioni e dipende da una combinazione di trasporto delle sostanze in fase gassosa o attraverso particolati ad ampio raggio.

Precursori volatili ed a carica neutra, come lo sono la maggior parte di queste sostanze, sono noti residui di produzione e prodotti di degradazione e sono stati misurati globalmente nell'atmosfera con il risultato che tendono ad accumularsi nelle precipitazioni e, di conseguenza, nel suolo.

La presenza di PFCAs e PFSAAs nelle precipitazioni sia delle aree urbane che delle aree dove vi sia stato un minor impatto umano, supporta il modello di diffusione su scala globale.

Va da sé che il potenziale di diffusione sia inversamente proporzionale alla lunghezza della catena alifatica ma, avendo PFCAs e PFSAAs bassa costante di dissociazione acida (pK_a), irrisoria pressione di vapore e solubilità in acqua relativamente alta, non stupisce che i bacini idrici e gli oceani in particolare siano i maggiori serbatoi dei PFAS nell'ambiente e che l'acqua sia il maggior veicolo di contaminazione (Keegan, 2016).

In particolare, la presenza di fonti dirette di contaminazione (quali ad esempio gli stabilimenti di produzione delle sostanze fluorurate) o luoghi in cui esse vengano utilizzate con costanza (emblematico è l'uso negli impianti antincendio degli aeroporti e come lubrificanti meccanici nelle aziende) può condurre ad una diffusione ad alone nei terreni limitrofi e, a seguito del dilavamento da acque meteoriche, nelle acque superficiali e profonde (Chen, 2016).

La presenza di sostanze perfluorate nell'ambiente agricolo è stata più volte accertata, come ad esempio nella presenza rilevata nella zona del vicentino riportata anche dalla cronaca a partire dalla primavera del 2013, che verrà discussa più avanti (Vedi capitolo 9). La contaminazione del suolo può dipendere da diversi fattori e non è separabile da quella delle acque a causa sistema acqua-terreno. Nel suolo, infatti, l'acqua è presente sotto forma di acqua di percolazione, acqua capillare ed acqua igroscopica (Figura 3).

L'acqua di percolazione è la componente liquida che scorre più liberamente e non riesce ad essere trattenuta dalle particelle di terreno, quella capillare invece pervade gli interstizi tra di esse a causa dei fenomeni fisici di coesione, adesione e tensione superficiale, e l'acqua igroscopica, o monostato, è quella chimicamente legata alla superficie delle particelle tramite forze elettrostatiche.

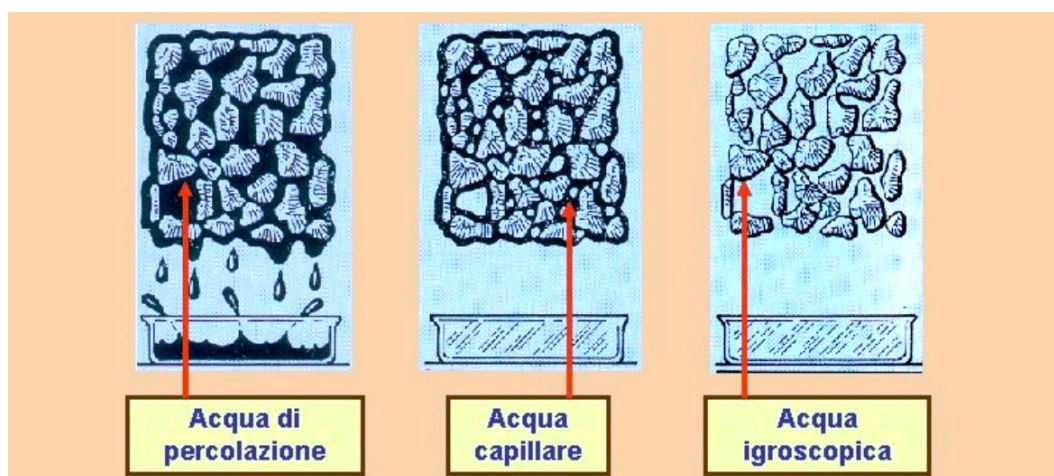


Figura 3 Rapporti tra acqua e particelle di suolo

I PFAS contenuti nelle acque possono avere, in conseguenza della loro natura chimica, diversi tipi di interazioni con le componenti minerali e di sostanza organica (*solid organic matter SOM*):

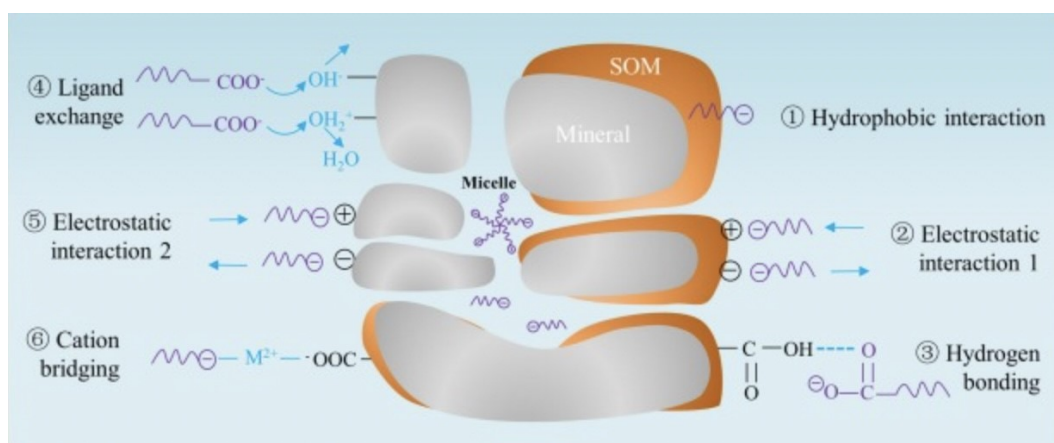


Figura 4 Interazioni tra PFAS e componenti del terreno

In condizioni relativamente normali, un terreno è composto da un mix di sostanza organica e minerali tale da fargli avere un pH compreso più o meno tra 4 e 9.

In queste condizioni i gruppi carbossilici e sulfonici di PFCAs e PFSA tendono ad essere nella loro forma anionica dissociata in virtù delle loro basse pKa (PFCAs, <1.6; PFSA, <0.3) (Weiping, 2021), questo porta tali sostanze a diversi tipi di legame con le diverse componenti del terreno, in quanto la presenza di metalli (solitamente cationici) tenderà a legarli, mentre la sostanza organica (contenente residui carbossilici anch'essi in forma anionica) tenderà a respingerli.

Il discorso si complica ancora di più se si prende in considerazione l'effetto che la lunghezza della catena idrofobica e la struttura micellare che i PFAS a lunga catena assumono in ambiente acquoso.

Per fare un esempio, il coefficiente di sorbimento (K_d) dei PFAS nelle particelle di suolo, matematicamente espresso come il rapporto tra la concentrazione di PFAS in soluzione (C_w) e la concentrazione di PFAS adsorbiti (C_s) aumenta con l'aumentare della lunghezza della catena idrofobica, ma non solo, è stato dimostrato che la presenza della componente idrofilica solfonica porta la K_d stessa di sostanze come il PFOS ad essere 1,7 volte maggiore rispetto all'analogo contenente il gruppo carbossilico, PFOA.

L'equilibrio tra adsorbimento nelle particelle di suolo e solubilità nell'acqua presente nel terreno è infatti legato, oltre alle interazioni chimiche illustrate in fig. 4, anche alla carica della componente idrofilica.

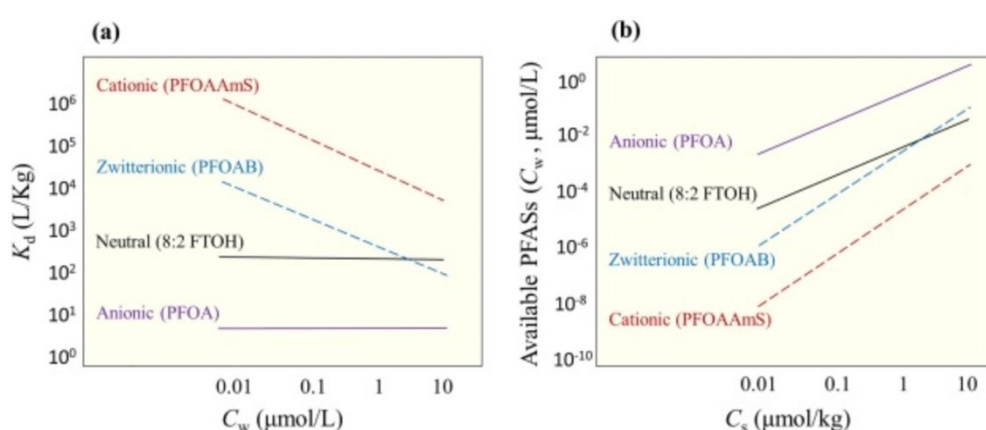


Figura 5 Fig. 2. Relazione tra (a) coefficiente di sorbimento (K_d) e concentrazione di PFAS disciolto in soluzione (C_w), e (b) tra C_w e concentrazione di PFAS assorbito dalle particelle di suolo (C_s). (Weiping, 2021)

Il rapporto tra i due valori di concentrazione risulta importante perché maggiore è l'adsorbimento, minore sarà la concentrazione di PFAS disciolti e, per quanto questo processo sia reversibile, minore sarà la quota disponibile per le piante.

Contemporaneamente, più i PFAS saranno adsorbiti al suolo, maggiore sarà l'inquinamento del terreno stesso, con effetti più duraturi nel tempo.

La presenza vera e propria di sostanze perfluoroalchiliche utilizzate o prodotte nelle immediate vicinanze di una particolare area provoca un inquinamento molto evidente, come analizzato da Chen (Chen, 2016) nel loro studio sul contenuto di sostanze perfluoroalchiliche in diverse zone intorno al gran canale della Cina (fig. 6).

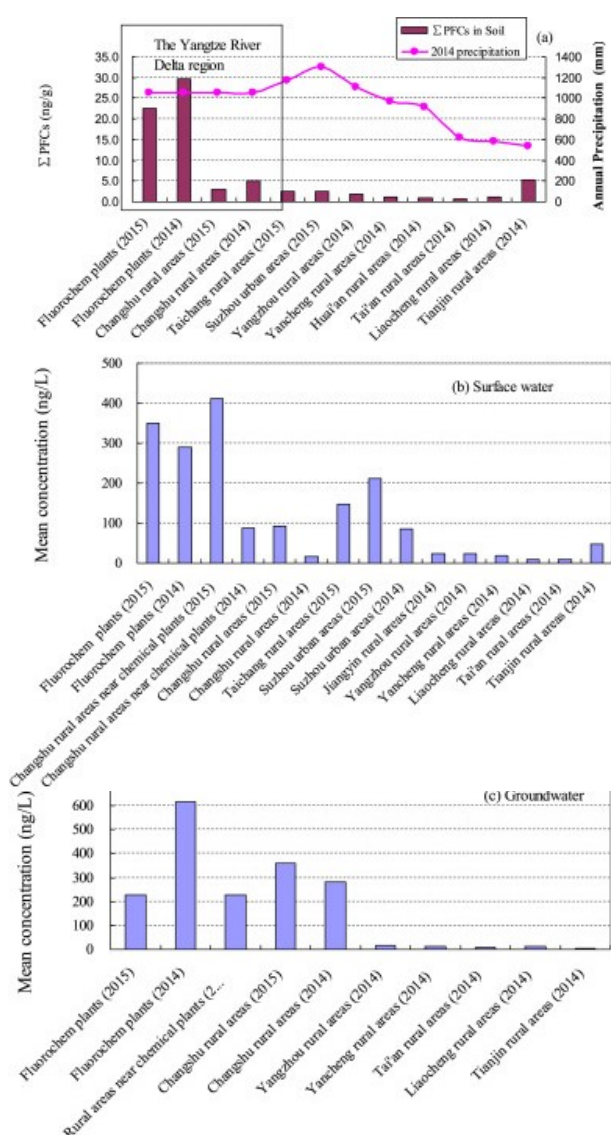


Figura 6 Concentrazioni di sostanze perfluoroalchiliche in suolo, acque superficiali e acque profonde a distanze progressive dall'impianto fluorochimico della contea di Changshu (Chen, 2016)

In questo studio viene valutato l'inquinamento da PFAS su una distanza di 1000 chilometri (contea di Changshu ↔ Pechino) in diverse aree rurali.

La concentrazione di PFAS in acque e suolo si presenta come una diretta conseguenza della dispersione ambientale nelle zone di produzione delle sostanze perfluoroalchiliche. (Figura 6)

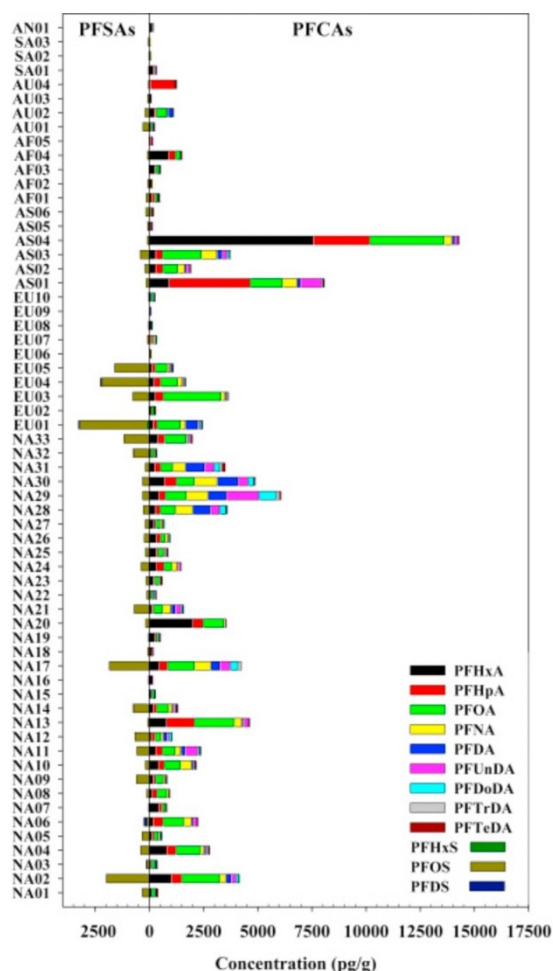
Secondo i dati raccolti, il componente presente al 99% nelle acque di scarico dell'impianto fluorochimico (percentuale sul totale dei PFAS presenti) era l'acido perfluorooottanoico (PFOA), mentre la percentuale di questa sostanza nel suolo della zona è leggermente inferiore e va a ridursi progressivamente man mano che ci si allontana dall'impianto.

I ricercatori suggeriscono che, all'aumentare della distanza

dall'impianto, l'effetto dello scarico vada a ridursi in favore della contaminazione

derivante da altre attività umane, sottolineando comunque come nei campioni di acque meteoriche derivanti da precipitazioni siano presenti molteplici composti perfluoroalchilici direttamente legati alle emissioni atmosferiche dell'impianto stesso (confronto tra i dati analitici del contenuto di precipitazioni tra Changshu e Pechino).

Purtroppo, non sono solo le aree a maggior impatto umano come, la zona del gran canale della Cina, ad essere soggette all'inquinamento da sostanze perfluorate.



In uno studio condotto da Keegan su campioni di terreno provenienti da 62 zone a basso impatto umano di tutto il mondo (Nord America n = 33, Europa n = 10, Asia n = 6, Africa n = 5, Australia n = 4, Sud America n = 3 and Antartide n = 1), livelli distintamente rilevabili di perfluoroalchili carbossilici (PFCA) sono stati osservati in ogni campione con concentrazioni variabili 29 e 14,300 pg/g (peso secco), mentre sostanze sulfonate (PFSA) sono state rilevate in tutti i campioni, meno uno, con concentrazioni comprese tra il limite di quantificabilità e 3270 pg/g, confermando la distribuzione globale di queste sostanze nel suolo, in particolare nell'emisfero boreale.

PFOA e PFOS risultano essere le sostanze più comunemente rilevate nell'ambiente, con concentrazioni massime di 2670 e 3100 pg/g, rispettivamente (Keegan, 2016).

La contaminazione dei terreni coltivati può dipendere, come già citato, dall'irrigazione (naturale o artificiale) con acque contenenti sostanze perfluoroalchiliche o dalla presenza di tali sostanze direttamente nel terreno.

Esistono però altre potenziali fonti di contaminazione che possono coinvolgere i terreni coltivati, ossia l'utilizzo di fanghi o biosolidi per la fertilizzazione dei campi e l'applicazione di pesticidi. In Italia l'uso di fanghi recuperati dal trattamento delle acque è una pratica

ammessa e regolamentata dal D.lgs 99/92 che stabilisce le caratteristiche che devono avere questi residui.

Nello specifico, si tratta di scarti della purificazione delle cosiddette “acque nere”, ossia quelle acque di scarico che contengono generalmente deiezioni ed escrementi di origine umana e animale.

La presenza di PFAS in questi residui non dipende solamente da contaminazioni di tipo ambientale o industriale, ma è una diretta conseguenza delle attività umane ed in particolare del comune uso di sostanze che contengano composti perfluorati, fosse pure il semplice lavaggio di capi sintetici impermeabili o la detersione delle mani dopo aver utilizzato lubrificanti di origine sintetica per i macchinari più disparati.

Questi studi sono solo alcuni esempi della bibliografia presente sul tema della contaminazione da sostanze perfluoroalchiliche nell'ambiente. Essa si interseca ad un bisogno fisiologico fondamentale dell'uomo, l'alimentazione, perché l'inquinamento del suolo e delle acque va ad impattare sul settore primario della produzione di alimenti in quanto per via diretta (le acque potabili) o indiretta (i prodotti vegetali cresciuti su suolo inquinato e piante ed animali che consumano acqua contaminata).

6) Accumulo di PFAS nei prodotti di origine vegetale

La contaminazione dei tessuti vegetali è basata principalmente su due vie: l'assorbimento attraverso le radici ed il fenomeno della traspirazione. (Wang, 2020)

Come in tutti gli esseri viventi aerobi, anche nei vegetali è presente uno scambio di gas con l'ambiente che può fungere da via di ingresso di sostanze volatili più o meno indesiderate.

Le sostanze perfluoroalchiliche presentano una discreta volatilità che aumenta al decrescere della lunghezza della catena alchilica.

Solitamente la concentrazione nell'aria è legata principalmente a fenomeni di inquinamento in loco e quindi l'assimilazione da parte delle piante, per quanto presente, è di interesse relativo specie perché mitigata dalle precipitazioni meteoriche che contribuiscono all'inquinamento del terreno.

L'assorbimento di sostanze dal suolo alle radici delle piante è basato su un insieme di trasporti attivi e passivi legati ai rapporti di concentrazione delle diverse componenti tra l'interno della pianta ed il terreno (McDonough, 2021).

Tale processo, nel caso dei PFAS è dipendente non solo dalla singola sostanza del gruppo, ma anche dalla tipologia di pianta presa in considerazione.

Dettaglio nient'affatto trascurabile, inoltre, è che la concentrazione nel terreno è direttamente legata alla concentrazione di assorbimento fino al raggiungimento di un plateau massimo diverso da specie a specie; quindi, non è possibile individuare un modello univoco, ma l'entità della traslocazione va valutata caso per caso.

La maggior parte degli studi attualmente consultabili riguardo all'argomento del bioaccumulo di PFAS da parte delle piante sono basati su prove di laboratorio o ricerche eseguite su piante volutamente cresciute su terreni inquinati a scopo di valutare il potenziale di questo fenomeno.

I dati raccolti e riportati da Wang sull'accumulo di diverse tipologie di PFAS all'interno di prodotti vegetali indicano che, a seconda della tipologia di pianta presa in considerazione, della contaminazione iniziale del terreno e della tipologia di sostanza perfluoroalchilica presa in considerazione, si possono rilevare notevoli differenze di migrazione all'interno della pianta (Wang, 2020).

A tal proposito, tramite studi di metabolomica con l'utilizzo di inibitori del trasporto attivo è emerso come il contributo dei processi metabolici nel trasporto di PFOA e PFOS nel mais

(*Zea mays*) fosse rispettivamente compreso tra il 43–83% per il primo e trascurabile per il secondo, facendo intendere come il trasporto dell'acido carbossilico sia un principalmente attivo mentre quello dell'acido sulfonico sia tendenzialmente passivo (Liu, 2019).

Al contrario, nel caso del grano (*Triticum aestivum*) il trattamento con inibitori ha provocato un decremento nel trasporto di entrambe le sostanze pari al 58–87% ed al 64–94% rispettivamente, indicando che il trasporto sia di PFOA che di PFOS è in prevalenza attivo (Weiping, 2021).

Diversi studi hanno dimostrato che la concentrazione di PFAS nelle radici aumenta all'aumentare della concentrazione C_w ; tuttavia, il rapporto tra essa ed il fattore di concentrazione radicale (RCF *root concentration factor*) non è del tutto chiaro.

Il fattore di concentrazione radicale RCF è il rapporto tra la concentrazione di una sostanza chimica, in questo caso i PFAS, all'interno della radice e la concentrazione in soluzione.

È un valore che viene utilizzato per valutare l'assorbimento di una sostanza da parte di una pianta nel corso del tempo e permette di elaborare matematicamente quale sarà la quantità assimilata dalla pianta ad una determinata concentrazione C_w nel mezzo di coltura (es: in terreno o idroponico).

Questo ed il Fattore di Bioconcentrazione (BCF), che esprime la concentrazione nella pianta (o in una sua parte) rapportata a quella nel terreno, sono i principali metodi di valutazione dell'assimilabilità di una sostanza da parte di una pianta.

Weiping e colleghi hanno analizzato i dati di diversi studi confrontandoli e cercando di individuare una correlazione tra l'RCF e la C_w che fosse efficace come modello; tuttavia, hanno potuto osservare che non solo tra le diverse specie, ma anche tra le diverse cultivar e diversi metodi di coltivazione di uno stesso ortaggio non vi sia univocità tra questi valori. (Weiping, 2021)

I valori di RCF (fig.7) in colture idroponiche di lattuga presentano una correlazione negativa con la concentrazione iniziale sia di PFOA che di PFOS (a, e) mentre è positiva per la cicoria (b, f) e per la stessa lattuga se coltivata su terreno (c, g).

Ed anche tra diverse cultivar della stessa specie di lattuga (d, h) i valori risultano notevolmente discordanti.

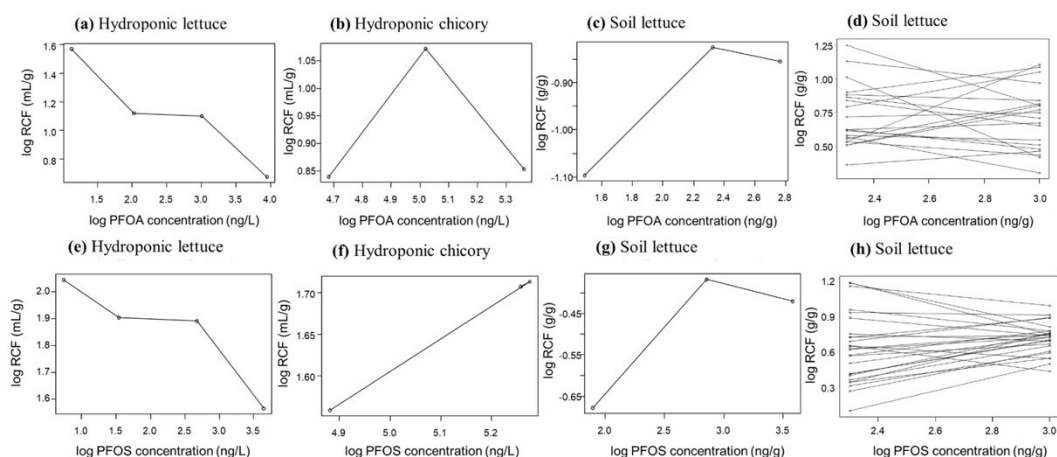


Figura 7 Relazione tra RCF e Cw di PFOA (a → d) e PFOS (e → h). (Weiping, 2021)

Analisi condotte da Wen dimostrano come il contenuto di proteine e lipidi nella composizione della radice vada a modificare sensibilmente l'assorbimento di PFAS suggerendo che la componente proteica (proteine di membrana per il trasporto attivo, acquaporine, lipoproteine) abbia un effetto positivo sull'assorbimento, mentre ipotizzano che la componente lipidica (lipidi, fosfolipidi e acidi grassi liberi) abbiano un effetto competitivo che va quindi a ridurre la capacità di assorbimento (Wen, 2016).

L'effetto competitivo andrebbe anche a spiegare il motivo per cui l'assorbimento non sia regolare in presenza di diverse tipologie di PFAS disciolti in soluzione, inferendo che le diverse specie chimiche vadano a competere per i recettori proteici a seconda della diversa affinità, modificando quindi la permeabilità generale.

Una volta assorbiti, i PFAS possono essere traslocati al cilindro centrale della radice per via sia apoplastica che simplastica e diffondere per poi, come evidenziato da Lechner, concentrarsi nei tessuti vegetativi piuttosto che in quelli di accumulo (Lechner, 2011).

Esattamente come per l'RCF, sono riscontrate differenze pianta-specifiche nei fattori di traslocazione FT ma i diversi studi hanno riportato che, una volta assimilati, i diversi PFAS hanno destini diversi.

Le sostanze a lunga catena tendono ad essere traslocate con difficoltà, in particolare in quelle piante che presentano una Banda di Caspary (uno strato di materiale idrofobo presente tra il tessuto radicale vero e proprio ed il cilindro centrale) che ne blocca la diffusione attraverso la pianta (Zhang L. , 2019).

Le sostanze a catena corta permeano più facilmente e raggiungono le zone più remote della pianta. Tale fenomeno ha un effetto anche sull'assimilazione generale visto che,

accumulandosi nel tessuto radicale, il gradiente di concentrazione tra pianta e terreno raggiunge l'equilibrio molto più in fretta (Zhang L. , 2019).

Questa differenza di trasporto e passaggio delle sostanze perfluoroalchiliche è assai rilevante dal punto di vista alimentare perché, commercialmente parlando, la differenza tra “pianta” ed “alimento” non potrebbe essere più evidente.

Parlando di vegetali, il consumatore medio considera un'ampia varietà di prodotti classificabili in tre gruppi principali: verdure, frutti e cereali.

Tuttavia, questa classificazione non considera che solo determinate parti della pianta costituiscono l'effettivo alimento (ammesso che di piante si stia parlando visto che tra i prodotti vegetali sono annoverati anche i funghi).

L'approccio più corretto per la valutazione è quello di utilizzare come chiave di interpretazione la classificazione organografica, cioè basata sul diverso organo della pianta che costituisce il prodotto alimentare.

Tale metodo permette di collegare la visione “commerciale” con quella che è la realtà botanica in quanto, in linea generale, nonostante la variabilità pianta specifica e cultivar specifica il trasporto attraverso i tessuti segue regole abbastanza definite.

È possibile dividere i prodotti in:

- Ortaggi da radice: carota, ravanella, ecc.
- Tuberi: patata, topinambour, ecc.
- Ortaggi da foglia: lattuga, cicoria, spinaci, ecc.
- Frutti: peperone, pomodoro, zucchini, cetriolo, ecc.
- Semi: cereali

Bulbi, fiori ed infiorescenze sarebbero da aggiungere a questo elenco ma su di essi si è evidenziata una scarsa disponibilità di dati.

Gli ortaggi da radice ed i tuberi sono spesso posizionati nella stessa categoria, essendo entrambi strutture ipogee, ma presentano in realtà differenze sostanziali. Prendendo come esempio di ortaggi da radice le classiche carote che si trovano confezionate al supermercato, la parte arancione (o gialla, rossa, viola) è costituita da tessuto radicale che accumula al suo interno acqua, amido e sali minerali per sostenere la pianta, ma non presenta capacità riproduttiva se la parte aerea (la parte verde) è stata rimossa.

Le patate, al contrario, sono strutture funzionalmente dissociate dalle radici della pianta che svolgono sia funzione di accumulo di nutrienti, sia funzione di ripresa vegetativa se piantate.

Questa differenza risulta fondamentale, dal punto di vista dell'accumulo di PFAS, in virtù della proporzione tra tessuto vegetativo e tessuto di riserva.

Gli studi di Lechner e Blaine hanno dimostrato che, in presenza di sostanze perfluoroalchiliche nel terreno, l'assorbimento avviene sia in carote e ravanelli che nelle patate; tuttavia, nei primi il contenuto di sostanze perfluoroalchiliche è molto superiore: il fattore di bioconcentrazione BCF di PFOA e PFOS nella componente edibile privata della "buccia" è cinque volte superiore nelle carote rispetto alle patate in condizioni sperimentali (Lechner, 2011) (Blaine, 2014).

Lo studio di Lechner, in particolare, sottolinea come la differenza tra tessuto vegetativo e di accumulo sia determinante dal punto di vista della contaminazione effettiva della componente industrialmente lavorata e di ciò che finisce sulla tavola.

Il limite che si può trovare a questo ragionamento è che lo studio è stato effettuato limitando la ricerca a PFOS e PFOA, ma è possibile integrarlo con i dati di Liu (Liu, 2019) su carote e ravanelli.

Nello studio sperimentale effettuato sui terreni limitrofi ad un impianto fluorochimico (in campi posti a 300m e 10km di distanza) viene valutato l'assorbimento di sostanze perfluoroalchiliche di diversa lunghezza in diverse specie vegetali normalmente consumate dalla popolazione e coltivate in loco.

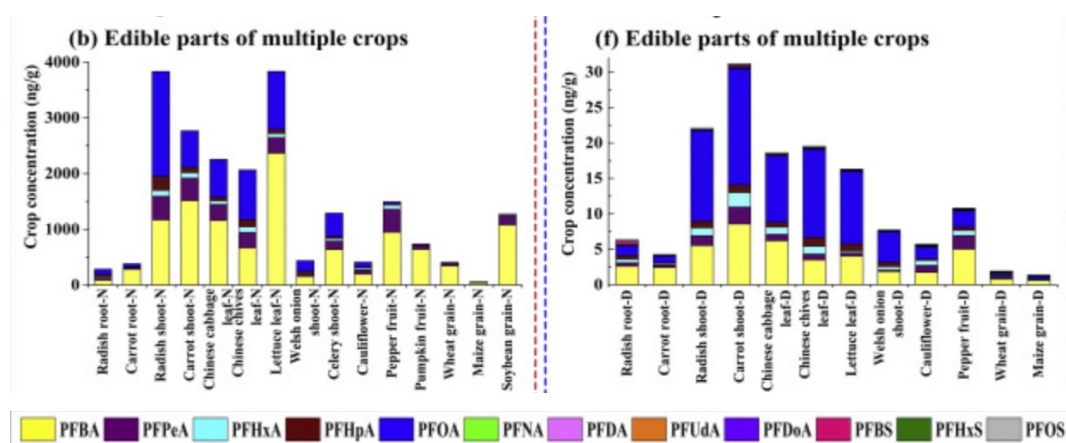


Figura 8 Dettaglio dello studio di Liu sull'assorbimento di PFAS da parte di diverse verdure (ng/g peso secco) in piantagioni localizzate a 300 m (grafico b) e a 10 km (grafico f) dall'impianto fluorochimico (Liu, 2019)

Il contenuto negli ortaggi da radice (nella componente edibile per rendere il confronto più chiaro) è relativamente esiguo e limitato a due specie chimiche principali, PFOA e PFBA (acido perfluorobutanoico C4, a corta catena) se messo a confronto con altre specie vegetali (Figura 8) (Liu, 2019).

Spostando il focus sugli ortaggi da foglia ma continuando ad osservare il grafico di Liu è possibile osservare che la maggior quantità di PFAS si trovi appunto in questa tipologia di prodotti.

La traslocazione all'interno della pianta, in linea generale, è un fenomeno naturale legato al normale processo di trasporto dei nutrienti assimilati dal terreno, attraverso lo xilema, fino alle foglie di una pianta. In assenza di una struttura selettiva quale la banda di Caspary, le sostanze vengono trasportate verso i tessuti maggiormente attivi in termini di attività metabolica e lì si accumulano, quindi non stupisce che nel comparto fogliare vi sia la concentrazione maggiore (Wang, 2020).

Questo è evidente nelle foglie di carota e ravanella, di scarso interesse alimentare in Italia ma consumate con relativa frequenza nei paesi asiatici, e nelle verdure a foglia verde.

In queste ultime il fenomeno dell'assorbimento è ulteriormente esasperato dal notevole fabbisogno idrico dovuto alla forte traspirazione (Pallardy, 2008).

A livello biologico, maggiore è la superficie esposta di un essere vivente, in relazione al suo volume, maggiore è la quantità di acqua che esso costantemente perde per le necessità di termoregolazione e bisogni metabolici, e di conseguenza più grande è il suo fabbisogno idrico (Da Dalt, 2014).

Piante con un'elevata superficie aerea esposta come ad esempio lattuga, spinaci e cicoria, mantengono un costante gradiente di assorbimento di acqua dal suolo per far fronte a questo fenomeno ma, insieme all'acqua, si trascinano dentro anche tutte quelle sostanze idrosolubili che sono presenti nel terreno e riescono a superare le capacità di filtraggio della pianta, come i PFAS.

Passando alla categoria dei frutti, è necessario prima identificare cosa effettivamente essi siano. In botanica i frutti sono modificazioni dell'organo riproduttore della pianta che vanno a proteggere e nutrire il seme e possono fungere da "stratagemma" biologico per favorirne la diffusione.

A livello alimentare e commerciale, di conseguenza, l'interesse è rivolto alle caratteristiche ipertrofiche derivate dal processo di selezione operata nel corso dei secoli per ottenere frutti di dimensioni sempre maggiori.

L'accumulo di sostanze chimiche nei frutti è relativamente limitato in quanto la loro funzione principale è quella di accumulare sostanze nutritive a favore del seme e sono la componente terminale della pianta, tuttavia PFAS a corta catena (C4-C6) tendono a diffondere con facilità ed accumularsi nei frutti. Tale processo è legato all'elevata capacità di queste sostanze di diffondere nella pianta per via delle loro piccole dimensioni (in contrasto con PFAS a catena più lunga), infatti la traslocazione dalle radici alle parti aeree della pianta misurata nei pomodori è risultata essere >99% per le specie a corta catena ed intorno al 50% per i composti a catena più lunga (McDonough, 2021).

Un ulteriore fattore che va considerato attentamente è la lunghezza del ciclo di maturazione del frutto, per i frutti commercialmente riconosciuti come tali (mele, pesche, pere, ecc.) esso è compreso tra i 125 ed i 160 giorni, mentre per quelli classificati come "verdure" (melanzane, pomodori, cetrioli, ecc.) ed alcuni altri (uva, melone) è compreso tra i 50 ed i 70 giorni al massimo.

Questa differenza di contatto con la pianta provoca, sempre tenendo in considerazione le variabili legate alla pianta in sé, una notevole differenza di accumulo delle sostanze all'interno del frutto.

I cereali, ultimi ma non certo per importanza, sono alla base dell'alimentazione umana fin da quando l'uomo è passato dalla fase nomade a quella stanziale.

Sono disponibili studi effettuati da Stahl e Liu sull'assorbimento da parte di diverse tipologie di cereali, ossia grano, avena e mais (Stahl, 2009) e grano e mais (insieme ad altre) (Liu, 2019). Entrambi gli studi, il primo in laboratorio ed il secondo sul campo, hanno verificato che il contenuto di PFOS e PFOA nella granella di mais e nei semi di grano a diverse concentrazioni nel terreno ed hanno potuto concludere che l'accumulo diverse volte maggiore nelle foglie e nel fusto, con una bassa migrazione all'interno dell'endosperma. Anche nel caso del riso, nello studio di (Kim, 2019) si è potuto constatare come nel riso bianco (privato della cariosside) il contenuto di PFAS sia trascurabile (al di sotto del limite di quantificabilità) nonostante la contaminazione di acqua e terreno e la presenza degli stessi nel riso integrale.

Questo collima con gli studi di Lechner (Lechner, 2011) precedentemente citati a proposito della scarsa affinità dei PFAS per i tessuti di riserva.

In conclusione, dal punto di vista alimentare i prodotti amidacei, trattati rimuovendo le componenti vegetative, presentano un basso livello di rischio per il consumatore dal punto di vista della possibile ingestione di sostanze perfluoroalchiliche, mentre i vegetali a foglia larga, le verdure ed i frutti rappresentano un rischio maggiore.

Trattamenti diretti sugli alimenti per ridurre il contenuto di PFAS non sono attualmente possibili, ed essendo il contenuto nell'ordine dei ng/g se non dei ng/kg le possibilità di ricerca, fosse pure solo qualitativa, sono fuori discussione in ambito industriale.

La fonte di preoccupazione più rilevante è che l'accumulo di sostanze perfluoroalchiliche in fusti e foglie di specie quali mais e grano risulta problematico se si pensa che essi sono reindirizzati nella filiera del Feed, ossia della mangimistica.

7) I PFAS nei prodotti di origine animale

Come riportato nell'introduzione, la problematica dei PFAS nei tessuti animali è stata sollevata quando se ne è riscontrata la presenza (Taves, 1968) in una specie diffusa sulla maggior parte del globo, fatta eccezione (forse) dell'ambiente marino: l'*Homo sapiens*.

Per quanto ironico, la specie umana è stata la prima su cui si è studiato il fenomeno dell'assimilazione delle sostanze perfluoroalchiliche dall'ambiente.

Nella classificazione del regno *Animalia*, vengono inseriti gli: "organismi che presentano corpo pluricellulare e riproduzione sessuale [...] con nutrizione eterotrofa ingestiva" (Treccani, Animale, 2021).

Prendere in considerazione questa definizione può forse sembrare eccessivo dato che si ripercorre la classificazione scientifica degli organismi fino al regno ma, pur ponendosi il limite di considerare i soli animali oggi considerati come prodotti facilmente accessibili al consumatore, la varietà riscontrabile obbliga ad approcciarsi partendo dal macro-argomento.

Tra le diverse specie è possibile individuare, come costanti, due possibili vie di contaminazione: il contatto ambientale e la via alimentare.

Nella forma del contatto ambientale si possono definire tutte le assimilazioni di sostanze perfluoroalchiliche a livello cutaneo e dell'apparato respiratorio.

Qui è importante fare un distinguo: animali terrestri ed animali acquatici sono entrambi a rischio di esposizione, ma bisogna considerare che le principali riserve di sostanze perfluoroalchiliche sono i bacini idrici e quindi i secondi sono molto più esposti.

Gli scambi tra ossigeno ed anidride carbonica negli animali acquatici avvengono prevalentemente attraverso strutture specializzate, le branchie, (Martin, 2009) e tale processo comporta un "filtraggio" di grandi quantità d'acqua ed il conseguente contatto indiretto con il sangue.

Tale processo di scambio non consente l'ingresso di microrganismi o corpi estranei ma, come nelle radici delle piante, permette la diffusione passiva di sostanze a basso peso molecolare attraverso la membrana di scambio.

L'assorbimento attraverso il processo respiratorio può avvenire anche negli animali terrestri; tuttavia, ciò è dipendente dalla volatilità dei singoli PFAS e per questo risulta molto meno incidente sul totale assorbito.

La via alimentare comprende le diverse forme di assorbimento attraverso il tratto gastrointestinale.

Non comprende solo le sostanze contenute negli alimenti tal quali o nell'acqua ingerita, ma vanno considerati anche in tutti gli accessori.

Per quanto possa sembrare un'ovvietà, un animale generalmente non pulisce il proprio cibo, tendendo di conseguenza ad ingerire una notevole quantità di sedimenti con l'alimento ed essi sono un veicolo importante per diverse sostanze che in essi possono disciogliersi con facilità.

Una volta ingerito l'alimento contaminato, esso viene normalmente scomposto nelle sue componenti base e le sostanze perfluoroalchiliche vengono assorbite e diffondono in maniera differente a seconda della struttura dell'animale preso in considerazione. (Ng, 2014)

In tutte le specie vertebrate sono presenti similitudini tra i diversi apparati digerenti (Figura 9).

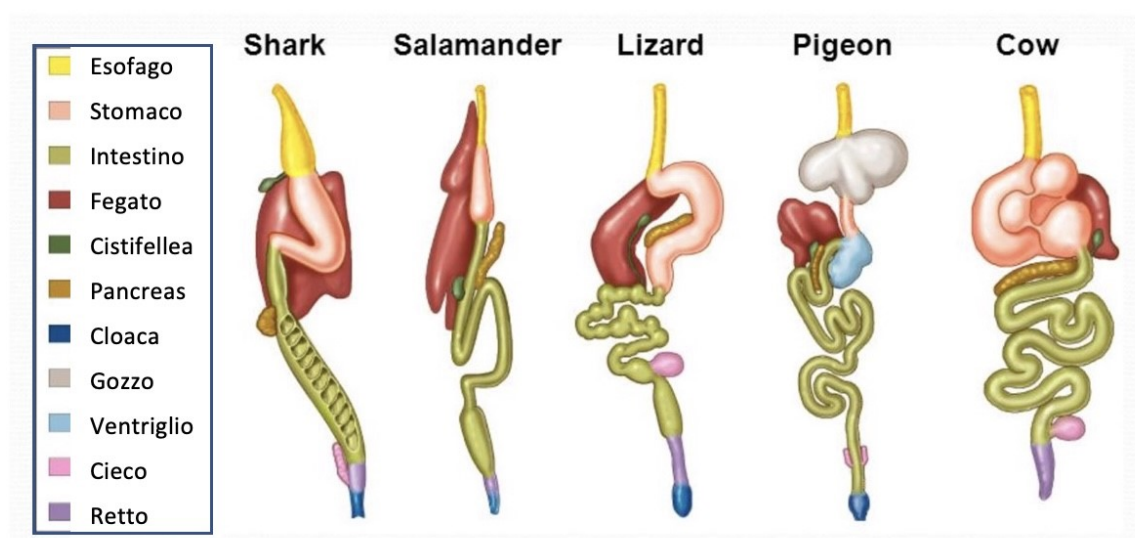


Figura 9 Apparato digerente di diverse specie animali a confronto

In ognuno è presente un sistema venoso definito "circolazione portale epatica" che raccoglie il sangue arricchito di nutrienti proveniente dal tratto intestinale e lo convoglia al fegato, dove essi subiscono un processo di detossificazione e trasformazione.

In questa fase i PFAS non subiscono modificazioni ma tendono a legarsi naturalmente a molteplici proteine, esplicando una particolare affinità per le proteine del siero sanguigno, specialmente l'albumina, e per specifiche proteine epatiche (Forsthuber, 2020).

Essendo sostanze anfifiliche, quindi dotate di porzioni a diversa affinità, i PFAS presentano inoltre la capacità di inserirsi nel doppio strato fosfolipidico delle membrane cellulari.

Il meccanismo di legame, e di potenziale turnover, non è stato del tutto chiarito: attualmente i due modelli teorici di metabolismo dei PFAS sono basati sulla loro affinità rispettivamente con le proteine ed i fosfolipidi, ma in entrambe le teorie sono presenti punti poco chiari che permettono di valutare solo determinate caratteristiche (Ng, 2014). In generale, maggiore è la lunghezza della porzione idrofobica, maggiore è la capacità di legame con i sistemi idrofobici dell'organismo animale. I siti più stabili di legame non sono però i depositi di grasso, ma le membrane fosfolipidiche e le proteine del sistema sanguigno ed epatico, seguiti dai reni e dalla cistifellea. Questo perché si è potuto osservare che l'affinità con i depositi adiposi delle sostanze perfluoroalchiliche è ostacolata dalla loro natura anfifilica, con il risultato di renderne trascurabile la presenza. La presenza in reni e cistifellea dipende dal fatto che questi organi svolgono una funzione di catabolismo e raccolta di residui proteici per poi smaltirli; infatti, i PFAS vengono eliminati dal corpo animale a seguito del ricambio cellulare e proteico che caratterizza il normale ciclo di vita dei tessuti biologici. Quando le proteine senescenti vengono catabolizzate nei loro costituenti base, i contaminanti ad essi legati vengono liberati nella circolazione sanguigna e filtrati dai reni, rimuovendoli dall'organismo attraverso le urine (Alesio, 2022).

Il problema principale dell'esposizione ai PFAS è quello della cronicità, dovuta alla presenza ed al ricircolo nell'ambiente a cui si somma un progressivo accumulo dovuto alla produzione costante ed alla enorme emivita di queste sostanze qualora disperse nell'ambiente.

Studi effettuati da Müller (Müller, 2011) hanno evidenziato che nel corso della catena alimentare le sostanze tendono ad accumularsi con l'accrescersi del livello trofico, ovvero la posizione che un individuo facente parte di una catena alimentare occupa rispetto al livello trofico di base che è rappresentato dagli autotrofi.

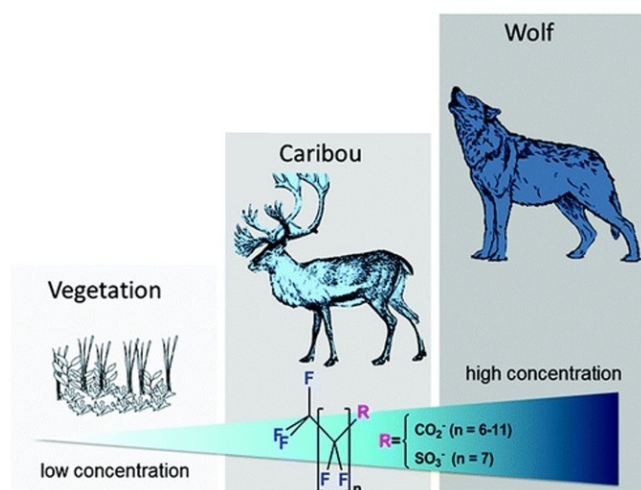


Figura 10 Grado di bioaccumulo a seconda del livello trofico © (Müller, 2011)

Nello studio intitolato *“Biomagnification of Perfluorinated Compounds in a Remote Terrestrial Food Chain: Lichen–Caribou–Wolf”* l’autrice ed il suo gruppo hanno identificato come, anche in un ambiente a basso impatto umano come le foreste del nord del Canada, vi sia non solo la presenza di PFAS, ma che l’effetto del bioaccumulo è evidente in una catena alimentare

semplice come quella Vegetazione-Caribù-Lupo.

Secondo questo studio, la presenza di PFAS in aria, acqua e terreno comporta l’assorbimento da parte della vegetazione che funge da primo serbatoio di concentrazione per queste sostanze, con diverse modalità a seconda della tipologia di flora.

In questo caso l’accezione di flora comprende non solo le piante vere e proprie, ma anche funghi e licheni poiché, nel biota preso in considerazione, essi svolgono un ruolo chiave come fonti alimentari e, specie i licheni, sono utilizzabili come indicatori dell’inquinamento atmosferico in quanto non assorbono sostanze dal terreno.

I caribù, che dei licheni si nutrono, presentano una contaminazione del fegato con concentrazione molto superiore a quella muscolare (proporzionalmente 15-20 volte a fronte di una valutazione nell’ordine dei ng/g) che però, in relazione alla massa totale dell’animale, contribuisce a meno del 10% del contenuto totale di PFAS.

Questa concentrazione nel tessuto muscolare è particolarmente rilevante poiché esso è la maggior fonte alimentare per il livello trofico successivo della catena alimentare: il lupo. Al contrario del caribù, nel lupo le sostanze perfluoroalchiliche si vanno a concentrare nel fegato, infatti esso ha un contributo (sul totale del peso vivo) fino al 40% del totale dei PFAS nel corpo dell’animale.

Ciò implica che le sostanze perfluoroalchiliche, durante il passaggio di livello in livello nella catena alimentare, subiscono un processo di “selezione” che concentra quelle a maggior affinità con le molecole biologiche più comuni (Alesio, 2022).

Müeller, tuttavia, fa notare come il lupo in realtà non sia un carnivoro particolarmente soggetto a disordini dovuti all'accumulo di PFAS in quanto la concentrazione massima misurata all'interno delle carcasse analizzate (ottenute a seguito di normale attività di caccia e controllo degli animali da parte delle autorità) non superava le concentrazioni di 30-34 ng/g, mentre in altre specie quali la volpe artica il contenuto può arrivare ad essere superiore ai 300 ng/g (Müeller, 2011).

La spiegazione a questa differenza di concentrazione potrebbe risiedere nel fatto che il lupo si ciba prevalentemente di erbivori di piccole e grandi dimensioni, mentre la volpe artica ha nella sua dieta anche piccoli pesci, crostacei e molluschi che fanno parte degli organismi invertebrati e sono maggiormente soggetti a contaminazione da PFAS.

Negli organismi invertebrati, l'accumulo di sostanze perfluoroalchiliche risulta più generalizzato all'interno dei vari organi in quanto la struttura e la forma di contatto sono molto diversi.

Infatti, in questa tipologia di animali, l'assorbimento di sostanze esogene avviene sempre attraverso l'ingestione ed il passaggio attraverso la parete dell'apparato digerente, ma essi non possiedono un sistema circolatorio chiuso, ossia confinato in vasi sanguigni distinti, bensì hanno i vari organi differenziati immersi in un sistema di emolinfa.

Il ricircolo dell'emolinfa è garantito da un cuore a due cavità, inserito in una struttura tubolare, che la fa scorrere attraverso il corpo dell'animale in una direzione specifica al fine di mantenere l'ossigenazione, infatti negli organismi marini, specie nei molluschi e nei crostacei, l'ingresso di questa struttura è in prossimità delle branchie.

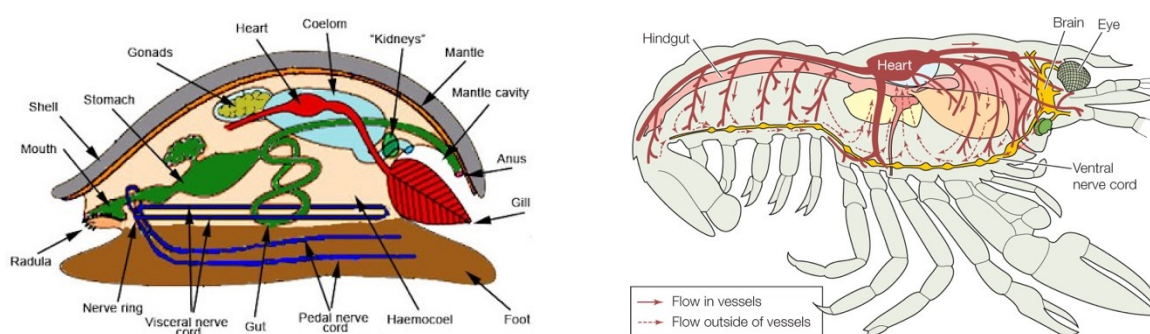


Figura 11 Schema anatomico di Molluschi e Crostacei

Questo sistema rende gli invertebrati estremamente più sensibili alle sostanze esogene rispetto agli altri animali e, da un punto di vista del consumo, notevolmente più ricchi di possibili contaminanti in quanto privi di quel sistema di "filtraggio" costituito da fegato e vasi sanguigni che previene una diffusione sistemica.

Tale contaminazione dell'emolinfa porta ad un accumulo più generalizzato rispetto a quello dei vertebrati, in particolare nelle strutture ricche di componenti proteiche quali i tessuti molli, le gonadi e gli organi viscerali (Zhang A. , 2019).

La differenza riscontrata da Müller nel totale dei PFAS presenti nella volpe artica e nel lupo è simile a quella che si può riscontrare negli esseri umani con diversa dieta legata alla disponibilità ed alle capacità, e riporta al tema principale, il contenuto negli alimenti di origine animale (Müller, 2011).

6.1 Pesce e prodotti della pesca

In termini di contenuto di PFAS è possibile fare una divisione netta tra gli animali marini e quelli terrestri per via del contatto vero e proprio che essi hanno con queste sostanze, ponendo i primi come i maggiori vettori tra le proteine alimentari. (EFSA, 2020)

Nell'opinione pubblicata nel 2020, l'Autorità Europea per la Sicurezza Alimentare ha infatti classificato le principali categorie di alimenti proteici che contribuiscono all'assunzione di PFAS nell'alimentazione umana ordinandole per impatto sul totale:

1. Pesci e prodotti della pesca
2. Uova ed ovoprodotti
3. Carne e prodotti carnei

Il primato di pesce e prodotti della pesca dipende da un'altra peculiarità della catena alimentare marina: mentre tra gli animali terrestri la divisione tra erbivori e carnivori è più netta, nel bioma marino la maggior parte degli animali sono, se non direttamente carnivori, quantomeno predatori di altri organismi quali piccoli pesci e crostacei che a loro volta si nutrono di fitoplancton e zooplancton.

Pesci e prodotti della pesca non trasformati sono, a livello normativo, ulteriormente divisi in pesci, crostacei e molluschi. (UE, Regolamento (UE) n. 1379/2013, 2013)

Tale ulteriore suddivisione non è solo legata alle diverse caratteristiche biologiche, ma anche alle differenti aree in cui questi animali vivono.

Nello studio condotto da Gui Pan (Gui Pan, 2021) sulla fauna marina si è potuto osservare come vi sia una netta differenza tra il contenuto di sostanze perfluoroalchiliche a catena più corta ed a lunga catena, a seconda che essi vivano nelle acque superficiali (ambiente pelagico) o in quelle prossime al fondale (ambiente bentonico), rispettivamente.

Ciò dipende dal fatto che nelle acque superficiali sono maggiormente presenti, e di conseguenza si accumulano nel plancton, i PFAS a corta catena, mentre nella zona bentonica la presenza delle particelle sedimentarie favorisce l'accumulo di PFAS maggiormente idrofobici ($n^{\circ} C > 8$).

Sempre in questo studio, eseguito sulla popolazione del biota marino del Golfo del Tonchino (sud della Cina), è stato osservato che tra le specie della zona bentonica il maggior contenuto di sostanze perfluoroalchiliche rilevabili è quello dei crostacei, in particolare dei granchi. Questo dipende dal fatto che molti crostacei si cibano di piccole diatomee e di altri organismi presenti nel sedimento del fondale e, per nutrirsi, ingeriscono i sedimenti a cui questi sono adesi.

L'affinità di molte sostanze perfluoroalchiliche per i sistemi proteici e le membrane fosfolipidiche fa sì che esse migrino dalla sostanza organica degradata, in cui si sono concentrate, all'organismo dell'animale.

Anche nello studio di Barhoumi (Barhoumi, 2022) su animali marini di interesse alimentare nella laguna di Bizerte in nord Africa, si è potuto osservare lo stesso fenomeno, constatando che nei crostacei il contenuto di PFAS è tre volte superiore a quello dei pesci. In entrambi questi studi, oltre che in diversi altri operati in Etiopia (Melake, 2022), Norvegia (Carlsson, 2016) e Belgio (Teunen, 2021) su biomi marini e d'acqua dolce, si è potuto osservare come il contenuto di sostanze perfluoroalchiliche negli animali acquatici sia direttamente proporzionale al livello trofico dell'animale preso in considerazione in quanto la contaminazione delle acque ha un ruolo di iniziatore non sottovalutabile, ma è la concentrazione dovuta al fenomeno di bioaccumulo che rende il prodotto potenzialmente rischioso per la salute.

Nello studio di Carlsson (Carlsson, 2016) è stata fatta la valutazione del contenuto dei contaminanti organici persistenti (POP) in gamberetti (*Pandalus borealis*) e Halibut (*Hippoglossus hippoglossus*), due specie ampiamente presenti nella tradizione culinaria e nelle abitudini alimentari degli abitanti delle zone costiere della Norvegia.

La valutazione dei PFAS è stata posta in relazione al consumo medio pro capite di questi animali, calcolata nell'ordine di 4 g/die di gamberetti interi e di 14 e 20 g/die di pesce "grasso" (rispettivamente per maschi e femmine), ed ha rivelato che per tali valori di consumo l'assunzione di sostanze perfluoroalchiliche è pari a 34 ng/die dai gamberetti e 26 e 38 ng/die dal pesce (supponendo che tutto il pesce grasso consumato sia halibut).

La discordanza tra quantità consumata della singola specie e quella di PFAS assunti deriva dalla maggiore concentrazione presente nei gamberetti rispetto all'halibut, valutata in 8,5 ng/g per i primi e 2,2 ng/kg per il secondo.

Ponendo l'esempio di un uomo di 85 chili di peso che assuma questi alimenti, si arriva ad un introito di 72 ng/die che, trasformato in dose settimanale e messo in relazione alla dose settimanale ammissibile di 4.4 nanogrammi per chilo di peso vivo (ng/kg bw) stabilita dall'EFSA diventa:

Dose settimanale ammissibile per un uomo di 85 kg (EFSA, Risk to human health related to the presence of perfluoroalkyl substances in food, 2020)

$$4,4 \frac{ng}{kg\ bw * sett} * 85\ kg\ bw = 374 \frac{ng}{sett}$$

Dose settimanale assunta

$$72 \frac{ng}{die} * 7\ gg = 504 \frac{ng}{sett}$$

Questi sono consumi medi teorici, basati sulle statistiche del consumo ed ai valori medi di contenuto da PFAS riportati da Carlsson (Carlsson, 2016), ma questo esempio vorrebbe far intuire quanto i consumi di pesce e prodotti della pesca possono incidere sull'assunzione di sostanze tramite l'alimentazione.

6.2 Carne

Negli animali da allevamento non sono stati riportati effetti nocivi sulla salute dovuti alla presenza di PFAS nella dieta, anche considerando i preoccupanti valori di concentrazione nel plasma sanguigno misurati in pecore (0,24 mg/L) e maiali (0,25 mg/L) fino ad arrivare al massimo misurato in bovini (2,46 mg/L) (Death, 2021).

Nonostante ci siano delle similitudini nella distribuzione generale dei PFAS nell'organismo dei vertebrati, sono comunque presenti notevoli differenze tra le specie, le dosi massime ed il sesso dell'animale, influenzate anche dalla tipologia di sostanza presa in considerazione.

Il numero di carboni ed il gruppo idrofilico, in particolare, sono determinanti per quello che è definito il *Bio-Magnification Factor (BMF)*, o fattore di biomagnificazione, il

corrispettivo animale del *Bio-Concentration Factor (BCF)* per le piante, ossia la quantità di una sostanza riscontrabile nel corpo dell'animale rispetto a quella ingerita con la dieta. Nell'analisi operata da Vestergren (Vestergren, 2013) sono stati calcolati i valori dei fattori di biomagnificazione tessuto-specifici per diverse tipologie di PFAS nelle bovine da latte. La lunghezza della porzione idrofobica, espressa come numero di carboni fluorurati presenti nella molecola, risulta determinante per l'assorbimento e l'assimilazione da parte dei tessuti. A seconda della tipologia di tessuto, vi è una notevole variabilità nella capacità di depositarsi delle diverse sostanze perfluoroalchiliche (Figura 12): nel fegato tendono a concentrarsi maggiormente gli acidi perfluoroalchilici carbossilici (PFCAs) a catena lunga, mentre nel sangue e nel tessuto muscolare il picco è dato da quelli a media catena ($C \cong 8$). È da sottolineare la spiccata capacità di assimilazione di PFOS, un acido perfluoroalchilico solfonico, rispetto alle altre sostanze.

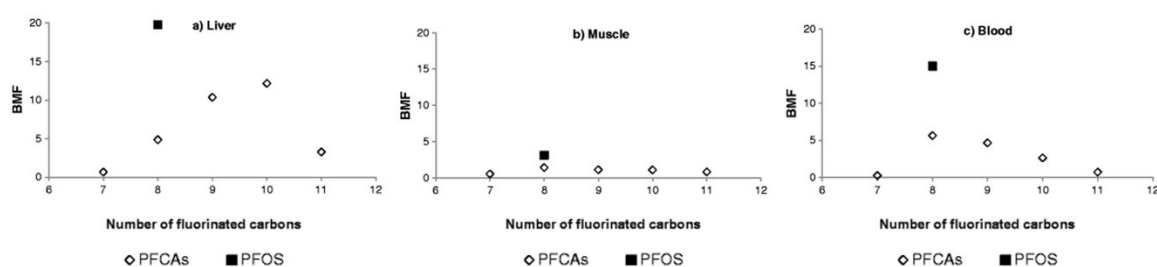


Figura 12 Fattori di biomagnificazione tessuto-specifici (BMF) nella bovina da latte rispettivamente nel fegato (a), nel muscolo (b) e nel sangue (c). (Vestergren, 2013)

La capacità di eliminazione di queste sostanze dall'organismo animale, specificatamente la quantità di tempo che è necessaria, al termine della somministrazione, per la rimozione dai tessuti muscolari, è anch'essa pesantemente influenzata dalla lunghezza della catena, con i composti con $C > 8$ che necessitano di tempi pari a due o tre volte maggiori rispetto ai più corti. Allo stesso modo, si è visto che l'emivita per i composti solforati è maggiore che per i loro omologhi carbossilici, come ad esempio PFOS e PFOA per cui sono necessari, nei bovini, rispettivamente dai 39 ai 106 giorni per il primo e dalle 19 ore per il secondo (Vestergren, 2013). Il motivo sembra essere da cercare nella bassa affinità che esiste tra il sistema del glomerulo renale e i composti solforati a catena medio-lunga ($C \geq 8$) che ne inibisce l'eliminazione rapida per questa via. Tali sostanze tendono invece ad essere eliminate attraverso altre vie (se disponibili) quali la concentrazione nel latte o nelle uova, che sono alimenti di largo consumo.

Nei suini, in particolare, i tempi di eliminazione medi dei PFAS dal siero sono particolarmente lunghi (dai 236 ai 630 giorni), specie se contrapposti a quelli degli avicoli (dai 3,5 ai 160 giorni).

Il contenuto nel tessuto muscolare di tutte le specie vertebrate segue però lo stesso schema di eliminazione e presenta concentrazioni che raggiungono un determinato plateau solo a seguito di una esposizione cronica e continua.

Se la fonte di contaminazione viene rimossa, infatti, l'organismo animale tende naturalmente a eliminare queste sostanze tramite il riassorbimento dai tessuti al sangue, la filtrazione nei reni e l'eliminazione attraverso le urine.

Quanto espresso finora è visibile tramite l'analisi del contenuto delle urine (Figura 13): a seguito della rimozione del contaminante si ha un rapido calo dei composti a maggior affinità con le proteine del siero che vengono filtrati prima (acido perfluorooottanoico PFOA e perfluorobutansolfonico PFBS) ed un calo più graduale di sostanze più affini al tessuto muscolare (acido perfluoroesansulfonico PFHxS).

È da notarsi una particolarità: nel grafico è visibile un lieve aumento al giorno 35 rispetto ai precedenti tre; esso dipende dall'inizio del riassorbimento nel siero delle sostanze presenti nei tessuti ed è indice dell'inizio del processo progressivo di "depurazione" degli stessi (Vestergren, 2013).

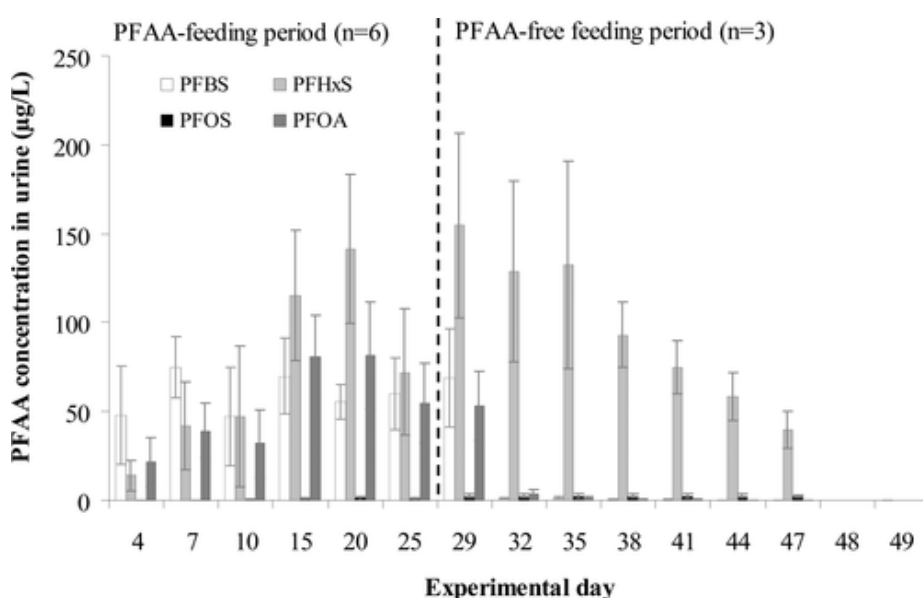


Figura 13 Concentrazioni urinarie (µg/L, media ± SD) di PFBS (barre bianche), PFHxS (barre grigio chiaro), PFOS (barre nere) e PFOA (barre grigio scuro) durante il periodo di alimentazione con PFAA con sei vacche e periodo di alimentazione PFAA-free con tre vacche (Vestergren, 2013)

6.3 Uova

L'uovo è un alimento consumabile direttamente o come ingrediente in numerosi piatti delle cucine di tutto il mondo.

Nell'uso corrente il termine "uovo" senza altre precisazioni indica quello di gallina.

L'uovo è costituito essenzialmente da guscio, tuorlo e albume, a cui si affiancano una serie di altre strutture, a cominciare dalla cuticola che riveste esternamente il guscio ed è la prima barriera di protezione contro la penetrazione di germi.

Al centro dell'albume, costituito prevalentemente di proteine e acqua, si trova il tuorlo circondato da una membrana vitellina, esso è tenuto in posizione centrale grazie ai legamenti proteici che si protraggono verso i poli dell'uovo intrecciandosi alle proteine dell'albume.

Il Regolamento CE n. 853/2004 del Parlamento Europeo definisce, al punto 7.3 dell'allegato 1, gli ovoprodotti come "prodotti trasformati risultanti dalla trasformazione di uova, o vari componenti o miscugli di uova o dall'ulteriore trasformazione di detti prodotti trasformati".

Può trattarsi dunque del solo tuorlo, del solo albume o miscugli di entrambi, provenienti da uova sgusciate che possono venire congelate, essiccate, cristallizzate, coagulate o trasformate in altri modi.

Le uova sono una componente non indifferente della dieta umana; infatti, si stima che nel 2020 il consumo di uova pro capite in Italia ed Europa sia stato superiore ai 14 kg e quindi possono essere un importante veicolo di contaminazione per diversi contaminanti organici persistenti, in generale, e per i PFAS in particolare (Gazzotti, 2021).

Biologicamente parlando, con la parola "uovo" si definisce il gamete femminile non fecondato e, infatti, la generazione della cellula uovo avviene all'interno del corpo della femmina. Questa precisazione va fatta in quanto la contaminazione delle uova di avicoli dipende totalmente dalla presenza o meno dei contaminanti nel corpo della madre.

Secondo (Wilson, 2021) l'assimilazione di sostanze perfluoroalchiliche negli avicoli inizia con una progressiva saturazione del fegato e del sangue dell'animale che, nel corso del tempo, comporta un aumento della presenza all'interno dell'uovo.

Nell'esperimento condotto nutrendo delle galline con acqua contenete PFAS a concentrazioni note e mangime non contaminato è stato possibile correlare la presenza

di sostanze perfluoroalchiliche direttamente al contenuto nelle uova prelevate ogni due giorni (Figura 14).

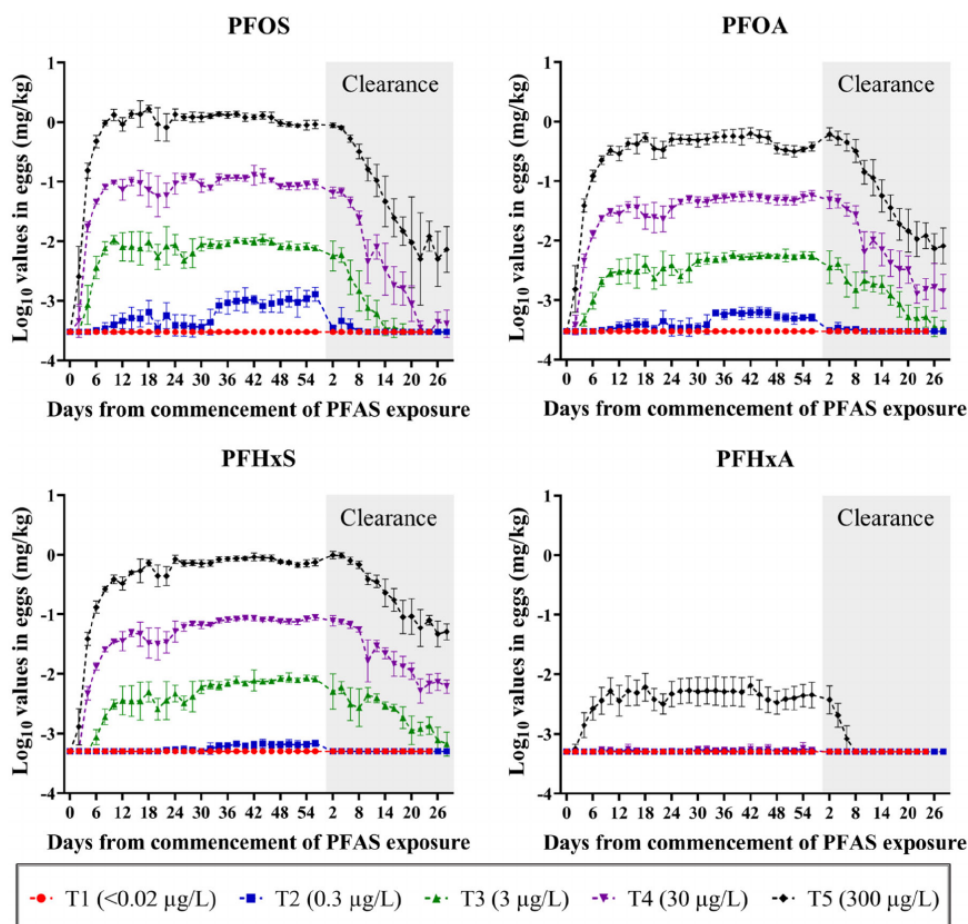


Figura 14 Concentrazioni logaritmiche di diversi perfluoroalchili nelle uova a seguito della somministrazione di acque contaminate alle galline (Wilson, 2021)

La ripartizione all'interno dell'uovo di tre delle quattro sostanze analizzate, ossia acido perfluorooctanoico (PFOA), acido perfluorooctansolfonico (PFOS) e acido perfluoroesansolfonico (PFHxS), è quasi totalmente tendente verso il tuorlo, al contrario di quanto si potrebbe pensare vista la normale affinità dei PFAS con le albumine del siero sanguigno, con una concentrazione del 100%. Solo l'acido perfluoroesanoico (PFHxA) tende a disciogliersi in minima parte, lo 0,3%, nell'albumine ma, come si può osservare dai grafici, la sua presenza è già ridotta di base eccetto nel caso in cui sia presente ad alte concentrazioni nell'acqua.

Nell'esperimento, alla somministrazione di acqua contaminata agli animali per 55 giorni è seguito un periodo di "pulizia" con acqua pura per 30 giorni in cui il corpo dell'animale ha progressivamente eliminato i PFAS ingeriti e ciò ha provocato una diminuzione del contenuto di PFAS nelle uova fino alla completa eliminazione.

Questi valori di presenza nelle acque sono stati selezionati da Wilson (Wilson, 2021) come valori limite, ma è sufficiente considerare i dati ARPAV (Agenzia Regionale per la Prevenzione e Protezione Ambientale del Veneto) sulla contaminazione delle acque per trovare diverse zone del Veneto in cui le concentrazioni di sostanze perfluoroalchiliche superano abbondantemente quelle teorizzate in questo esperimento. (ARPAV, 2021)

6.4 Latte e derivati

Si definisce latte il liquido secreto dalla femmina in lattazione dei mammiferi, con lo scopo di nutrire la propria progenie neonata prima dello svezzamento.

In termini legislativi il latte è normato dal Regolamento UE 1308/2013 secondo cui per “Latte” si definisce esclusivamente il prodotto della secrezione mammaria normale, ottenuto mediante una o più mungiture, senza alcuna aggiunta o sottrazione (UE, Regolamento (UE) 1308/2013, 2013)

È una sostanza composta da acqua, zuccheri, acidi grassi, proteine e sali, riuniti in una struttura eterogenea chimicamente assimilabile ad un'emulsione ma in realtà, per via della particolare composizione, contemporaneamente un'emulsione, un colloide ed una soluzione, in quanto i diversi componenti sono compresenti nel liquido (Curioni, 2019).

Rappresenta un alimento di largo consumo in molti paesi, con picchi di consumo pro-capite annuo di oltre 100 chilogrammi in Australia, Ucraina e Nuova Zelanda e di 65 chilogrammi pro-capite nei paesi dell'Unione Europea (CLAL, 2020).

Il consumo di formaggi tal quali si attesta su valori più bassi, intorno ai 15-17 kg pro capite nei paesi dell'Unione Europea, che sono in testa nella tabella dei consumi.

In quanto alimento contenente diverse proteine globulari, il latte costituisce un ottimo veicolo per il trasferimento di sostanze perfluoroalchiliche. Esso, infatti, è una delle principali vie di eliminazione di diverse tipologie di queste sostanze dall'organismo delle femmine in lattazione, in particolare per i composti perfluoroalchilici solfonici a lunga catena, primo fra tutti PFOS.

Prove effettuate da Van Asselt (Van Asselt, 2013) hanno dimostrato che, in presenza di una contaminazione da PFOS nella dieta, si ha un'immediata comparsa nel siero sanguigno e nel latte dell'animale. In questo studio sei bovine in lattazione sono state inizialmente sottoposte ad alimentazione con mangimi contenenti PFOS ottenuti a seguito di una

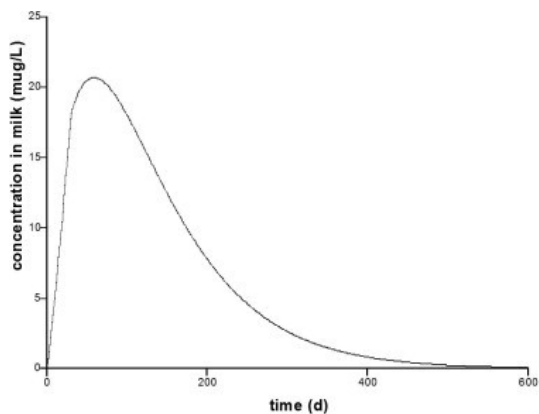


Figura 15 andamento temporale della concentrazione di PFOS nel latte per una vacca di 600 kg di peso vivo e produzione di latte di 25 L al giorno contaminata attraverso mangimi con 3000 µg di PFOS al giorno per 30 giorni dopo i quali la contaminazione viene interrotta (Van Asselt, 2013)

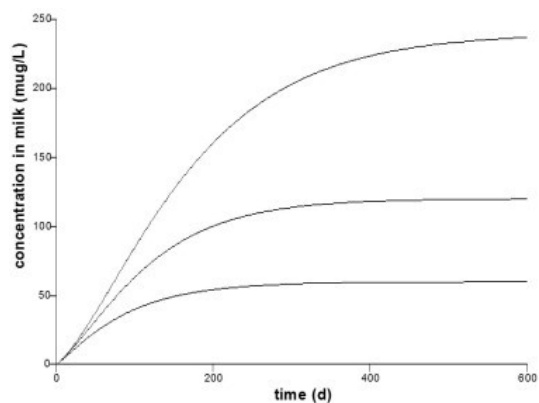


Figura 16 Concentrazione di PFOS nel latte per una vacca da latte di 600 kg di peso vivo, che allatta 12,5 L (linea superiore), 25 L (linea centrale) o 50 L (linea inferiore) al giorno, contaminata attraverso il mangime con 3000 µg di PFOS al giorno per un periodo di 600 giorni (Van Asselt, 2013)

contaminazione illegale dei terreni a seguito dell'uso di biosolidi non autorizzati avvenuta in bassa Sassonia.

Dopo 28 giorni, tre di queste sono state macellate e le altre tre hanno seguito una dieta priva di PFOS per 21 giorni e hanno subito la stessa sorte.

Studiando i dati ottenuti dalle carcasse e da latte ed urine raccolte durante il periodo di nutrizione, è stato possibile creare un modello farmacocinetico a base fisiologica (*physiologically based pharmacokinetic (PBPK) modeling*) che rispecchia l'effettivo decorso della contaminazione da PFOS nell'organismo delle femmine bovine in lattazione ipotizzando sia la contaminazione cronica che quella acuta. Secondo questo modello, ipotizzando una contaminazione del mangime di 3 mg per dose unidie, ossia somministrata in un'unica dose per l'intera giornata, nelle bovine da latte che se ne nutrissero si avrebbe un immediato aumento nel latte.

Inoltre, ipotizzando una contaminazione acuta in cui la nutrizione con PFOS finisse dopo 30 giorni (figura 15), comunque i livelli di PFOS nel latte aumenterebbero per almeno altrettanti giorni, fino a raggiungere un livello massimo dovuto al naturale processo di metabolizzazione del PFOS ingerito.

A seguito di questo periodo la concentrazione nel latte (µg/L) andrebbe progressivamente a calare, con un'emivita di circa 56 giorni.

Nel caso in cui la contaminazione fosse invece cronica, il modello farmacocinetico indica che la quantità di PFOS trasferita nel latte raggiungerebbe un livello massimo stabile (o *steady state*) in concentrazioni e tempi diversi a seconda della quantità di latte prodotta (figura 16), in quanto la quantità di PFOS eliminato è costante se esso permane nella dieta

e viene diluita in modo differente a seconda del latte prodotto, alterando la concentrazione finale in quest'ultimo.

Tale concentrazione nel latte è, in questo caso, voluta ed esagerata, ma la contaminazione non voluta risulta invece problematica.

In uno studio polacco operato nell'ambito dell'analisi sulla presenza di sostanze perfluoroalchiliche nei gruppi alimentari facenti parte del classico modello di nutrizione e componenti fondamentali della piramide alimentare, sono state analizzate diverse categorie di prodotti, tra latte e latticini, presenti sul mercato della Polonia (Sznajder-Katarzyńska, 2019). Per una valutazione il più possibile onnicomprensiva i prodotti selezionati sono stati: latte parzialmente scremato con un tenore di latte dell'1,5%, fiocchi di latte (o cottage cheese), yoghurt naturale, kefir, panna acida con il 12% di grasso, un formaggio tipo camembert e burro. L'analisi è stata eseguita tramite micro-cromatografia liquida ad alta performance abbinata ad un rilevatore in spettrometria di massa tandem, preceduta da preparazione dei campioni da analizzare con metodo QuEChERS (*quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe*) e micro-estrazione in fase solida.

I composti ricercati sono stati sette acidi perfluoroalchilici carbossilici (PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, e PFDA) e tre solfonici (PFBS, PFHxS, e PFOS).

La presenza dei PFCA è stata identificata in tutti i campioni, con la somma delle varie sostanze variabile tra gli 1,81 ng/g e i 7,27 ng/g e, tra di questi, PFOA è stato riscontrato in ogni campione in proporzioni variabili tra i 0,05 ng/g nel burro ed i 0,50 ng/g nel camembert. I composti PFSA sono stati riscontrati in misura minore tra i 0,09 ng/g ed i 1,00 ng/g, con la concentrazione di PFOS rilevabile solo nel latte tra i 0,02 ng/g ed i 0,47 ng/g.

Questi valori suggeriscono che il latte ed i suoi derivati rappresentino una fonte di esposizione abbastanza sensibile, specie se si considera che i prodotti considerati dallo studio provengono da comuni negozi a cui una larga fascia di consumatori ha accesso ed i consumi tipici di tali prodotti nell'alimentazione nordeuropea.

6.5 Miele

Il miele è una sostanza zuccherina prodotta dalle api del genere *Apis mellifera* a partire da nettare di fiori o melata.

Queste sostanze contenenti perlopiù glucosio, una volta raccolte ed ingerite dalle api operaie, subiscono l'effetto dell'enzima invertasi presente nel tratto digestivo dell'ape e vengono convertite in una miscela di glucosio e fruttosio oltre che essere disidratate.

Questa miscela viene rigurgitata e trasferita da ape ad ape in un processo, chiamato trofallassi, a più passaggi che termina nell'alveare quando il nettare passa da una percentuale di umidità del 90% a quella finale del 16/23% e viene sigillato in una celletta come riserva di cibo.

La bibliografia presente sulla contaminazione da PFAS nel miele è notevolmente limitata, non sono presenti studi fatti direttamente sulla sostanza in quanto tale, ma solo una valutazione generale dell'effetto che le sostanze perfluoroalchiliche hanno sulle api. In questo studio, diversi alveari sono stati studiati mettendo loro vicino delle soluzioni di zucchero in acqua al 55% (in sostituzione del nettare e abbinate a polline e integratori proteici) contenenti diverse concentrazioni di PFOS di 0,02 mg/L, 0,08 mg/L, 0,2 mg/L, 0,3 mg/L, 0,8 mg/L e 1,6 mg/L ed un controllo senza PFOS (Sonter, 2021). La presenza di PFOS nella soluzione, già alla minima concentrazione, ha portato ad un drastico calo nella produzione di uova e nella sopravvivenza delle larve, un incremento del movimento delle api e della loro aggressività, una ridotta produzione di miele e, alle concentrazioni più alte, la morte delle regine e di molte delle operaie in breve tempo. L'attività di produzione del miele è stata la più impattata: solo alla concentrazione più bassa di PFOS (escludendo il gruppo di controllo) è stato prodotto del miele, ed in questo è stata rilevata una concentrazione di PFOS pari a 0,033 mg/L, indicando che la maggior parte di questa sostanza, se presente nel nettare, viene assorbita dal corpo dell'insetto, alterandone completamente lo stato fisico.

8) Effetti sull'uomo

Il primo approccio con le sostanze perfluoroalchiliche in quanto inquinanti si è riscontrato nel 1968, quando esse sono state riscontrate nelle analisi del siero sanguigno della popolazione come fluoruri diversi dal normale fluoro che può essere presente nel siero sanguigno (Taves, 1968).

Il fluoro, infatti, è un elemento normalmente presente in natura e, come oligoelemento, in tessuti biologici quali tessuto osseo e smalto dentale, dove si lega alla matrice minerale per rafforzarla e renderla meno sensibile all'effetto degli acidi (Treccani, "Fluoro" in Dizionario di Medicina, 2010). Viene anche utilizzato in farmacologia per il suo effetto stabilizzante sulla struttura delle molecole e per la capacità di renderle resistenti alla degradazione biologica, allungarne l'emivita e rafforzarne l'effetto farmacologico.

Si stima infatti che poco meno del 20% delle molecole attualmente in commercio come farmaci contengano uno o più sostituenti fluorurati (Purser, 2008).

L'esposizione umana a questa tipologia di sostanze deriva dalla loro presenza nell'ambiente e dall'introito alimentare. Parlando di catena alimentare e livello trofico, si può tranquillamente affermare che l'*Homo sapiens* è al livello più alto della catena alimentare per diverse specie. Come suggerito da Umberto Veronesi, questa è una lama a doppio taglio perché maggiore è il livello trofico, maggiore diventa la selezione eseguita sulle sostanze perfluoroalchiliche più compatibili con l'organismo animale.

Il rapporto compilato dall'EFSA nel 2020 ha preso in considerazione gli studi valutati nell'opinione precedente (2018) e quelli ulteriormente condotti stabilendo un valore di dose settimanale ammissibile per la somma di PFOA, PFNA, PFHxS e PFOS fissata a 4,4 nanogrammi per chilo di peso vivo (ng/kg bw) (EFSA, 2020).

Questo valore non rappresenta un vero e proprio limite, ma è una soglia di sicurezza che si è ritenuto opportuno applicare per via delle evidenze scientifiche riscontrate.

Le sostanze perfluoroalchiliche sono risultate legate a diverse patologie metaboliche, e sono sospettate come aggravanti in molte altre, soprattutto a causa della loro emivita nell'organismo che può arrivare anche a sei anni (EEA, 2021).

Le patologie in cui si può definire l'elevata certezza di una correlazione diretta tra la presenza di sostanze perfluoroalchiliche e l'insorgenza della malattia sono:

- Danno epatico: la presenza di PFAS provoca sintomi di ingrossamento del fegato e di affaticamento degli epatociti.
- Interferenza endocrina (1): sostanze come PFOS e PFOA possiedono la capacità di legarsi ai recettori degli ormoni steroidei andando ad alterarne l'equilibrio nell'organismo, in particolare l'attività del testosterone presenta una riduzione che può portare a sintomi di ridotta fertilità (Tarapore, 2021).
- Interferenza endocrina (2): è stato dimostrato che la presenza di PFOS nel sangue è correlata positivamente ad un aumento della concentrazione degli ormoni tiroidei nel sangue e potenziale insorgenza di ipotiroidismo (Coperchini, 2021).
- Aumento dei livelli di colesterolo: in studi eseguiti in zone contaminate da PFOA nelle acque sono stati osservati aumenti sensibili nella colesterolemia totale e nel dosaggio di LDL, o lipoproteine a bassa densità, con conseguente aumento delle patologie vascolari (Canova, 2020).
- Effetto carcinogenico: In fegato, tiroide, reni e gonadi è stato rilevato che l'esposizione a sostanze perfluoroalchiliche può provocare l'insorgenza di patologie oncologiche e i PFAS rispondono a diversi termini della classificazione delle Caratteristiche Chiave delle Sostanze Carcinogene (*Key Characteristics of Carcinogens*) elaborata dall' International Agency for Research on Cancer (Temkin, 2020).
- Effetti in gravidanza: in concomitanza con la presenza di PFAS nel siero sanguigno delle madri, sono stati rilevati problemi di fertilità, riduzione del peso dei nati, ritardi nello sviluppo del sistema immunitario e squilibri ormonali lievi sia nei bambini che nelle madri, specie considerato che la via placentare e della lattazione sono le principali vie di eliminazione rilevate (EEA, 2021).

— Elevata certezza
 ---- Minore certezza

Effetti sullo sviluppo del feto

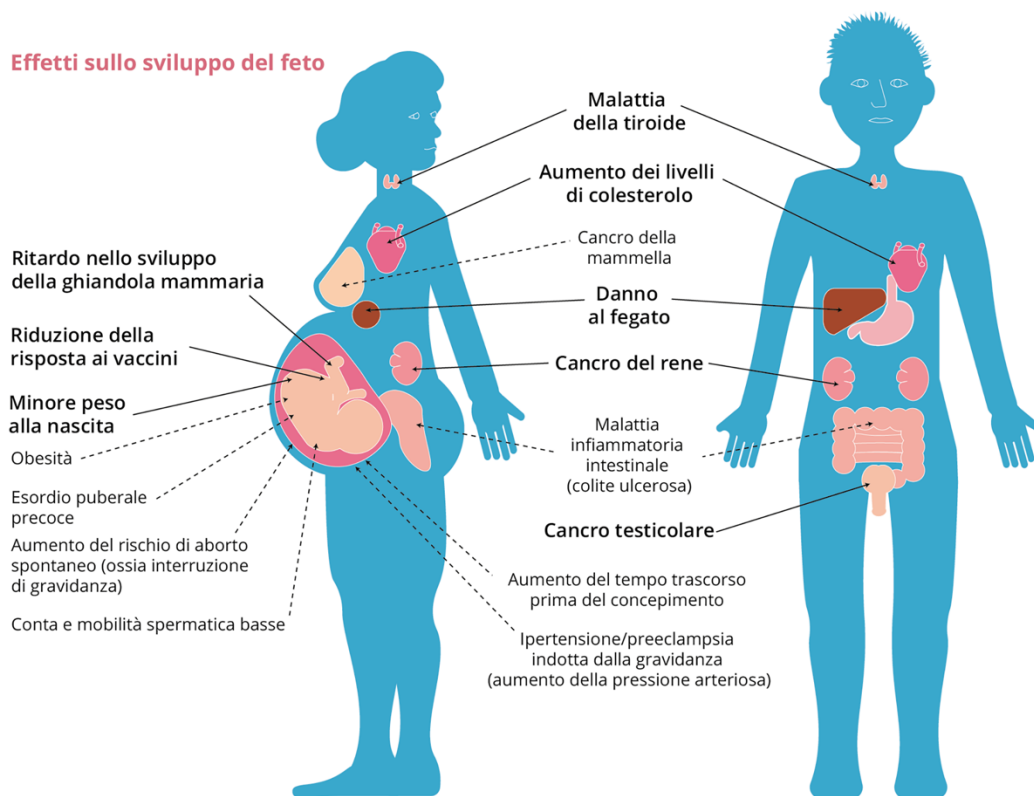


Figura 17 Effetti sulla salute della presenza di PFAS (Fonte (EEA, 2021))

Esistono sospetti di correlazione con altre patologie, come ad esempio disturbi neurologici e metabolici legati agli effetti secondari dello sbilanciamento ormonale, ma non si hanno ancora dati certi in proposito.

In uno studio condotto da Pérez nel 2013 su 99 campioni di tessuto prelevati dalle salme di venti soggetti, provenienti dallo stato della Catalogna in Spagna, sono stati rilevati accumuli significativi di sostanze perfluoroalchiliche in proporzioni diverse a seconda del tessuto considerato (Pérez, 2013). Il dato interessante è che i campioni di tessuto presi in considerazione erano di fegato, ossa, polmoni, reni e cervello. In particolare, in quest'ultimo è stata misurata una concentrazione significativa di PFHxA, PFNA e PFDA, suggerendo che anche il cervello potrebbe essere sede di accumulo con risvolti imprevisti dal punto di vista della neurotossicità. Queste sostanze sembrano infatti in grado di interagire la barriera ematoencefalica, soprattutto se a lunga catena, ed avere affinità per proteine legate all'equilibrio del calcio e alla gestione di neurotrasmettitori.

Esperimenti in vivo su animali mostrano degli squilibri, ma sugli esseri umani non sono presenti riscontri certi, sia in funzione della complessità del tessuto, sia per i problemi etico-sociali che caratterizzano gli studi su esseri umani (Cao, 2021).

9) Caso studio: la contaminazione di Trissino

La contaminazione da PFAS avvenuta tra le province di Vicenza e Verona è stata definita dagli ispettori ONU come «Il più grande inquinamento PFAS d'Europa per importanza ed estensione, inaspettata, di una cinquantina chilometri. Probabilmente il più grande anche del mondo se escludiamo la Cina.» (Polesello, 2021)

Volendo collocare i fatti nel tempo e nello spazio:

- Nel 1965 a Trissino, un comune dell'alto vicentino, iniziò l'attività di un centro ricerche e stabilimento produttivo RiMar, poi diventato Miteni, per la produzione di diverse sostanze, tra cui composti fluorurati, utilizzati per l'impermeabilizzazione dei tessuti.
- Nel 1977 l'azienda venne accusata una prima volta di scarico di sostanze inquinanti che potevano aver compromesso la potabilità dell'acqua, ancora non si parlava di PFAS.
- Nel 1985, la Regione Veneto approvò la costruzione di un collettore di recupero dei reflui dal depuratore di Trissino e di altri quattro comuni che convogliasse i reflui stessi al fiume Fratta.
- In separati tempo e sede, nei primi anni 2000 in West Virginia, vennero avviate la prima denuncia e la prima *Class Action* contro un'azienda (la Du Pont) per inquinamento ambientale da sostanze perfluoroalchiliche con effetti nocivi sulla salute (Frisbee, 2009).

L'accordo di risarcimento tra le parti, ottenuto nel 2002, prevede l'avvio di uno studio sulla popolazione e sul territorio (*C8 Health Project*) finalizzato a valutare il grado di contaminazione e gli effetti sulla salute.

- Nel 2011, a seguito dei primi risultati rivelati in questo studio dai ricercatori statunitensi, in Italia viene stipulata la convenzione tra ministero dell'Ambiente e Istituto di Ricerca sulle Acque del CNR, ed inizia lo studio biennale di valutazione

del rischio ambientale e sanitario associato alla contaminazione da PFAS nel Bacino del Po e nei principali bacini fluviali italiani (MATTM & CNR-IRSA, 2011).

- Nel 2013 si hanno i risultati dello studio e si dichiara che “nel bacino di Agno-Fratta Gorzone vi sono concentrazioni crescenti da nord a sud, che raggiungono valori di PFOA superiori a 1000 ng/L e di PFAS totale superiori a 2000 ng/L. [...] si evidenzia un possibile rischio per le popolazioni che bevono queste acque, prelevate dalla falda” (MATTM & CNR-IRSA, 2013).
- In risposta ai risultati, la Regione Veneto, l'ARPAV, le AULSS (Aziende Unità Locali Socio-Sanitarie) 8 Berica e 9 Scaligera hanno iniziato diversi progetti di risanamento ambientale, tramite applicazione di filtri ai carboni attivi nell'impianto di distribuzione delle acque potabili, e screening della popolazione.
- Nel 2016 viene approvato il piano di monitoraggio della salute della popolazione interessata dall'inquinamento e divide il territorio in zona rossa, arancione, gialle e verde (DGR n. 2133/2016 integrato con DGR n. 691/2018).
- Dal 2016 al 2019 il Dipartimento di Sicurezza Alimentare, Nutrizione e Sanità Pubblica Veterinaria (DSANV) dell'Istituto Superiore di Sanità ha svolto su richiesta della Regione del Veneto uno studio di monitoraggio nella zona a maggiore impatto di contaminazione (zona rossa) (ISS Istituto Superiore di Sanità, 2019).

8. Zona rossa, consumo acqua di rete, post-intervento; consumo di alimenti locali
9. Zona rossa, consumo acqua di pozzo; consumo di alimenti locali

L'intervento a cui si fa riferimento è l'installazione dei filtri (filtri a carbone attivo granulare, GAC) sulla rete acquedottistica (anni 2013-2017).

La popolazione è stata inoltre suddivisa in base all'età:

1. Bambini di età compresa nell'intervallo 3 - 10 anni;
2. Adolescenti di età compresa nell'intervallo 10 - 18 anni;
3. Adulti di età compresa nell'intervallo 18 - 65 anni;
4. Anziani di età compresa nell'intervallo 65 - 75 anni;
5. Molto anziani di età ≥ 75 anni.

In tutte le categorie è stato valutato il consumo di alimenti, ma negli scenari 1-5 essi non erano provenienti dalla zona rossa, ma alimenti della grande distribuzione con valori di PFAS minimi come tabulati nell'opinione EFSA (EFSA, 2018).

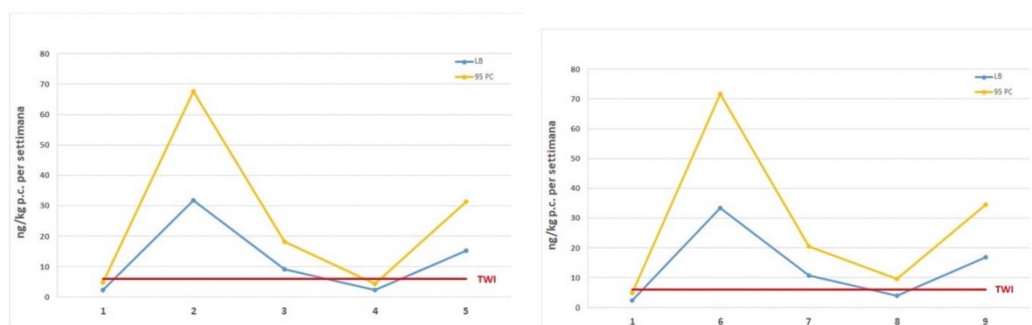


Figura 18 Esposizione media (tratto azzurro) e al 95° percentile (tratto giallo) a PFOA della popolazione adulta residente nella zona A negli scenari espositivi basati sul solo consumo d'acqua (#2-5) e sul consumo di acqua e di alimenti locali (#6-9) in relazione al gruppo di controllo sulle medie europee (#1).

Nello scenario 1 (Figura 18) la principale fonte di esposizione al PFOA per i bambini e, in misura minore, per gli adolescenti è il latte vaccino, seguito dall'acqua e dalle uova e prodotti a base di uova.

Negli scenari 2, 3 e 5 l'acqua diventa la principale fonte di esposizione al PFOA (69-87% dell'esposizione alimentare globale).

In adulti e anziani, l'acqua è la principale fonte di esposizione nello scenario 1, seguita da latte, uova e prodotti a base di uova e pesce.

Negli scenari 2, 3 e 5 il contributo dell'acqua all'esposizione al PFOA diviene ancora più preponderante (76-95% dell'esposizione alimentare globale).

Negli scenari che contemplano il consumo di prodotti alimentari di produzione locale, le uova e i prodotti a base di uova divengono una fonte di contaminazione importante in termini percentuali, che diventa preponderante nello scenario 8 (42-48% del totale, secondo la fascia d'età) in cui, rispetto agli scenari 6, 7 e 9, l'acqua torna a contribuire all'esposizione complessiva in termini analoghi a quelli dello scenario 1.

Un altro alimento che fornisce un contributo percentuale rilevante all'esposizione nello scenario 8 è la carne bovina (fino al 17% negli adolescenti).

Volendo sintetizzare: l'intervento di applicazione dei filtri ha, dopo un cinquantennio, molto ridotto la quantità di sostanze perfluoroalchiliche presenti nelle acque di acquedotto della zona rossa, riportandole a livelli simili a quelli di altre zone del Veneto, ma questo non implica che la contaminazione sia stata del tutto eliminata.

Il contenuto nelle acque di pozzo (scenari 5 e 9 nel grafico) rimane comunque elevato e può comportare il pericolo di accumulo nelle famiglie che consumano quell'acqua e, soprattutto, nelle piante e negli animali delle aziende agricole e zootecniche della zona.

Si può infatti vedere confrontando i grafici negli scenari 4 e 8 che l'introduzione di alimenti provenienti dalla zona rossa aumenta l'introito di PFOA in maniera sensibile in tutti i soggetti.

10) Riflessioni e possibilità di risanamento

Con quanto esposto in questo elaborato ci si confronta ancora una volta su una realtà dei tempi moderni, ma comune a molte epoche, che lega il bisogno di dare risposte alimentari ad una popolazione sempre crescente e la necessità di conciliare economicità di produzione, conservabilità e trasporto con il benessere dell'ambiente e della popolazione. Pensiamo, nel settore agricolo, alle diverse organizzazioni del lavoro sviluppatesi nel corso della storia a partire dal primo millennio con il passaggio dall'organizzazione del lavoro per famiglia a quello per comunità, alla rotazione delle colture introdotta nel medioevo, fino ad arrivare alle innovazioni negli strumenti agricoli ed all'uso di sostanze per rendere i campi più fertili, da quelle naturali a quelle chimiche.

Invariabilmente il tempo, la pratica, l'esperienza e le nuove conoscenze hanno messo in discussione ciò che si era fatto; è un problema che è sempre esistito e che ovviamente segue la complessità di quanto l'Uomo è in grado di creare.

Le conoscenze nel campo della chimica, della fisica e della medicina, singolarmente ed in sinergia, hanno accentuato ed esasperato questo problema e il confronto tra salubrità per le persone e salubrità per le tasche dei produttori.

La problematica della contaminazione da sostanze perfluoroalchiliche presenti negli alimenti, acqua compresa, non è solo una questione di pura e semplice sensibilità ecologica, ma ha un impatto fondamentale sulla salute delle persone.

Il problema della contaminazione delle acque meteoriche e dei bacini idrici ha trasformato un possibile aspetto di inquinamento localizzato in una difficoltà su scala globale (Polesello, 2021).

La progressiva presa di coscienza delle conseguenze della diffusione dei PFAS resistenti alla degradazione ambientale ha portato le autorità a cercare dei sistemi di controllo per arginare il problema ma è un dato di fatto che in quasi ogni angolo del pianeta vi sia la presenza di questo tipo di inquinanti (Keegan, 2016).

Il filtraggio delle acque attualmente in uso nelle zone che si trovano in situazioni di criticità prevede l'utilizzo di filtri a carboni attivi che tuttavia non sono facilmente rigenerabili se non con trattamenti ad alto costo (trattamento con solvente a 100°C o trattamento termico a 800°C) che li rende poco appetibili sul mercato (OECD, 2018).

Essendo l'acqua il principale veicolo di contaminazione, ciò che sarebbe auspicabile sarebbe la sostituzione dei PFAS con prodotti maggiormente degradabili in ambiente acquoso.

Questo permetterebbe, nel giro di qualche decade, di ottenerne la progressiva riduzione nell'ambiente, ciò però sarà possibile solo se la fonte si ridurrà in maniera considerevole. L'Unione Europea e gli USA hanno già iniziato l'iter normativo per andare a ridurre produzione e consumo di PFAS (ECHA, 2020).

La riduzione nelle acque avrebbe la diretta conseguenza di ridurre la quantità nel suolo e la quantità disponibile per le radici delle piante.

Nelle produzioni vegetali va considerato il tipo di prodotto interessato, ma l'utilizzo di biosolidi e fanghi di recupero che non contengano dosi rilevanti di sostanze perfluoroalchiliche porterebbe ad una considerevole riduzione della quantità nella porzione di interesse alimentare, se non nell'intera pianta.

Questa riduzione avrebbe un notevole impatto, abbinata con acqua a ridotto contenuto di PFAS, sull'alimentazione degli animali, con una riduzione del BMF ed un conseguente miglioramento del prodotto animale.

In via provvisoria, in attesa di un più radicale intervento a monte, per gli animali da allevamento sarebbe consigliabile un tempo di "depurazione" pre-macellazione in cui venisse considerato l'introito tramite le acque: supponendo un abbeveraggio con acqua controllata per un periodo si andrebbe ad eliminare una notevole porzione dei contaminanti nella carne.

Tutti questi interventi avranno un unico scopo, riportare la salubrità degli alimenti ad un livello tale da renderli sicuri per il consumo.

11) Conclusioni

I PFAS sono sostanze anfifiliche tendenzialmente idrosolubili presenti nell'ambiente a seguito delle attività umane, con lunga emivita naturale ed effetti biologici rilevanti sugli organismi superiori.

Attraverso la diffusione atmosferica ed il dilavamento causato dalle acque meteoriche si sono diffusi globalmente sulla superficie del pianeta concentrandosi in particolare nei bacini idrici e negli oceani che fungono da *reservoir* principale.

La presenza nelle precipitazioni e nelle acque utilizzate per l'irrigazione ne ha provocato la concentrazione nei terreni in cui possono venire adsorbite con il risultante accumulo e possibilità di interagire con le piante.

Possono essere assimilati dal sistema radicale della maggior parte delle specie vegetali e si distribuiscono in base all'affinità con i tessuti della pianta e alle caratteristiche strutturali dei tessuti vegetali. Maggiore è la complessità strutturale della pianta, minore è la capacità diffusiva delle sostanze perfluoroalchiliche al suo interno. I PFAS presentano notevole affinità con i tessuti vegetativi ad elevata attività metabolica ed una scarsa tendenza ad accumularsi nelle strutture di riserva quali gli accumuli di amido.

Negli animali la via primaria di contaminazione da sostanze perfluoroalchiliche è quella alimentare: l'ingestione di alimenti inquinati, tra cui l'acqua, provoca una concentrazione all'interno di tessuti e fluidi corporei sulla base del contenuto in proteine.

Nei vertebrati a sistema circolatorio chiuso i PFAS tendono ad accumularsi nel fegato e nelle proteine del siero sanguigno con una minore affinità per i tessuti muscolari. In molluschi e crostacei la contaminazione è più diffusa perché gli organi sono immersi in una matrice di emolinfa senza alcuna barriera o filtro intermedio. Questo è particolarmente evidente nei crostacei bentonici che ingeriscono i sedimenti come strategia biologica per assorbirne la sostanza organica.

Salendo nel livello trofico si assiste ad una progressiva selezione dei PFAS con affinità per i tessuti animali in quanto le sostanze presenti nei muscoli sono quelle con maggiore tendenza ad accumularsi e a non essere eliminate.

Il progressivo turnover delle matrici biologiche comporta che le sostanze accumulate, se la contaminazione cessa, hanno la tendenza ad essere progressivamente eliminate attraverso le urine e, ove possibile, il latte.

Nell'uomo i PFAS sono stati associati a diverse patologie quali affaticamento epatico, squilibri endocrini e aumento dei livelli di colesterolo e LDL. Questi effetti sono particolarmente evidenti nelle zone maggiormente soggette a contaminazione quali i territori ad elevata antropizzazione e industrializzazione o quelle in cui vi sia stata una massiccia contaminazione prolungata nel tempo.

Il processo di risanamento delle acque comporta costi elevati e risorse non facilmente rinnovabili ed il risanamento dei terreni non è ancora possibile.

Guardando al passato ci si può forse sentire sconfitti, ma possiamo anche ritrovarvi la speranza per il futuro e la fiducia che la scienza ci permetterà di riparare agli errori commessi (e di farne molti altri, ma questo non si può sapere).

Volendo citare Marco Trabucchi: "Vale la pena di salpare verso la stella più lontana senza farci scoraggiare dalla notte che ci avvolge".

12) Bibliografia

- Alesio, J. (2022). Critical new insights into the binding of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) to albumin protein. *Chemosphere*, 287 part 1.
- ARPAV. (2021). *Concentrazione di sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) nelle acque prelevate da ARPAV*. Tratto il giorno Novembre 2021 da [arpa.veneto.it](https://www.arpa.veneto.it/dati-ambientali/open-data/file-e-allegati/pfas/PFAS_in_acque_2021-09-15.ods): https://www.arpa.veneto.it/dati-ambientali/open-data/file-e-allegati/pfas/PFAS_in_acque_2021-09-15.ods
- Barhoumi, B. (2022). Survey of legacy and emerging per- and polyfluorinated alkyl substances in Mediterranean seafood from a North African ecosystem. *Environmental Pollution*, 292 part B.
- Blaine, A. (2014). Perfluoroalkyl Acid Distribution in Various Plant Compartments of Edible Crops Grown in Biosolids-Amended soils. *Environmental Science and Technology*, 7858-7865.
- Buck, R. (2011). Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: Terminology, classification, and origins. *Integrated Environmental assessment and management*, 513-541.
- Canova, C. (2020). Associations between perfluoroalkyl substances and lipid profile in a highly exposed young adult population in the Veneto Region. *Environment International*, 145, 106-117.
- Cao, Y. (2021). Absorption, distribution, and toxicity of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the brain: a review. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 23, 1623-1640.
- Carlsson, P. (2016). Perfluoroalkylated substances (PFASs) and legacy persistent organic pollutants (POPs) in halibut and shrimp from coastal areas in the far north of Norway: Small survey of important dietary foodstuffs for coastal communities. *Marine Pollution Bulletin*, 105(1), 81-87.
- Chen, s. (2016). Perfluorinated compounds in soil, surface water, and groundwater from rural areas in eastern China. *Environmental pollution*, 124-131.
- CLAL. (2020). *Consumi pro capite latte*. Tratto il giorno Novembre 2021 da [www.clal.it](https://www.clal.it/?section=tabs_consumi_procapite): https://www.clal.it/?section=tabs_consumi_procapite
- Coperchini, F. (2021). Thyroid Disrupting Effects of Old and New Generation PFAS. *Frontiers in Endocrinology*(11).
- Curioni, A. (2019). *Appunti di Qualità Chimica e Fisica degli Alimenti*. Padova.
- Da Dalt, L. (2014). Disidratazione e Idratazione. *Appunti del Corso Integrato di Pediatria Generale e Specialistica A.A. 2014-2015*.
- Death, C. (2021). Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in livestock and game species: A review. *Science of The Total Environment Volume 774*, 20 June 2021, 144795, 774.
- ECHA. (2020). *Sostanze Perfluoroalchiliche*. Tratto il giorno Dicembre 2021 da European Chemical Agency: <https://echa.europa.eu/it/hot-topics/perfluoroalkyl-chemicals-pfas>

- EEA. (2021). *European Environment Agency*. Tratto il giorno Novembre 2021 da <https://www.eea.europa.eu/it/segnali/segnali-2020/infografica/effetti-delle-pfas-sulla-salute-umana/view>
- EFSA. (2018). *Risk to human health related to the presence of perfluorooctane sulfonic acid and perfluorooctanoic acid in food*. Opinione Scientifica, European Food Safety Authority.
- EFSA. (2020). *Risk to human health related to the presence of perfluoroalkyl substances in food*. Opinione Scientifica, European Food Safety Authority .
- Forsthuber, M. (2020). Albumin is the major carrier protein for PFOS, PFOA, PFHxS, PFNA and PFDA in human plasma. *Environment International*, 139.
- Frisbee, S. (2009). The C8 Health Project: Design, Methods, and Participants . *Environmental Health Perspectives*, 117(12), 1799-A560.
- Gazzotti, T. (2021, novembre 15). Perfluoroalkyl contaminants in eggs from backyard chickens reared in Italy. *Food Chemistry*, 362.
- Gui Pan, C. (2021, febbraio). Legacy and alternative per- and polyfluoroalkyl substances in a subtropical marine food web from the Beibu Gulf, South China: Fate, trophic transfer and health risk assessment. *Journal of Hazardous Materials* , 403.
- Herth, G. (2015). Polyacrylamides and Poly(Acrylic Acids). In G. Herth, G. Schornick, & F. L. Buchholz, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 7th edition*.
- ISS Istituto Superiore di Sanità. (2019). *Valutazione del rischio*. Tratto il giorno Novembre 2021 da iss.it: https://www.iss.it/inte-valutazione-e-riduzione-del-rischio/-/asset_publisher/G9JwlxwsaUr4/content/valutazione-e-riduzione-del-rischio-1
- Keegan, R. (2016). A North American and global survey of perfluoroalkyl substances in surface soils: Distribution patterns and mode of occurrence. *Chemosphere*, 333-341.
- Kim, H. (2019). Field-scale evaluation of the uptake of Perfluoroalkyl substances from soil by rice in paddy fields in South Korea. *Science of The Total Environment*, 671, 714-721.
- Kissa, E. (2001). *Fluorinated surfactants and repellents*. New York: Marcel Dekker.
- Lechner, M. (2011). Carryover of Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) from Soil to Plant and Distribution to the Different Plant Compartments Studied in Cultures of Carrots, Potatoes, and Cucumber. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 11011-11018.
- Liu, Z. (2019). Multiple crop bioaccumulation and human exposure of perfluoroalkyl substances around a mega fluorochemical industrial park, China: Implication for planting optimization and food safety. *Environment International*, 127, 671-684.
- Lupton, S. (2014). Distribution and Excretion of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) in Beef Cattle (*Bos taurus*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62(5), 1167-1173.
- Müller, C. E. (2011). Biomagnification of perfluorinated compounds in a remote terrestrial food chain: lichen–caribou–wolf. *Environmental science & technology*, 45(20), 8665-8673.
- Martin, J. (2009). Bioconcentration and tissue distribution of perfluorinated acids in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environmental Toxicology*, 22(1), 196-204.

- MATTM, M. d., & CNR-IRSA, I. d. (2011). *Realizzazione di uno studio di valutazione del Rischio Ambientale e Sanitario associato alla contaminazione da sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) nel Bacino del Po e nei principali bacini fluviali italiani*. Tratto il giorno Dicembre 2021 da Ministero della Transizione Ecologica :
https://www.mite.gov.it/sites/default/files/archivio/allegati/reach/progetto_PFAS_sintesi.pdf
- MATTM, M. d., & CNR-IRSA, I. d. (2013). *Realizzazione di uno studio di valutazione del Rischio Ambientale e Sanitario associato alla contaminazione da sostanze perfluoro-alchiliche (PFAS) nel Bacino del Po e nei principali bacini fluviali italiani Relazione finale*. Tratto il giorno Dicembre 2021 da Ministero delle Transizione Ecologica:
https://www.mite.gov.it/sites/default/files/archivio/allegati/reach/progettoPFAS_ottobre2013.pdf
- McDonough, A. (2021). Fate and budget of poly- and perfluoroalkyl substances in three common garden plants after experimental additions with contaminated river water. *Environmental Pollution*, 285.
- Melake, B. A. (2022). Distribution of perfluoroalkyl substances (PFASs) in water, sediment, and fish tissue, and the potential human health risks due to fish consumption in Lake Hawassa, Ethiopia. *Environmental Research*, 204.
- Ng, C. (2014). Bioaccumulation of Perfluorinated Alkyl Acids: Observations and Models. *Environmental Science and Technology*, 48(8), 4637-4648.
- OECD. (2018). *Toward a new comprehensive global database of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs)*. Organisation for Economic Co-operation and Development.
- Pallardy, S. (2008). *Physiology of Woody Plants (Third Edition)*. Academic Press.
- Pérez, F. (2013). Accumulation of perfluoroalkyl substances in human tissues. *Environment International*, 59, 354-362.
- Polesello, S. (2021, Novembre 26). *Corriere del Veneto*. Tratto il giorno Dicembre 2021 da Corriere della Sera:
https://corrieredelveneto.corriere.it/vicenza/cronaca/21_novembre_26/pfas-piu-grande-inquinamento-acqueo-d-europa-145ffaa0-4ec8-11ec-bd94-74aa3a27be08.shtml
- Purser, S. (2008). Fluorine in medicinal chemistry. *Chemical Society Reviews*(2), 320-330.
- Sbarbati, A. (2010). Basi di Anatomia. *Appunti di Anatomia Umana, UniVR*.
- slidetodoc. (s.d.). *Lecture 20 Anatomy Animal Kingdom Comparative Anatomy*. Tratto il giorno gennaio 2022 da slidetodoc.com: <https://slidetodoc.com/lecture-20-anatomy-animal-kingdom-comparative-anatomy-what/>
- Sonter, C. (2021). Biological and behavioral responses of European honey bee (*Apis mellifera*) colonies to perfluorooctane sulfonate exposure. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 17(4), 673-683.
- Sthal, T. (2009). Carryover of Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) from Soil to Plants. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 57, 289–298.

- Sunderland, E. (2019). A review of the pathways of human exposure to poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) and present understanding of health effects. *J Expo Sci Environ Epidemiol* (29), 131-147.
- Sznajder-Katarzyńska, K. (2019). The perfluoroalkyl substance (PFAS) contamination level in milk and milk products in Poland. *International Dairy Journal*, 96, 73-84.
- Tarapore, P. (2021). Perfluoroalkyl Chemicals and Male Reproductive Health: Do PFOA and PFOS Increase Risk for Male Infertility? *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18(7).
- Taves, D. R. (1968). Evidence that there are Two Forms of Fluoride in Human Serum . *Nature*(217), 1050-1051.
- Temkin, A. (2020). Application of the Key Characteristics of Carcinogens to Per and Polyfluoroalkyl Substances. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(5).
- Teunen, L. (2021). PFAS accumulation in indigenous and translocated aquatic organisms from Belgium, with translation to human and ecological health risk. *Environmental Sciences Europe*(33).
- Treccani. (2010). "Fluoro" in *Dizionario di Medicina*. Tratto il giorno Novembre 2021 da Enciclopedia Treccani online:
https://www.treccani.it/enciclopedia/fluoro_%28Dizionario-di-Medicina%29/
- Treccani. (2021). *Animale*. Tratto il giorno 2021 da Enciclopedia Treccani:
<https://www.treccani.it/enciclopedia/animale>
- UE. (2013). *Regolamento (UE) 1308/2013*. Tratto il giorno Novembre 2021 da Eur-lex:
<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/it/TXT/?uri=CELEX%3A32013R1308>
- UE. (2013). *Regolamento (UE) n. 1379/2013*. Tratto da Gazzetta ufficiale dell'Unione Europea:
<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/IT/TXT/HTML/?uri=CELEX:32013R1379&from=IT#d1e32-16-1>
- Van Asselt, E. (2013). Transfer of perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) from contaminated feed to dairy milk. *Food Chemistry*, 141(2), 1489-1495.
- Veronesi, U. (2011, Maggio 30). *Se mangi bene diventi più intelligente*. Tratto da Fondazione Umberto Veronesi: <https://www.fondazioneveronesi.it/magazine/i-blog-della-fondazione/umberto-veronesi/se-mangi-bene-diventi-piu-intelligente>
- Vestergren, R. (2013). Bioaccumulation of perfluoroalkyl acids in dairy cows in a naturally contaminated environment. *Environmental Science and Pollution Research*(20), 7959-7969.
- Wang, W. (2020). Uptake and accumulation of per- and polyfluoroalkyl substances in plants. *Chemosphere*, 261.
- Weiping, m. (2021). Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in the soil–plant system: Sorption, root uptake, and translocation. *Environment International*, 106-642.

- Wen, B. (2016). The roles of protein and lipid in the accumulation and distribution of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in plants grown in biosolids-amended soils. *Environmental Pollution*, 216, 682-688.
- Willman, A. (1962). "Distaval" (Thalidomide) and Foetal Abnormalities. *British Medical Journal*, 5276(1), 477.
- Wilson, T. (2021). Evaluation of Residues in Hen Eggs After Exposure of Laying Hens to Water Containing Per- and Poly-fluoroalkyl Substances. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 40(3), 735–743.
- Zhang, A. (2019). Occurrence and health risk of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in seafood from Yellow Sea, China. *Science of The Total Environment*, 665, 1026-1034.
- Zhang, L. (2019). Uptake mechanisms of perfluoroalkyl acids with different carbon chain lengths (C2-C8) by wheat (*Triticum aestivum* L.). *Science of The Total Environment*, 654, 19-27.

13) Ringraziamenti