



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

AGRONOMIA ANIMALI ALIMENTI RISORSE NATURALI E AMBIENTE
- DAFNAE

Corso di laurea in Scienze e tecnologie agrarie

*Assorbimento e accumulo di sostanze poli- e perfluoroalchuliche in
piante agrarie: possibili meccanismi e implicazioni per la sicurezza
alimentare*

Relatore: Ch.mo. Prof. *Giancarlo Renella*

Laureando:

Francesco Buizza

Matricola n°: 2008702

ANNO ACCADEMICO: 2022-2023

INDICE

INDICE.....	p.3
RIASSUNTO e ABSTRACT.....	p.4
1) INTRODUZIONE.....	p.5
1. Classificazione	
2. Caratteristiche catena fluoroalchilica	
3. Proprietà fisiche e chimiche	
4. Metodi produzione	
5. Caso del Veneto	
2) IMPLICAZIONI SULLA SICUREZZA ALIMENTARE.....	p.13
1. Effetti sulla salute umana	
2. Analisi del rischio ambientale	
3. Analisi del rischio sanitario e ambientale in aree agricole	
4. Raccomandazione 2022/1431 e Regolamento 2022/2388	
5. Normativa agraria e ambientale rilevante per le PFAS	
3) ASSORBIMENTO NEI VEGETALI.....	p.23
1. Meccanismi di assorbimento	
2. Sostanza organica nel suolo	
3. Caratteristiche del suolo	
4. Influenza delle caratteristiche della catena	
5. Terreni ammendati con fanghi di depurazione	
4) GESTIONE SUOLI CONTAMINATI.....	p.31
1. Mobilità delle PFAS nel suolo	
2. Tecnologie di bonifica	
5) CONCLUSIONI.....	p.37
6) Bibliografia e sitografia.....	p.39

RIASSUNTO:

Le sostanze poli- perfluoroalchiliche, collettivamente denominate PFAS, sono molecole contenenti catene ricche di fluoro che conferiscono loro proprietà fisico-chimiche-tecnologiche particolari. Questo le ha rese ampiamente utilizzate, ma ciò ha portato a importanti fenomeni di contaminazione in tutto il mondo. Le piante possono assorbire le PFAS dal suolo attraverso l'acqua, favorendo l'ingresso questi inquinanti nella catena alimentare, con gravi rischi per la salute umana. Attualmente vi sono delle normative che regolano la produzione e indicano valori limite provvisori di PFAS nelle acque, nei terreni e negli alimenti. L'Europa aggiorna costantemente la normativa e per il futuro ci sono proposte per limitare ulteriormente la produzione e l'utilizzo di queste sostanze in modo da abbassare il rischio per uomo e ambiente. Mentre soluzioni efficaci sono oggi implementate per depurare le acque potabili dalle PFAS, nessuna delle tecnologie è ancora sostenibile per le acque irrigue e per la bonifica dei suoli contaminati.

ABSTRACT:

Poly-perfluoroalkyl substances, collectively called PFAS, are molecules containing fluorine-rich carbon molecules with peculiar physico-chemical-technological properties. The PFAS are widely used for a broad range of technological applications, but their uncontrolled release into the environment has led to major contamination phenomena around the world. Plants can absorb PFAS from the soil through the water flow, constituting a major entry of these pollutants into the food chain, and cultivated plants absorbing PFAS pose serious risks to human health. Currently, the most widely used PFAS are banned from the free production, and environmental legislation restricts their production to closed cycles, and poses provisional limit values of PFAS in water, soil and food. The European Union constantly updates the environmental legislation, and further limits to production and use of these substances in order to lower the risk for man and the environment as expected. While effective solutions are implemented to remediate drinking water from PFAS, none of the current technologies is yet sustainable for the treatment of irrigation waters and for the remediation of contaminated soils.

1) INTRODUZIONE

Le sostanze poli- perfluoroalchiliche sono un ampio gruppo di molecole organiche prodotte dall'uomo, chiamate PFAS, composte da catene carboniose, lineari o ramificate, in cui alcuni o tutti gli atomi di idrogeno (H) sono stati sostituiti da atomi di fluoro (F). Le PFAS per via delle loro notevoli caratteristiche fisiche e chimiche, dalla metà del '900 in poi si sono ampiamente diffuse e vengono tutt'oggi utilizzate in molti prodotti. Queste molecole sono persistenti e mobili nell'ambiente, possono essere bioaccumulabili e tossiche per gli organismi viventi. La loro presenza è stata riscontrata nelle acque, nel suolo, nell'aria e negli organismi e ad oggi sono considerate inquinanti prioritari nelle legislazioni ambientali dei paesi maggiormente sviluppati. I primi report dagli inizi degli anni 2000 sull'ampia presenza di PFAS in natura e il frequente riscontro di tracce nel sangue umano hanno portato ad un'escalation d'interesse da parte della comunità scientifica e ad un incremento esponenziale nelle pubblicazioni scientifiche riguardanti i rischi per la salute umana e gli effetti sugli ecosistemi provocati dalle PFAS. L'allarme per i rischi legati alla diffusione e all'impatto delle PFAS ha portato ad una diminuzione o all'interruzione della produzione di alcune di queste sostanze, un inasprimento delle leggi e dei controlli sullo smaltimento e a restrizioni per il loro uso.

1.1) Classificazione

Le PFAS sono sostanze alifatiche contenenti uno o più atomi di carbonio (C) in cui tutti gli H teoricamente legati ai C sono stati sostituiti da atomi F, in modo che contengano la parte perfluoroalchilica con formula (C_nF_{2n+1}) . Si dividono in:

-sostanze *perfluoroalchiliche*: tutti gli H legati ai C sono stati sostituiti da atomi di F, ad eccezione degli H che costituiscono i gruppi funzionali della molecola

-sostanze *polifluoroalchiliche*: tutti gli H legati ad almeno un (ma non tutti) C sono stati sostituiti da atomi di F, ad eccezione degli H che costituiscono i gruppi funzionali della molecola

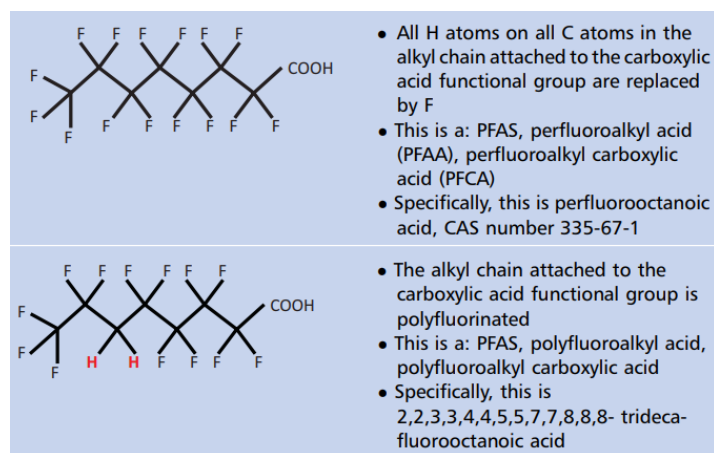


Figura 1. Esempi di PFAS perfluorurati (sopra) e polifluorati (sotto)

Le sostanze polifluoroalchiliche possono potenzialmente essere trasformate, abioticamente o bioticamente, in sostanze perfluoroalchiliche.

Le PFAS si possono classificare anche in base alla lunghezza della catena carboniosa in molecole a “catena lunga” o a “catena corta”. Le molecole a catena lunga sono:

- gli acidi perfluoroalchili carbossilici (PFCA) con 7 o più C perfluorinati
- i perfluoroalcani solfonati (PFSA) con 6 o più C perfluorinati

Le molecole con catene che hanno un numero inferiore di C sono definite a “catena corta”.

Sono state sintetizzate diverse famiglie di PFAS che contengono ognuna molte specie e molti isomeri. La famiglia più importante e più studiata è quella dei PFAA (acidi perfluoroalchilici), un gruppo di molecole non polimeriche. Sono molto importanti per via dell’ampia diffusione e persistenza nell’ambiente, dovuta all’emissione diretta e a seguito di processi di degradazione di precursori, inoltre sono ampiamente utilizzati per la produzione industriale.

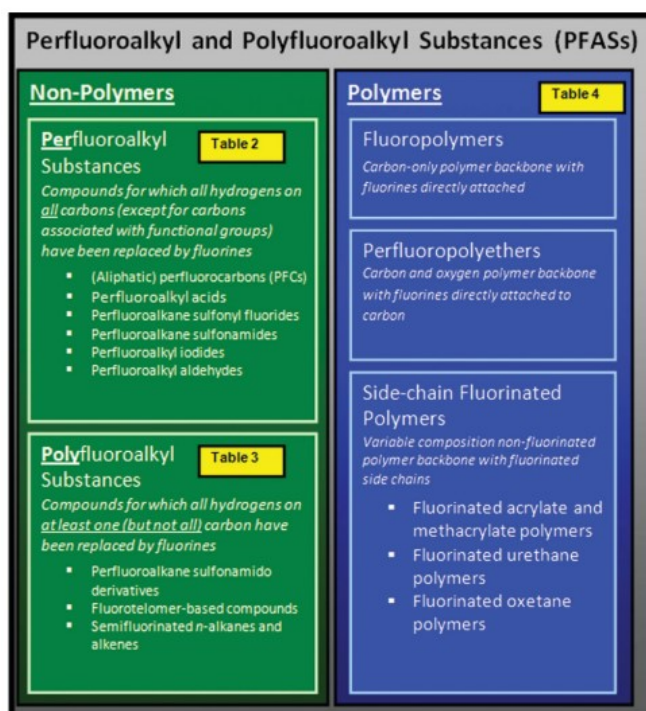


Figura 2. Classificazione delle diverse famiglie di PFAS

PFCA: hanno formula generale $C_nF_{(2n+1)}CO_2H$. Oltre a moltissime applicazioni industriali sono gli ultimi prodotti di certi processi di degradazione biotici e abiotici. Il PFCA più conosciuto e studiato è il PFOA

PFOA: acido prfluoroottanoico, $C_nF_{2n+1}COOH$

PFOS: acido perfluoroottansolfonico, $C_8F_{17}SO_3$

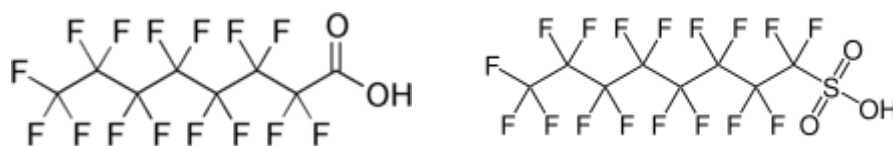


Figura 3. Strutture di PFOA e PFOS

PFSA: hanno formula generale $C_nF_{2n+1}SO_3H$, sono la seconda famiglia più importante tra gli PFAA. Il PFOS è il PFSA più conosciuto e studiato perché è stato il primo ad essere ritrovato nell'ambiente e nell'uomo. Dal 2002 la sua produzione da parte delle maggiori case produttrici, a parte in Cina, è stata interrotta ed è stato classificato come sostanza accumulabile, tossica e persistente.

I fluoropolimeri sono sostanze che vengono formate a partire da almeno un PFAS attraverso legami C-F. il fluoropolimero più noto è il Politetrafluoroetilene (PTFE), comunemente noto come Teflon.

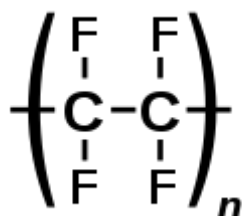


Figura 4. Formula generale del teflon

1.2) Caratteristiche della catena fluoroalchilica

Le catene perfluoroalchiliche (C_nF_{2n+1}) differiscono molto dalle catene alchiliche (C_nH_{2n+1}) e le loro caratteristiche conferiscono alle PFAS le tipiche proprietà che hanno reso queste molecole così utilizzate. Le catene perfluoroalchiliche, infatti, a parità di atomi di C hanno una sezione trasversale maggiore di circa il 50% e per questo occupano un volume maggiore. Le catene sono elicoidali e sono più rigide rispetto a quelle alchiliche. La forma a elica unita alla densità elettronica facilita il movimento della molecola lungo il proprio asse e questa caratteristica si riscontra macroscopicamente con l'effetto di lubrificante che hanno i PFAS. Queste differenze sono dovute all'elevata energia del legame C-F (485 kJ mol^{-1}), in confronto alle 413 kJ mol^{-1} del legame C-H (Krafft et al. 2014), che è il più forte legame singolo conosciuto in chimica organica tra un atomo di C e un eteroatomo. Il legame C-F è covalente polare perché gli elettroni di legame sono molto spostati verso il F che è più elettronegativo

del C e questo crea un forte dipolo. Più sostituzioni di F su uno stesso atomo di C fanno ulteriormente aumentare l'energia del legame. Inoltre, anche i legami C-C sono più forti nei fluorocarburi rispetto che negli idrocarburi, sempre per le caratteristiche particolari del legame C-F

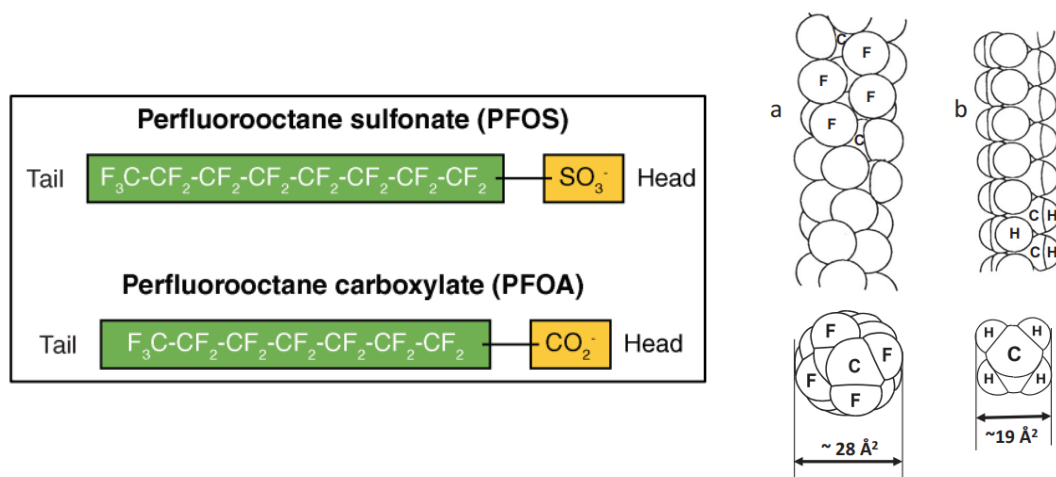


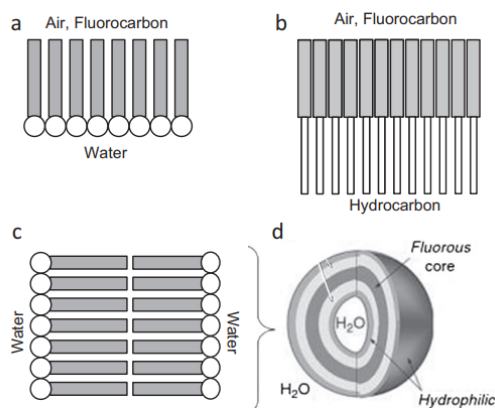
Figura 5. Tipico arrangiamento della struttura molecolare delle PFAS

1.3) Proprietà fisiche e chimiche

Le PFAS godono di molte proprietà per via dell'alto grado di fluorurazione che le hanno rese utilizzabili in molti campi quali edilizia, industria tessile, schiume antincendio, packaging, vernici, inchiostri, adesivi, prodotti medicali, prodotti per la persona, lubrificanti per meccanismi ad elevate prestazioni e molte altre applicazioni. È però fondamentale tenere presente che tutte queste proprietà diminuiscono rapidamente al diminuire della lunghezza della catena carboniosa.

- **Idrofobicità e lipofobicità:** le catene fluorurate sono sia idrofobiche che lipofobiche e in generale repellono tutto ciò che non contiene F. Questa è una caratteristica molto particolare per le sostanze organiche e ha trovato molte ricadute applicative, soprattutto nel formare film protettivi contro acqua, grassi e microrganismi. Contenendo una testa idrofila e una coda idrofobica nei confronti dell'acqua assumono un comportamento anfifilica. Tale proprietà li rende simili ai lipidi e si presume che siano alla base dell'accumulo negli organismi viventi.

- *Tendenza alla formazione di film*: la struttura delle catene lineari combinata con l'estremo carattere idrofobico e lipofobico fa sì che le molecole si auto assemblino in maniera ordinata in film o aggregati sopramolecolari, la cui resistenza, insolubilità ed elasticità dipende dalla lunghezza delle catene.



(a) singolo strato di fluorosurfattante con interfaccia acqua/aria (o acqua/fluorocarburo);
 (b) illustra il fatto che le catene F-alchiliche e alchiliche sono mutuamente fobiche: alcani semifluorurati ($C_nF_{2n+1}-C_mH_{2m+1}$, SFA) si organizzano come monostrati all'interfaccia idrocarburo/aria (o idrocarburo/fluorocarbonio); (c) doppio strato di fluorotensioattivo in acqua; (d) una micella fluorurata. (Krafft e Riess, 2007)

Figura 6. Ripartizione delle PFAS in sistemi acquosi

- *Tensioattività*: per la loro natura anfifilica le PFAS riescono ad abbassare significativamente la tensione superficiale tra l'interfaccia di due liquidi, un liquido e un gas o un liquido e un solido. Ciò rende queste sostanze ottimi surfattanti che, riducendo la tensione superficiale, facilitano la diffusione, la dispersione, l'emulsione, l'adsorbimento di particelle solide e liquide. L'efficienza dei fluorosurfattanti diminuisce esponenzialmente con l'aumentare della lunghezza della catena. Superata la concentrazione micellare critica (cmc) un certo numero di molecole si aggrega e forma micelle o film che poi si respingono per via della carica elettrostatica delle teste.

- *Stabilità termica e inerzia chimica*: la stabilità del legame C-F e la sua influenza sui legami C-C rende queste molecole durevoli e non infiammabili. Le catene possono resistere senza particolari alterazioni a temperature di 400°C e mantengono le loro proprietà sia a temperature alte sia basse (Krafft et al. 2014). Inoltre, sono estremamente resistenti a reazioni con acidi, basi, agenti ossidanti e agenti riducenti e riescono a mantenere le loro proprietà. Tutto ciò è dovuto alle grandi dimensioni dell'atomo di F combinato con l'alta densità elettronica esterna che fa da "scudo molecolare" agli atomi di C più interni.

Per la produzione dei composti fluorurati vengono utilizzati principalmente due processi:

- *fluorurazione elettrochimica*, abbreviata ECF (ElectroChemical Fluorination): processo nel quale i composti organici in soluzione reagiscono tramite elettrolisi con dell'acido fluoridrico (HF) anidro, ciò porta alla sostituzione di tutti gli atomi di H con atomi di F. Il processo porta ad una rottura e ad un riarrangiamento delle catene di C in una miscela di catene lineari e ramificate. Il rapporto finale è di circa 70-80% lineari a 20-30% ramificato in base a come viene controllato il processo di EFC, ad esempio nel caso della sintesi di PFAS e PFOS (Buck et al. 2011).



Figura 7. Schema di reazione ECF

L'ECF è stata principalmente utilizzata per produrre derivati a 6/8/10 atomi di C di perfluoroalcani sulfonilici ma dal 2001 questa produzione è cessata insieme a quella del PFOA. Oggi i maggiori produttori utilizzano l'EFC per produrre composti alternativi partendo dal perfluorobutano.

- *Telomerizzazione*: il processo più utilizzato consiste nel far reagire il C₂F₅I (PFEI) col tetrafluoroetene CF₂=CF₂ (TFE) per formare una miscela di perfluoroalchili ioduri a catena lunga C_mF_{2m+1}(CF₂CF₂)_nI. Il PFEI viene definito "telogeno" mentre il TFE "taxogeno". Il prodotto di questa reazione viene spesso fatto reagire ulteriormente. Quando vengono utilizzati telogeni e taxogeni lineari si ottengono unicamente catene perfluoroalchiliche lineari. Per ottenere catene ramificate si possono utilizzare telogeni ramificati.

1.5) Caso del veneto

Il caso dell'inquinamento ambientale di un'ampia area della Regione del Veneto è esploso nel 2013, quando durante una campagna del Ministero dell'Ambiente è stato trovato un inquinamento diffuso da sostanze perfluoroalchiliche con soglie di concentrazione di queste sostanze molto superiori ai limiti raccomandati dall'Agenzia per la Protezione dell'Ambiente degli Stati Uniti d'America (US-EPA) nelle acque potabili, nelle acque superficiali e profonde delle provincie di Vicenza, Verona e Padova. La causa di questo disastro ambientale è stata attribuita all'azienda nata come RiMar, diventata poi MITENI, una *joint venture* tra Mitsubishi ed ENI. Dagli anni 60 ha prodotto PFAS tramite ECF e inquinato la falda acquifera per almeno 700 chilometri quadrati e circa 109000 persone in quest'area bevevano acqua contaminata. Nel 2013 si è aperto un processo per inquinamento ambientale a carico della MITENI, azienda che dichiarò il fallimento nel 2018.

Dopo la scoperta della contaminazione dell'acqua potabile la regione ha immediatamente agito stendendo un piano per far fronte al disastro con una serie di misure:

Misure a breve termine: per contenere e controllare il rischio immediato con l'obiettivo di abbattere la presenza di pfas nell'acqua. Messo a punto un sistema di analisi della concentrazione di pfas nelle acque sono state individuate le sorgenti e l'area è stata divisa in quattro zone: rossa (21 comuni), arancione, gialla e verde in base all'esposizione.

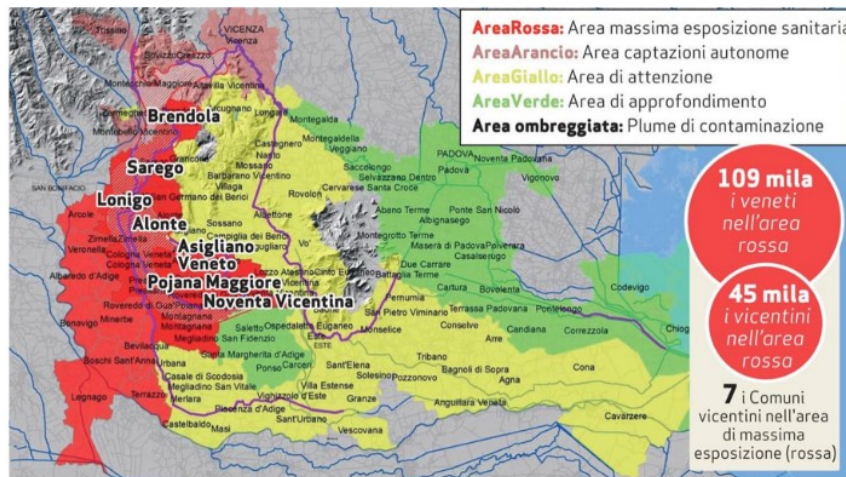


Figura 8. Distribuzione delle zone del Veneto inquinate da PFAS a diverso livello di impatto sanitario

Tre mesi dopo l'allarme sono stati installati impianti di depurazione con filtri a carboni attivi per decontaminare l'acquedotto. Grazie a questo i livelli di PFAS sono calati da 1475 ng/L a 386 ng/L, mentre i PFOS da 117 ng/L a 36 ng/L.

Inoltre nel 2014 sono state stabilite le seguenti soglie limite per i PFAS nell'acqua potabile: PFOS: ≤ 30 ng/L; PFOA: ≤ 500 ng/L; altri PFAS: ≤ 500 ng/L (WHO Regional Office for Europe, 2016).

Concentrazione massima di PFOA nell'acqua potabile della Regione Veneto prima e dopo l'installazione dei filtri a carboni attivi, 2013-2016.	Concentrazione massima di PFOS nell'acqua potabile della Regione Veneto prima e dopo l'installazione dei filtri a carboni attivi, 2013-2016.
--	--

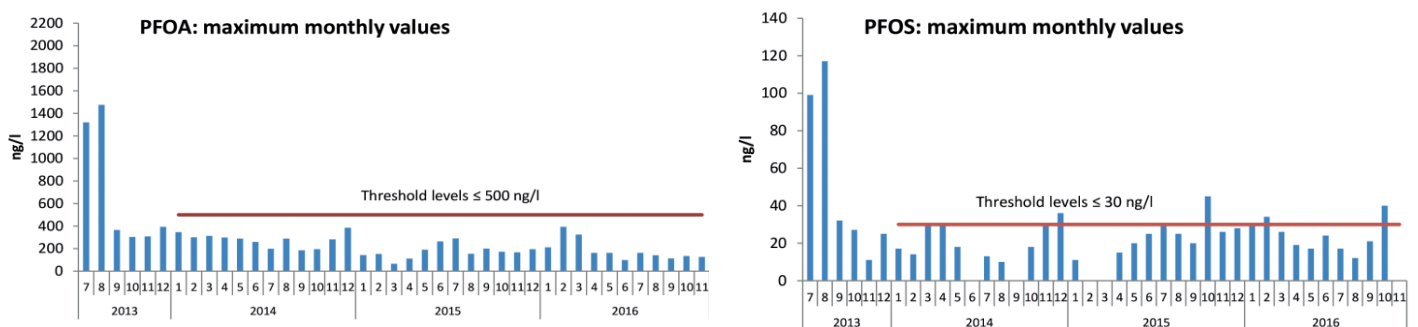


Figura 9. Andamento della contaminazione da PFAS delle acque potabili prima e dopo l'impiego di filtrazione a carboni attivi.

nota: la linea rossa indica il valore soglia stabilito dal Ministero della Salute

- *Misure a medio termine*: un secondo pacchetto di misure per controllare i rischi per la salute umana e proteggere l'ambiente, attraverso costanti monitoraggi e studi.

- *Misure a lungo termine*: con ulteriore focus sul monitoraggio di diversi parametri e ricerche sulla salute umana e possibili misure per tutelarla.

Considerando solo i costi diretti sostenuti da Regione Veneto nei primi 2 anni a seguito della scoperta della contaminazione è stata stimata una spesa di 2000000€ per l'installazione di filtri a carboni attivi e di 4300000€ per le attività di monitoraggio della popolazione. Questi sono solo una minima parte dei costi che ci sono stati e che ci saranno in futuro per gestire la situazione.

2) NORMATIVA E IMPLICAZIONI SULLA SICUREZZA ALIMENTARE

2.1) Effetti sulla salute umana

Molti studi hanno dimostrato una diretta correlazione tra esposizione alle PFAS ed effetti sulla salute umana. In tutto il mondo è stato riscontrato che alla presenza di PFAS in acqua potabile, principale fonte di esposizione, nel cibo e in altre matrici ambientali corrisponde un aumento della concentrazione di queste molecole nel sangue umano e in alcuni organi bersaglio. In ambiente domestico altre fonti di contaminazione possono essere il packaging dei prodotti alimentari, l'utilizzo di utensili da cucina rivestiti con teflon, polveri ed aerosol originati da svariati altri oggetti. Per quanto riguarda i lavoratori delle aziende produttrici di PFAS la situazione è molto più critica, perché i valori riscontrati nel sangue arrivano a superare di oltre di dieci volte quelli di persone non direttamente esposte.

Il livello di concentrazione di PFAS nel sangue e gli effetti negativi sulla salute dipendono però da una serie di fattori quali: la durata e l'intensità dell'esposizione, l'età, il sesso, lo stato di salute e la predisposizione genetica degli individui. Alcuni tra gli effetti più rilevanti riscontrati sull'organismo umano sono: aumento dei livelli di colesterolo, disfunzione della tiroide e del fegato, diminuzione della risposta ai vaccini, aumento dell'incidenza di tumori ai testicoli e ai reni, problemi durante la gravidanza, malformazioni fetali, immunodepressione.

A causa della loro resistenza alla degradazione, l'emivita delle PFAS all'interno del corpo umano varia da poche settimane per quelle a catena corta ad alcuni anni per le molecole a catena più lunga, le quali vengono escrete meno efficientemente di quelle a catena corta.

2.2) Analisi del rischio ambientale

L'analisi del rischio è un processo volto a quantificare la minaccia alla salute umana costituita da un determinato fenomeno e per stabilire il piano di azione per far fronte ad essa. La valutazione del rischio è applicata in molti settori produttivi e ha particolare importanza in agricoltura, nella tutela della salute umana e dell'ambiente. L'analisi del rischio sanitario e ambientale viene eseguita quando la concentrazione totale di almeno uno dei contaminanti normati nel Testo Unico Ambientale, il D.Lgs. 152/2006, supera i valori fissati. Questi valori sono definiti come Concentrazione Soglia di Contaminazione (CSC). L'analisi di rischio si avvia sviluppando un Modello Concettuale del Sito (MCS) che identifica:

1. la sorgente di contaminazione;
2. i percorsi di migrazione degli inquinanti attraverso le matrici ambientali;
3. i bersagli o recettori della contaminazione nel sito o nel suo intorno.

Valutato il livello di rischio si procede confrontandolo con i livelli di accettabilità indicati dalla normativa che stabilisce valori numerici, che stabiliscono la soglia economica, di tutela dell'ambiente e dell'uomo superati i quali è obbligatorio intervenire per riportarli a valori di rischio accettabile mediante azioni di bonifica o messa in sicurezza operativa delle zone contaminate. La bonifica è l'operazione che riporta le concentrazioni totali degli inquinanti al di sotto del valore limite, mentre la messa in sicurezza operativa consiste nell'adozione di misure di vario tipo volte ad interrompere il percorso che porta le persone ad essere esposte ai contaminanti presenti nell'ambiente.

La valutazione del rischio sanitario e ambientale è svolta sugli effetti di singoli inquinanti o sugli effetti cumulativi di diversi contaminanti, sia in seguito ad esposizioni acute per brevi periodi che per esposizioni croniche ad uno o molteplici contaminanti. Nel caso di procedure di bonifica, il sito bonificato è immediatamente utilizzabile per gli scopi definiti nel piano di bonifica, nel caso di adozione di una messa in sicurezza operativa è necessario prevedere un piano di monitoraggio ma il sito è utilizzabile per le attività produttive in essere. In ogni caso è necessario valutare l'evolversi della situazione e determinare se gli obiettivi posti vengono raggiunti o se la strategia adottata non è adatta.

Riguardo la contaminazione da PFAS di specifico interesse nella presente tesi, a seguito della scoperta dell'inquinamento delle acque superficiali e profonde di vaste aree del Veneto, sono state definite le CSC provvisorie per le acque potabili e, su questa base, adottati gli interventi di depurazione delle acque destinate all'uso idropotabile oltre al divieto di utilizzo di acque da pozzi contaminati al fine di limitare il rischio per la salute umana attraverso questa via di esposizione. Al momento, data l'ampiezza del problema ambientale, non sono state adottate misure di messa in sicurezza operativa.

2.3) Analisi di rischio sanitario e ambientale in aree agricole

Con il DM 1° marzo 2019, n. 46, che integra l'Art. 241 del D.Lgs 152/2006 l'Italia si è dotata di uno strumento che disciplina gli interventi di messa in sicurezza, bonifica e ripristino ambientale delle aree destinate alla produzione agro-alimentare, seguendo il principio comunitario "chi inquina paga".

Un'importante novità del Decreto è la considerazione dei valori di fondo geochimico, cioè la distribuzione delle sostanze presenti nel suolo di origine naturale. Il DM 49/2019 si applica alle aree destinate alla produzione agroalimentare soggetta a contaminazione e impone

l'adozione di misure di monitoraggio e prevenzione con le modalità indicate dall'articolo 304 del D.Lgs 152/2006 in funzione dell'ordinamento colturale e, in caso inevitabile, degli eventuali procedimenti di bonifica.

Il DM 46/2019 - di specifico interesse per la presente tesi - dispone che un'area agricola sia dichiarata contaminata quando i livelli di Concentrazioni Soglie Contaminazioni (CSC) siano superati per almeno uno dei contaminanti inorganici ed organici elencati nell'Articolo 3 dell'allegato 2:

Tabella 1: Concentrazioni soglia di contaminazione (CSC) per i suoli delle aree agricole

	CSC (mg kg ⁻¹ espressi come ss)				
Composti inorganici		Aromatici policiclici		Diossine e furani	
Antimonio	10*	Benzo(a)antracene	1	Sommatoria PCDD, PCDF + PCB Dioxin-Like (PCB-DL) ** (conversione T.E.)	6 ng/kg SS WHO-TEQ
Arsenico	30*	Benzo(a)pirene	0,1	PCB non DL ***	0,02
Berillio	7*	Benzo(b)fluorantene	1	Idrocarburi	
Cadmio	5*	Benzo(k)fluorantene	1	Idrocarburi C10-C40 (1)	50
Cobalto	30*	Benzo(g,h,i)perilene	5	Altre sostanze	
Cromo totale	150*	Crisene	1	Amianto (2)	100
Cromo VI	2*	Dibenzo(a,h)antracene	0,1	Di-2-Etilsilftalato	10
Mercurio	1*	Indenopirene	1	Sommatoria Composti Organostannici (TBT, DBT, TPT e DOT)	1
Nichel	120*	Fitofarmaci			
Piombo	100*	Alaclor	0,01		
Rame	200*	Aldrin	0,01		
Selenio	3*	Atrazina	0,01		
Tallio	1*	alfa-esacloroesano	0,01		
Vanadio	90*	beta-esacloroesano	0,01		
Zinco	300*	gamma-esacloroesano (lindano)	0,01		
Cianuri (liberi)	1	Clordano	0,01		
		DDT	0,01		
		DDE	0,01		
		Dieldrin	0,01		
		Endrin	0,01		

* Valore da utilizzare solo in assenza di Valori di Fondo Geochimico (VFG) validati da ARPA/APPA. ** Sommatoria PCDD/PCDF e dei congeneri PCB Dioxin-Like numeri 77, 81, 105, 114, 118, 123, 126, 156, 157, 167, 169, 189. Per il WHO-TEQ, si fa riferimento alla scala di tossicità WHO del 2005, utilizzata per calcolare i livelli di PCDD/PCDF e PCB DioxinLike negli alimenti e nei mangimi. *** Congeneri non Dioxin-Like: 28, 52, 95, 99, 101, 110, 128, 146, 149, 151, 153, 170, 177, 180, 183, 187. (1) Da determinare con metodica ISPRA-ISS-CNR-ARPA. Gli idrocarburi C<10 andranno ricercati direttamente con tecnica «Soil gas survey», unicamente per valutare la loro presenza/assenza ai fini di acquisire elementi conoscitivi utili agli interventi di messa in sicurezza e bonifica. (2) Corrispondente al limite di rilevabilità della tecnica analitica diffrattometrica a raggi X oppure I.R. - trasformata di Fourier. In ogni caso dovrà utilizzarsi la metodologia ufficialmente riconosciuta per tutto il territorio nazionale che consenta di rilevare valori di concentrazione inferiori.

Quando il valore viene superato l'azienda agraria è ritenuta responsabile della contaminazione dell'area agricola e deve procedere con la valutazione del rischio disciplinata nell'Allegato 3 del DM, adottare le opportune misure d'intervento in relazione all'ordinamento colturale attuale e potenziale dell'area agricola o al tipo di allevamento su di essa praticato.

La valutazione del rischio spetta all'ASL territorialmente competente che stabilisce le misure idonee a garantire la sicurezza alimentare ed i controlli sui prodotti agricoli. Se all'esito della valutazione il rischio risulta accettabile il procedimento è chiuso, invece, se l'analisi di rischio indica che le concentrazioni riscontrate sono incompatibili il soggetto responsabile dell'inquinamento deve predisporre gli interventi di bonifica o di messa in sicurezza e, ove necessario, le ulteriori misure di riparazione e di ripristino ambientale. Queste operazioni devono ricondurre il rischio al di sotto della soglia di accettabilità, in conformità con quanto indicato dall'articolo 248, comma 2, del D.Lgs 152/2006.

È da notare la differenza tra la lista degli inquinanti prioritari da analizzare nei suoli delle aree agricole contaminate e quelli previsti dall'analisi degli alimenti, ad esempio, nel Codex Alimentarius della FAO che prevede l'analisi di un numero ristretto di inquinanti. Inoltre, per le PFAS non sono previsti limiti nella normativa sugli alimenti in fase di definizione dopo la raccomandazione della Commissione Europea del mese di agosto 2022.

2.4) Analisi del rischio alimentare

Nel settore alimentare il principale valutatore del rischio a livello europeo è l'EFSA (Autorità europea per la sicurezza alimentare), istituita col Regolamento (CE) n.178/2002. La gestione del rischio è governata dalla Commissione Europea.

Come indicato dal Ministero della Salute il processo si compone di tre fasi:

1. Valutazione del rischio (*Risk assessment*) - processo su base scientifica costituito da quattro fasi:
 - I. Individuazione del pericolo;
 - II. Caratterizzazione del pericolo;
 - III. Valutazione dell'esposizione al pericolo;
 - IV. Caratterizzazione del rischio.

La valutazione è alla base delle scelte successive degli organismi deputati alla gestione dei rischi.

2. Gestione del rischio (*Risk management*) - consiste nell'esaminare alternative d'intervento consultando le parti interessate, tenendo conto della valutazione del

rischio e di altri fattori pertinenti e, se necessario, compiendo adeguate scelte di prevenzione e di controllo.

3. Comunicazione del rischio (*Risk communication*) - coinvolge tutti i portatori di interesse: responsabili della valutazione del rischio, responsabili della gestione del rischio, consumatori, imprese alimentari e del settore dei mangimi, comunità scientifica. Riguarda lo scambio interattivo, nell'intero arco del processo di analisi del rischio, di informazioni e pareri riguardanti gli elementi di pericolo e i rischi, i fattori connessi al rischio e la percezione del rischio, la spiegazione delle scoperte relative alla valutazione del rischio e il fondamento delle decisioni in tema di gestione del rischio. La comunicazione del rischio è trasversale alla valutazione e alla gestione.

Per quanto riguarda i contaminanti alimentari (tra cui i PFAS) la valutazione del rischio si effettua calcolando i valori di esposizione mediante la dieta quali indicano le dosi limite che possono essere assunte in un determinato lasso di tempo, come:

- Acceptable Daily Intake ADI
- Tolerable Daily Intake TDI
- Tolerable Weekly Intake TWI

Per quanto riguarda i contaminanti alimentari (tra cui i PFAS) la valutazione del rischio si effettua calcolando i valori di esposizione mediante la dieta, come indicano le dosi limite che possono essere assunte in un determinato lasso di tempo:

$$HQ = \sum_i (C \times IR)_i \times 100 / (TDI \times BW)$$

$$HQ = \sum_i (C \times IR)_i \times 7 \text{giorni} \times 100 / (TWI \times BW)$$

in cui HQ è l'Hazard Quotient, C è la concentrazione di un contaminante in ciascun alimento espresso in mg/kg, IR (Intake Rate) è il tasso di consumo alimentare pro capite di ciascun alimento differenziato per fasce d'età espresso in g/giorno, TDI è il Tolerable Daily Intake espresso in µg/Kg di peso corporeo per giorno, TWI è espresso in µg/Kg peso corporeo, BW è (Body Weight) è il peso corporeo espresso in Kg. Perché il rischio associato alla contaminazione degli alimenti sia accettabile, occorre che $HQ \leq A$, dove A è la percentuale di ingestione del contaminante considerata accettabile rispetto al TDI (o al TWI).

Per i contaminanti come le PFAS per le quali non siano disponibili i parametri tossicologici ADI, TDI e TWI per gli alimenti oppure non siano state stabilite CSC per le matrici ambientali, si possono utilizzare i parametri provvisori (es. Provisional Tolerable Weekly Intake PTWI) da dati sperimentali per quanto concerne gli alimenti, oppure, se disponibili, i valori di RfD e SF calcolati dalla US-EPA. La stessa agenzia statunitense, in un documento sulla qualità delle acque ha determinato dei valori che indicano delle soglie di sicurezza, per alcuni PFAS, per cui l'esposizione durante l'arco di tutta la vita all'acqua contaminata non determina effetti negativi sulla salute: PFOA = 0.004 ppt; PFOS = 0.02 ppt; PFBS = 2,000 ppt; GenX = 10 ppt.

2.5) Raccomandazione 2022/1431 e Regolamento 2022/2388

Con la raccomandazione (UE) 2022/1431 del 24 agosto 2022, la Commissione Europea ha stabilito le linee guida per il monitoraggio delle sostanze perfluoroalchiliche negli alimenti. Raccomanda agli Stati membri di effettuare prove per rilevare la presenza negli alimenti di: PFOS, PFOA, PFNA, PFHxS e di tutti quei composti simili, ma con una catena alchilica diversa e con un'occorrenza rilevante negli alimenti, nell'acqua potabile e/o nel siero umano. Viene consigliato di analizzare la più ampia gamma possibile di prodotti alimentari e di farlo solamente sulla parte commestibile. Nel caso in cui siano superate le seguenti soglie con le analisi è necessario indagare le cause della contaminazione:

- 0,010 µg/kg per PFOS, 0,010 µg/kg per PFOA, 0,005 µg/kg per PFNA e 0,015 µg/kg per PFHxS in frutta, ortaggi (ad eccezione dei funghi selvatici), radici e tuberi amilacei
- 1,5 µg/kg per PFOS, 0,010 µg/kg per PFOA, 0,005 µg/kg per PFNA e 0,015 µg/kg per PFHxS nei funghi selvatici
- 0,020 µg/kg per PFOS, 0,010 µg/kg per PFOA, 0,050 µg/kg per PFNA e 0,060 µg/kg per PFHxS nel latte
- 0,050 µg/kg per PFOS, 0,050 µg/kg per PFOA, 0,050 µg/kg per PFNA e 0,050 µg/kg per PFHxS negli alimenti per la prima infanzia.

A seguito della Raccomandazione è stato emanato il Regolamento (UE) 2022/2388 del 7 dicembre 2022 che modifica il Regolamento (CE) n. 1881/2006. In questo Regolamento vengono normate le concentrazioni massime in µg/Kg di peso fresco di alimento di quattro sostanze PFOS, PFOA, PFNA e PFHxS e la somma delle loro concentrazioni in vari prodotti alimentari (Tabella 2). Su questo fronte è di rilevante importanza la Nota Regionale emanata dall'Unità di Sicurezza Alimentare della Regione Veneto in data 17/04/2023 che aggiorna la vigente normativa nel settore degli alimenti e della sicurezza alimentare. La Nota Regionale prevede che gli operatori del settore alimentare, nelle fasi successive alla produzione primaria originati nelle zone in cui sia stata riscontrata la contaminazione da PFAS in acque di falda, verifichino almeno una volta all'anno il rispetto dei seguenti valori di performance previsti dalla D.G.R. n. 854 del 13.06.2017 per l'acqua di pozzo destinata ad usi zootecnici: 500 ng/l per il PFOA, 30 ng/l PFOS e 500 ng/l per la somma delle rimanenti 10 PFAS.

Tabella 2: Tenori massimi di PFAS ammessi in alimenti di origine animale

Prodotti alimentari (1)	Tenori massimi µg/kg di peso fresco				
	PFOS *	PFOA *	PFNA *	PFHxS *	Somma di PFOS, PFOA, PFNA e PFHxS * **
Uova	1.0	0.30	0.70	0.30	1.7
Prodotti della pesca (26) e molluschi bivalvi (26)					
Carne di pesce (24) (25)					
Muscolo di pesce, escluse le specie elencate ai punti 10.2.1.2 e 10.2.1.3. Muscolo dei pesci elencati ai punti 10.2.1.2 e 10.2.1.3, se destinati alla produzione di alimenti per lattanti e bambini nella prima infanzia.	2.0	0.20	0.50	0.20	2.0
Muscolo dei seguenti pesci, se non destinati alla produzione di alimenti per lattanti e bambini nella prima infanzia: aringa del Baltico (<i>Clupea harengus membras</i>) palamita (delle specie <i>Sarda</i> e <i>Orcynopsis</i>) bottatrice (<i>Lota lota</i>) spratto (<i>Sprattus sprattus</i>) passera (<i>Platichthys flesus</i> e <i>Glyptocephalus cynoglossus</i>) cefalo (<i>Mugil cephalus</i>) suri/sugarelli (<i>Trachurus trachurus</i>) luccio (specie <i>Esox</i>) platessa (specie <i>Pleuronectes</i> e <i>Lepidopsetta</i>) sardina (specie <i>Sardina</i>) spigola (specie <i>Dicentrarchus</i>) pesce gatto di mare (specie <i>Silurus</i> e <i>Pangasius</i>) lampreda di mare (<i>Petromyzon marinus</i>); tinca (<i>Tinca tinca</i>); coregone bianco (<i>Coregonus albula</i> e <i>Coregonus vandesius</i>) Phosichthys argenteus salmone selvatico e trota selvatica (specie <i>Salmo</i> e <i>Oncorhynchus selvatiche</i>) lupo di mare (specie <i>Anarhichas</i>)	7.0	1.0	2.5	0.20	8.0
Muscolo dei seguenti pesci, se non destinati alla produzione di alimenti per lattanti e bambini nella prima infanzia: acciuga (<i>Engraulis species</i>) barbo (<i>Barbus barbus</i>) abramide (specie <i>Abramis</i>) salmerino (specie <i>Salvelinus</i>) anguilla (specie <i>Anguilla</i>) luccio/perca (specie <i>Sander</i>) pesce persico (<i>Perca fluviatilis</i>); triotto rosso (<i>Rutilus rutilus</i>) sperlano (specie <i>Osmerus</i>) coregone (specie <i>Coregonus</i>)	35	8.0	8.0	1.5	45
Crostacei (26) (47) e molluschi bivalvi (26) Per i crostacei il tenore massimo si applica al muscolo delle appendici e dell'addome (44). Nel caso dei granchi e dei crostacei analoghi (<i>Brachyura</i> e <i>Anomura</i>), muscolo delle appendici	3.0	0.70	1.0	1.5	5.0
Carne e frattaglie commestibili (6)					
Carne di bovini, suini e pollame	0.30	0.80	0.20	0.20	1.3
Carne di ovini	1.0	0.20	0.20	0.20	1.6
Frattaglie di bovini, ovini, suini e pollame	6.0	0.70	0.40	0.50	8.0
Carne di selvaggina, eccetto la carne di orso	5.0	3.5	1.5	0.60	9.0
Frattaglie di selvaggina, eccetto le frattaglie di orso	50	25	45	3.0	50

* Il tenore massimo si applica alla somma degli stereoisomeri lineari e ramificati, separati o no per cromatografia. ** Per la somma di PFOS, PFOA, PFNA e PFHxS, le concentrazioni lower bound sono calcolate ipotizzando che tutti i valori inferiori al limite di quantificazione siano pari a zero.».

Per quanto riguarda la produzione post primaria gli operatori di tutto il territorio regionale devono revisionare il proprio Piano di Autocontrollo con l'inserimento di accertamenti analitici per la ricerca di PFAS nei prodotti immessi sul mercato, rendendo disponibili le evidenze del piano di autocontrollo alle autorità competenti per le valutazioni in sede di controlli ufficiali quando si esegua la valutazione dei rischi.

2.6) Normativa agraria e ambientale rilevante per le PFAS

Nel 2009 il PFOS è stato inserito nella Convenzione di Stoccolma sugli inquinanti organici persistenti, dal 2020 è stato inserito anche il PFOA e dal 2022 si sta considerando di inserire anche il PFHxS, i loro sali e i composti ad essi correlati. Inoltre, tra il 2019 e il 2023 tre gruppi di PFAS sono stati identificati come sostanze estremamente pericolose (substances of very high concern, SVHC), assimilate agli agenti cancerogeni e mutageni. Nonostante la Convenzione di Stoccolma sia rigida e suggerisca la non libera produzione di questi inquinanti organici, il rischio a loro legato è elevato dato che persistono nell'ambiente. In aggiunta a quanto sopra, si evidenzia che molti Paesi non aderiscono alla Convenzione di Stoccolma mentre altri Paesi hanno aderito di recente e per lungo tempo non hanno posto limiti alla loro produzione.

L'Unione Europea con il Regolamento CE n. 850/2004 ha creato un quadro giuridico per tutelare la salute dell'uomo e l'ambiente vietando l'immissione sul mercato e l'uso dei POP (inquinanti organici persistenti), ritirandoli prima possibile o limitandone la produzione in cicli chiusi. Inoltre ha stabilito norme per la gestione delle scorte e dei rifiuti contenenti POP.

Con la direttiva 2006/122/CE il Comitato Scientifico dei Rischi Sanitari e Ambientali (Scientific Committee for Health and Environmental Risks, SCHER) ha determinato che i PFOS soddisfano i criteri per essere classificati come POP e nel 2014 il PFOA è stato dichiarato agente cancerogeno di classe 2B. Con questa direttiva sono stati posti i limiti sulla sua immissione nel mercato e utilizzo come sostanza o componente di preparati, ponendo però deroghe per l'uso delle schiume antincendio, cromatura dei metalli, per il settore aerospaziale e militare, oltre che per particolari insetticidi e pesticidi. Oltre a ciò è stata posta l'attenzione sul PFOA e sostanze affini e disposta la valutazione del rischio.

Nel 2020 è stata emanata la direttiva 2020/2184 con lo scopo di normare la qualità delle acque destinate al consumo umano attraverso standard qualitativi: parametri microbiologici, chimici, parametri pertinenti la valutazione del rischio dei sistemi di distribuzione domestici e parametri indicatori. Tra i parametri chimici sono menzionati i PFAS la cui quantità totale non deve superare la concentrazione di 0.50 µg/l. Tale Direttiva

in vigore dal 12 gennaio 2021 dovrà essere convertita in legge nei Paesi dell'Unione da gennaio 2023 e per altri aspetti entro il gennaio 2026.

2.7) Regolamentazione in Italia

In Italia l'attenzione sulla questione si è posta dopo il disastro del veneto. La Regione Veneto dopo aver preso provvedimenti 29 gennaio 2014, ha stabilito i seguenti valori di CSC (valori di Concentrazione Soglia di Sicurezza) per l'acqua potabile circolante negli acquedotti:

- 30 ng/l per il PFOS
- 500 ng/l per il PFOA
- 500 ng/l per gli altri PFAS

Tali valori sono stati resi obbligatori in tutto il territorio italiano e non possono essere superati. Il monitoraggio è fondamentale e Regione Veneto pubblica costantemente i report (Campagne di ricerca delle sostanze perfluoroalchiliche -PFAS- nei punti di monitoraggio della rete regionale acque sotterranee) che analizzano la situazione nei vari Comuni contaminati.

Nel 2017 con la DGR 1590/2017 la Regione Veneto ha ridotto i valori delle sostanze perfluoroalchiliche per le acque destinate al consumo umano per tutti i comuni del territorio regionale:

- PFOA + PFOS" ≤ 90 ng l⁻¹ di cui i PFOS ≤ 30 ng/l
- per gli altri PFAS un massimo di 300 ng /l

Quello della regolazione dei PFAS è un tema molto attuale e discusso, infatti è in continua evoluzione e col passare del tempo sta assumendo sempre più rilevanza. Germania, Danimarca, Olanda, Norvegia e Svezia nel gennaio del 2023 hanno proposto all'ECHA (Agenzia Europea per le Sostanze Chimiche) un piano per ridurre l'uso di circa 10000 sostanze per e polifluoroalchiliche. L'obiettivo di questa proposta è di abolire l'utilizzo di tutte queste sostanze, in modo che quelli banditi non vengano sostituite da altri PFAS, come accaduto finora. Tale proposta deve essere valutata dalla commissione scientifica dell'ECHA (RAC comitato per la valutazione dei rischi, SEAC comitato per l'analisi socioeconomica) che terrà conto anche delle consultazioni pubbliche. Il resoconto verrà potato in Commissione Europea dove sarà presa la decisione finale.

3) ASSORBIMENTO NEI VEGETALI

È dimostrato che le PFAS sono presenti in tutte le matrici ambientali, atmosfera, idrosfera, pedosfera e nella biosfera quando assorbiti e accumulati negli organismi viventi. Molte PFAS sono state individuate in specie vegetali ed organi delle piante, frutti, granella dei cereali, e in prodotti di origine animale. Come detto, queste sostanze hanno effetti dannosi sulla salute umana ma, se l'attenzione del legislatore e degli enti preposti alla protezione dell'ambiente sono intervenuti per impedire l'esposizione umana mediante l'acqua potabile e molto più recentemente a quella ai prodotti alimentari di origine animale potenzialmente contaminati, l'esposizione ai prodotti di origine vegetale è ancora in fase di approfondimento.

3.1) Meccanismi di assorbimento

Nelle piante le principali modalità d'ingresso dei PFAS al loro interno sono:

- A) l'acqua, considerata la principale veicolo per l'assorbimento di PFAS, in particolare le acque irrigue contaminate
- B) i suoli contaminati dall'apporto al suolo di prodotti agrochimici e ammendanti quali liquami, compost, fanghi di depurazione (biosolids)
- C) deposizione atmosferica di precursori volatili perfluorurati presenti in atmosfera sulle parti aeree

Diversi studi per indagare i meccanismi e i fattori che determinano l'assorbimento, l'accumulo, la distribuzione tra gli organi e gli effetti sulle piante. Per fare ciò vengono effettuate sperimentazioni in ambiente protetto per valutare indici come: Root Concentration Factor (RCF), Bio-Accumulation Factor (BAF), Transfer Factor (TF), che indicano il comportamento dei PFAS nell'organismo.

Ad oggi si ritiene che le PFAS siano assorbite dalle piante a livello radicale, e che il suolo rappresenti la sorgente secondaria per queste sostanze. In generale le PFAS legate alle particelle del suolo passano alla soluzione circolante e da essa sono assorbite con il flusso di massa sono assorbite dalle a livello radicale. L'utilizzo dell'inibitore 2,4-DNP ha ridotto l'assorbimento di PFOS del 14.4% e quello di PFOA del 24.1%. L'utilizzo di glicerolo e AgNO₃, inibitori delle acquaporine, hanno portato ad una riduzione significativa dell'assorbimento di PFOS del (30,9-33,9%) e del PFOA del (22,3-25,3%) (Wang et al.,2020). Risultati simili sono stati ottenuti anche utilizzando inibitori di canali ionici. Inoltre si è riscontrata un'inibizione competitiva fra PFOS e PFOA, quindi potrebbero avere simili meccanismi di assorbimento.

Dato che la lunghezza del legame C-F è di circa 1,35 Å e il diametro minimo del canale delle acquaporine è di circa 2,8 Å, si ipotizza che il trasporto di PFAS avvenga principalmente

tramite acqua e attraverso i canali ionici con dimensioni compatibili a quelle del legame C-F. Ad oggi però, considerando i meccanismi dell'assorbimento radicale quali trasporto attivo o passivo, acquaporine, canali ionici e altre proteine di membrana, le principali vie di assorbimento delle PFAS a livello radicale non sono ancora state definite.

3.2) Sostanza organica nel suolo

Analogamente, i principali fattori che influenzano questo processo sono la natura delle PFAS e le proprietà del suolo. La sostanza organica attraverso interazioni elettrostatiche e ponti idrogeno aumenta la capacità di ritenzione delle PFAS, in questo modo queste sostanze vengono rese meno disponibili all'assorbimento radicale perché rimangono legate alle particelle. In particolare la capacità di ritenzione è strettamente legata alla quantità di C organico complessivo.

I meccanismi specifici di assorbimento delle PFAS non sono ancora del tutto noti, tuttavia uno studio di Wang et al. (2020) ha dimostrato che l'assorbimento nelle radici di *A. orientale* segue una cinetica di Michaelis-Menten. Questo dimostra che l'assorbimento è mediato da trasportatori di membrana. Il trasporto può essere attivo o passivo, quindi per distinguere il trasporto attivo da quello passivo facilitato sono stati usati degli inibitori per diminuire il trasporto attivo.

Gli studi sul trasferimento delle PFAS nel sistema suolo/acqua/pianta sono ancora pochi. Ad esempio il contenuto di C organico può influenzare l'assorbimento di PFAS da parte delle piante perché esso aumenta i siti in cui le molecole possono legarsi, riducendone la disponibilità. Uno studio di Heaton et al. (2022) ha dimostrato che anche ammendare il suolo con montmorillonite riduce in maniera significativa l'assorbimento di PFAS perché ne riduce la quantità nella soluzione circolante.



Fig. 1. Possible sorption behaviors of PFAS in the soil environments (an example of anionic PFAAs).

Figura 9. Rappresentazione di possibili meccanismi di assorbimento di PFAS a livello radicale

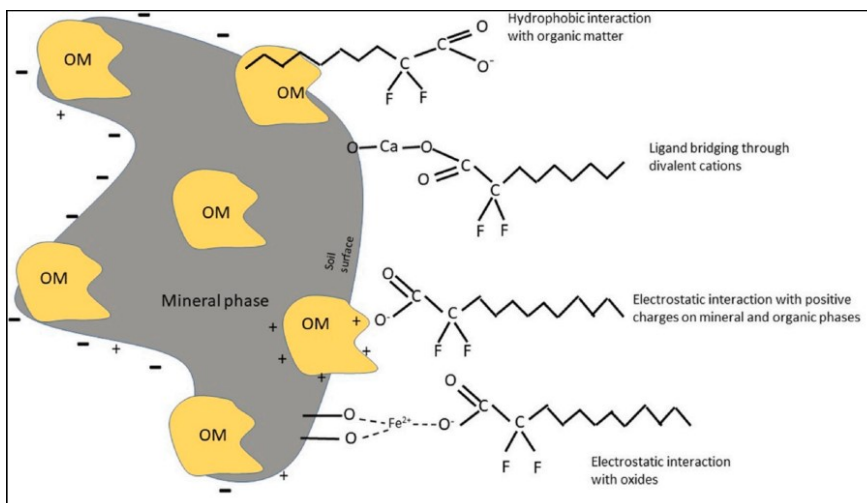
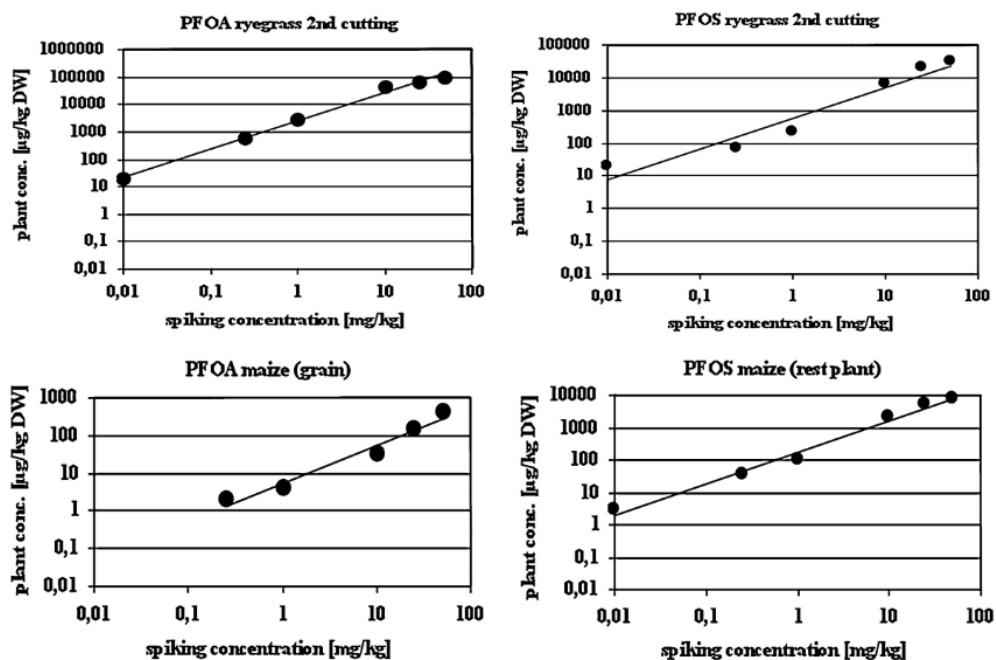


Figura 10. Dettaglio dei meccanismi di assorbimento di PFAS dalle particelle del suolo

3.3) Caratteristiche del suolo

Nello studio condotto da Stahl et al. (2008) fu riportato che l'esposizione di diverse piante agrarie ad alte concentrazioni di PFOS e PFOA determinavano importanti effetti negativi come necrosi, ingiallimenti delle foglie, diminuzioni della crescita e una correlazione positiva tra aumento della concentrazione nel suolo e trasporto nelle piante. Il dato interessante era che l'assorbimento avveniva anche se le PFAS erano presenti a basse concentrazioni nel substrato di crescita, inoltre, si è riscontrato che il trasporto e l'accumulo avvenivano principalmente nelle parti vegetative rispetto agli organi di riserva cioè la granella.



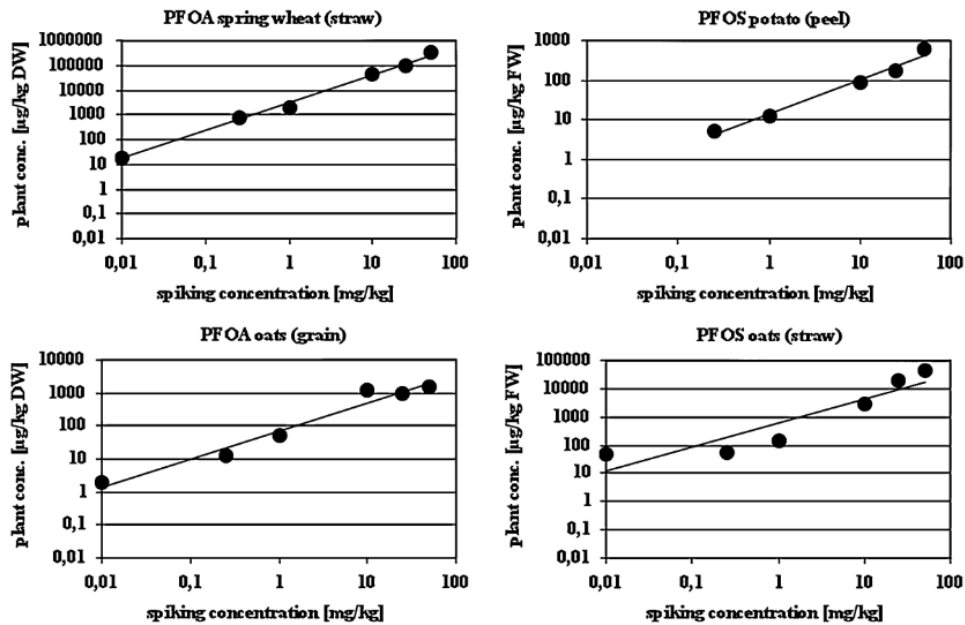


Figura 11. Correlazione fra concentrazione di PFAS ed effetti su diverse piante agrarie

Oltre alla concentrazione di PFAS nel substrato Zhao et al. nel 2016 hanno studiato la relazione tra salinità, temperatura e assorbimento di PFAS da parte delle radici di *Triticum aestivum*. Lo studio eseguito su piante cresciute in soluzione nutritiva a diverse temperature e salinità, hanno dimostrato che ad un aumento della salinità è corrisposto un aumento della concentrazione di PFHpA, PFOA e PFDoA nelle radici, mentre nei germogli di PFBA.

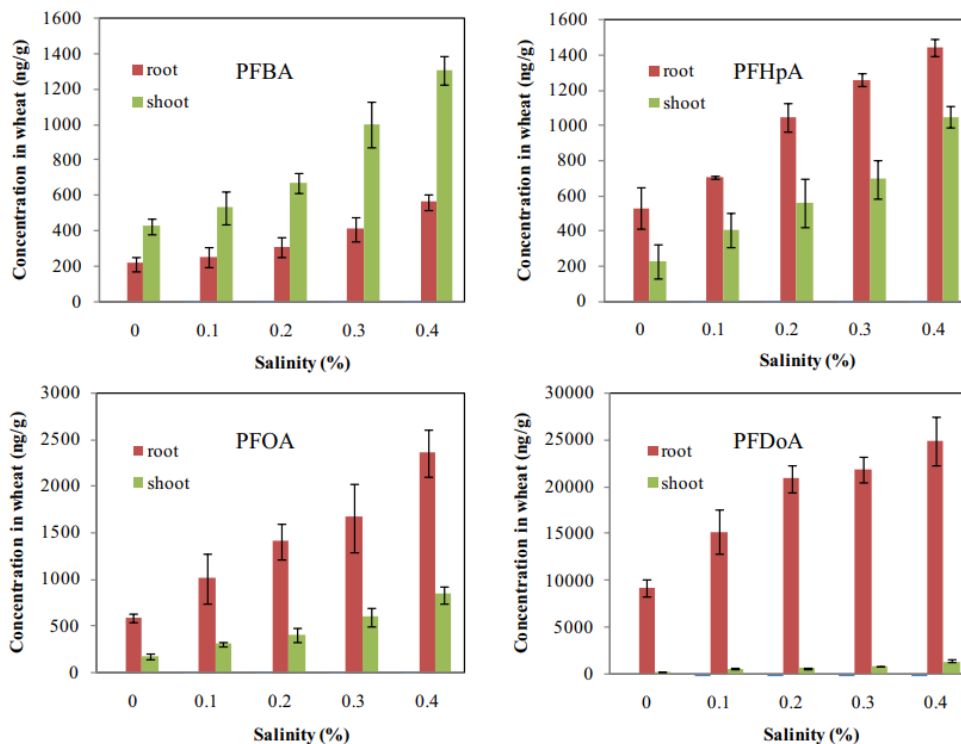


Figura 12. concentrazione di vari PFCA nelle radici e nei germogli di frumento a diverse condizioni di salinità.

La salinità comunque influisce sulla fisiologia della pianta oltre che sulle proprietà fisicochimiche delle sostanze. Infatti, a un aumento di salinità generalmente corrisponde una riduzione dell'assorbimento radicale; in questo studio, nel passaggio dallo 0,2% allo 0,4% di salinità, l'assorbimento è comunque aumentato. Con un aumento della salinità il frumento aumenta l'assorbimento di acqua per mantenere la pressione osmotica, e di conseguenza di PFAS se l'acqua è contaminata e questo può spiegare il maggior assorbimento radicale osservato. Riguardo la temperatura, la relazione lineare riscontrata è spiegabile dal fatto che quando una pianta cresce all'ottimo termico il metabolismo e la fisiologia favoriscono l'assorbimento di acqua e nutrienti. Questo può spiegare anche l'aumento di PFAS a catena lunga rispetto a quelli con catena corta osservato all'aumentare della temperatura.

3.4) Influenze delle caratteristiche della catena

Krippner et al. (2013), hanno eseguito uno studio su mais, la coltura più importate a livello mondiale per la produzione di alimenti, foraggio, e biogas, con l'obiettivo di indagare la relazione tra il valore del pH, lunghezza della catena perfluoroalchilica e assorbimento. Il mais è stato allevato in soluzioni nutritive con valori di pH di 5, 6 e 7, con la stessa concentrazione di PFAS pari a 100 µg/l, e i germogli e le radici sono stati analizzati separatamente. Per quanto riguarda il valore del pH, soltanto il PFBA mostrava una correlazione positiva tra aumento pH e aumento dell'assorbimento, il PFDA mostrava una correlazione negativa all'aumentare del pH, mentre per le altre PFAS analizzate non è stato riscontrato un simile andamento. In relazione all'importanza del valore del pH sull'assorbimento di PFAS da parte delle piante, Zhao et al. (2013) invece hanno riportato un picco di assorbimento quando il valore del pH era compreso tra 6 e 8 e livelli inferiori a valori di pH inferiori a 4 e superiori a 10.

Differenze sul tasso di assorbimento sono state invece riscontrate in relazione alla lunghezza delle catene. In particolare, l'assorbimento diminuiva all'aumentare della lunghezza della catena passando da 4 C (PFBA) a 7 C (PFHpA), che si spiega con il fatto che, in generale, le molecole più piccole e più apolari possono dissolversi più facilmente nella fase lipidica della membrana e oltrepassarla. Più alta è la lipofilità, più alto è il rapporto tra la concentrazione nelle radici e nella soluzione esterna (RCF, root concentration factor). È noto da tempo che i principali fattori che determinano il passaggio delle molecole attraverso le membrane sono: la polarità, la dimensione, i gruppi funzionali e la posizione di questi (Davson and Danielli, 1943). Tuttavia, in mancanza di una chiara spiegazione meccanicistica, la complessità del comportamento chimico-fisico delle PFAS rende difficile spiegare i differenti tassi di assorbimento in relazione alla lunghezza della catena perché le molecole con C>7 hanno

lipofilicità crescente mentre quelle con C<6 hanno dimensioni inferiori e maggiore mobilità in acqua.

Felizeter et al. (2014) hanno studiato l'effetto della lunghezza della catena e la complessità dei gruppi funzionali utilizzando colture di pomodoro, zucchini e cavolo in soluzioni idroponiche contenenti PFCA (da C4 a C14) e PFSA (C4, C6, C8) a concentrazioni di 10, 100, 1000, 10000 ng/l. Durante l'esperimento, col consumo di soluzione nutritiva le concentrazioni misurate di PFAA risultavano spesso maggiori di quelle nominali. Questo perché, probabilmente l'efficienza di assorbimento dell'acqua è maggiore di quella delle PFAA. Infatti, le PFAA, soprattutto quelle a catena lunga, si concentrano nell'interfaccia aria-acqua e per questo motivo al diminuire del volume di soluzione nutritiva il campionamento dell'acqua di superficie comporta il prelevamento di maggiori dosi di PFAS. Per questo motivo per calcolare i tassi di assorbimento sono state ipotizzate delle concentrazioni medie di PFAA nei contenitori.

Per calcolare l'assorbimento di PFAA nelle radici è stato calcolato il root concentration factor (RCF):

$$RFC = \frac{\text{concentrazione nelle radici } \left(\frac{\text{ng}}{\text{g}}\right)}{\text{concentrazione del nutriente in soluzione } \left(\frac{\text{ng}}{\text{mL}}\right)}$$

L'RFC per i PFCA è sensibilmente aumentato all'aumentare della catena, tra il PFBA (C4) e il PFUnA (C11); mentre è rimasto costante dal PFUnA al PFTeA (C14). Per i PFSA l'RFC è aumentato all'aumentare della lunghezza.

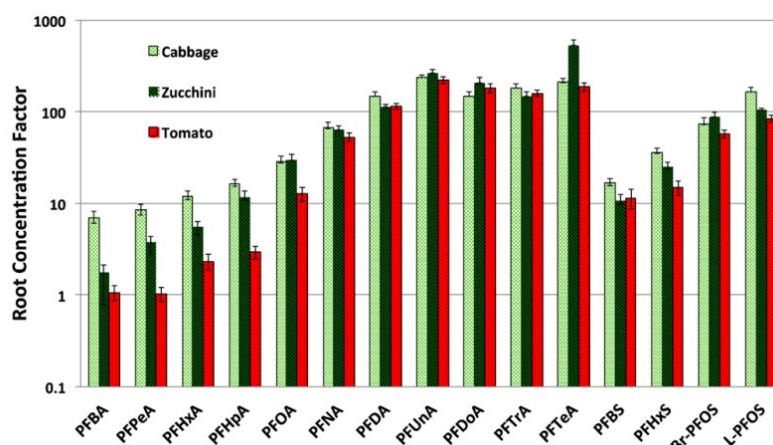


Figura 13. Valori di RFC determinati per diverse piante orticole

Nello studio di Felizeter et al. (2014) riguardo l'effetto dei gruppi funzionali dei PFAA sull'assorbimento è risultato che tutti i PFSA avevano valori di RCF maggiori rispetto ai PFCA a parità di numero di atomi di C fluorurati. Anche altri studi hanno dimostrato un maggiore assorbimento dei composti solfonati rispetto agli analoghi carbossilici. Inoltre, l'assorbimento nelle radici era maggiore per i PFOS lineari rispetto a quelli ramificati (in pomodoro e cavolo), probabilmente a causa dell'elevato ingombro sterico degli isomeri ramificati. In conclusione, l'assorbimento dei PFAA era influenzato anche dal gruppo funzionale oltre che alla lunghezza della catena.

3.5) Terreni ammendati con fanghi di depurazione

In agricoltura viene fatto largo uso di fanghi di depurazione (biosolids) per apportare sostanza organica ai terreni. La presenza di PFAA nei fanghi ad uso agronomico, associata al loro rischio per la salute e alla loro persistenza, ha causato preoccupazione sul possibile ingresso nella catena alimentare di queste molecole. Per questa ragione sono stati eseguiti studi ed è stato riscontrato un BAF>1 per molti PFAA. A causa della complessità analitica di determinare le concentrazioni delle diverse PFAS nei fanghi di depurazione, gli studi sugli apporti in agricoltura da questa sorgente sono ancora scarsi. Uno di questi studi ha valutato l'assorbimento di PFAS da parte di lattuga e pomodoro confrontando tre substrati:

- A) Suolo ammendato con fanghi contaminati da PFAA
- B) Suolo ammendato da lungo tempo con fanghi comunali
- C) Suolo di controllo

Anche se le concentrazioni di PFAA nei substrati erano relativamente basse per la lattuga sono state riscontrate elevate concentrazioni in tutti i trattamenti, mentre nel pomodoro solo per alcune molecole. La correlazione lineare positiva tra assorbimento concentrazione nel suolo suggerisce che il trasporto passivo sia il principale meccanismo di assorbimento e trasporto. Questo studio ha dimostrato un assorbimento preferenziale per i PFCA rispetto ai PFSA, maggiore per i PFAA a catena più corta (Andrea C. Blaine et al., 2013). I risultati di questo studio evidenziano come l'utilizzo di fanghi di depurazione in agricoltura possa essere fonte di PFAS per le piante se contaminati, ed apre altre problematiche di gestione agro-ambientale di cui si dovrà tenere conto in futuro per evitare questa ulteriore via di potenziale esposizione umana.

4) GESTIONE DEI SUOLI CONTAMINATI

Come già discusso le PFAS sono molecole prodotte dall'uomo, con proprietà fisiche e chimiche particolari che permettono loro di essere molto persistenti. Per questa ragione la bonifica delle acque e dei terreni contaminati è spesso complessa. Attualmente ci sono vari metodi e tecnologie per poter gestire questi inquinanti, tuttavia c'è la necessità che vengano fatti ancora molti studi per poter comprendere la loro mobilità, le trasformazioni che avvengono nel suolo e i precisi meccanismi di assorbimento da parte delle piante.

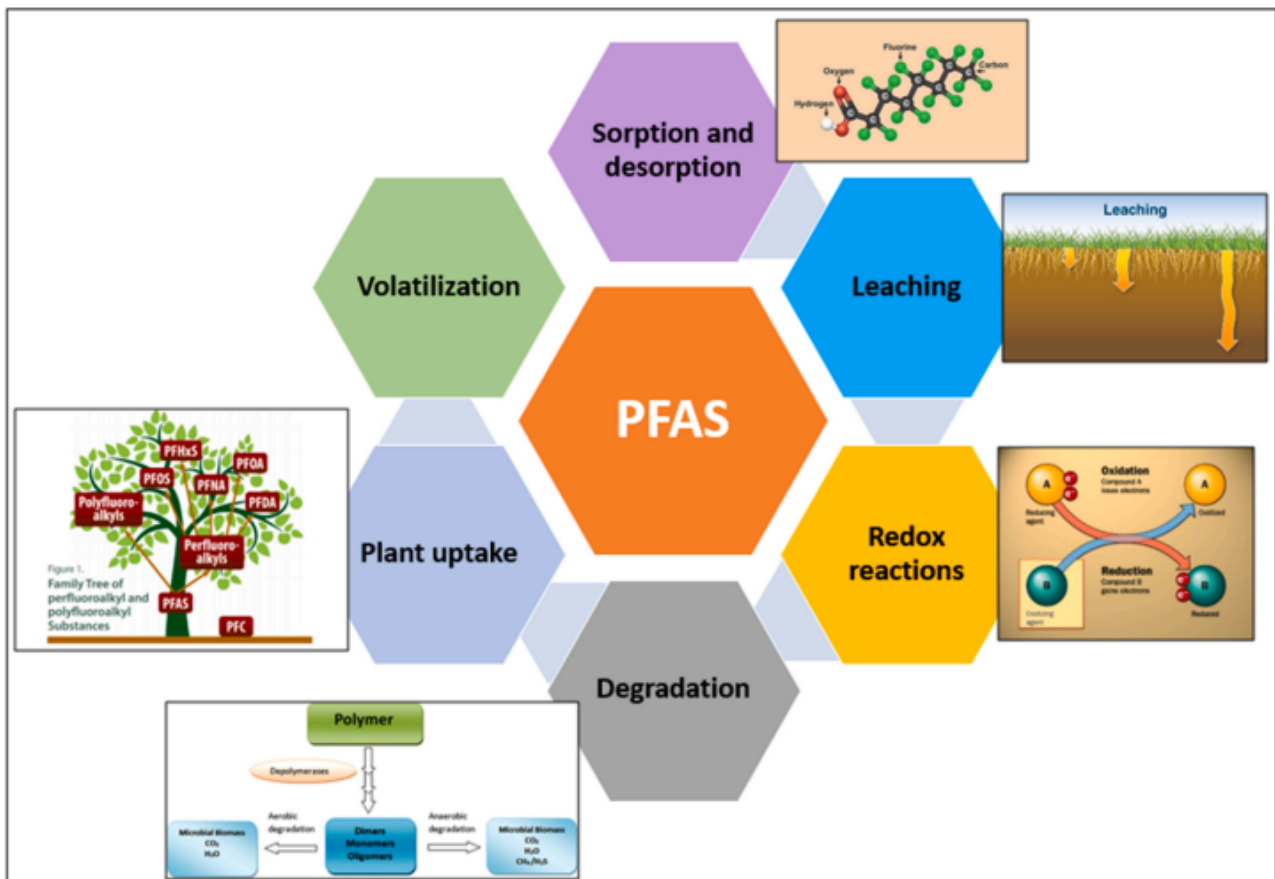


Figura 14. Rappresentazione schematica delle dinamiche delle PFAS nel suolo

4.1) Mobilità delle PFAS nel suolo

Le PFAS possono arrivare in un suolo attraverso varie vie come: l'acqua irrigua, i fanghi di depurazione, la percolazione, le schiume anti-incendio e molte altre ancora. Nel suolo possono avere due destini: essere assorbite dalle particelle e complessarsi con esse o venire asportate dalle piante, degradate o liscivate e quindi allontanarsi. La maggior parte della PFAS, come PFOA e PFOS, in un suolo naturale tendono a essere presenti come anioni dissociati degli acidi, infatti presentano comportamenti sia idrofobici che idrofilici (Bolan et al. 2020), questo rende possibili diversi tipi di interazioni con le particelle del suolo.

È importante notare che la maggior parte degli studi sono stati condotti in suoli naturali o sperimentali, ma nei terreni agricoli il comportamento delle PFAS potrebbe essere molto diverso per via dei costanti apporti di acqua, concimi e ammendanti. Per questo motivo le future ricerche dovranno concentrarsi anche sul loro comportamento nei terreni agricoli.

I due principali tipi di interazione tra le PFAS e le particelle del suolo sono: interazioni idrofobiche con composti aromatici idrofobici e interazioni elettrostatiche di superficie con i minerali del terreno (Hellsing et al., 2016). L'assorbimento e il desorbimento sono principalmente influenzati da: tipo di PFAS, lunghezza della catena, pH del suolo, quantità di sostanza organica, in particolare carbonio organico e la forza ionica della soluzione del suolo. Zhao et al. (2012) hanno dimostrato che in generale le PFAS a catena lunga sono assorbite attraverso attrazione idrofobica, mentre quelle a catena corta attraverso interazioni elettrostatiche.

Essendo anche solubili in acqua, le PFAS, sono soggette a lisciviazione. Questo fenomeno è particolarmente intenso in suoli in cui la sostanza organica è poco presente e la capacità di assorbimento è bassa, ad esempio nei terreni sabbiosi. La mobilità è pertanto influenzata dal grado di assorbimento e dalla possibilità di legarsi alle particelle del suolo e ai sedimenti durante il trasporto tramite il mezzo liquido. Inoltre sono importanti i fenomeni di trasformazione e degradazione, che possono essere biotici o abiotici, che aumentano ancora la mobilità delle PFAS in quanto possono fornire una fonte di contaminazione indiretta di inquinanti attraverso la trasformazione di vari precursori. Le conoscenze attuali non sono però esaustive riguardo a questi meccanismi e molti intermedi delle varie reazioni sono ancora sconosciuti.

4.2) Tecnologie di bonifica

Le principali tecniche di bonifica dei terreni contaminati sono tre: la mobilizzazione, l'immobilizzazione e la distruzione delle PFAS. La gestione di questi suoli è però molto complessa per via delle peculiari caratteristiche di queste sostanze e ci sono molteplici effetti positivi e/o negativi da considerare. Tutti i processi si concentrano su PFOA e PFOS, che sono i contaminanti più studiati e più presenti nelle matrici ambientali, tuttavia ci sono molte altre molecole inquinanti che possono essere presenti contemporaneamente e su cui le tecniche di bonifica possono non essere altrettanto efficaci. È opportuno fare ricerca in questo ambito e sarà fondamentale il monitoraggio sul lungo periodo per verificare l'efficacia dei metodi utilizzati. Inoltre è importante capire quali sono i risultati in terreni agrari, che come già detto sono più imprevedibili per via degli input esterni. Dal punto di vista applicativo deve essere valutata l'economicità e la sostenibilità di questi metodi in un'ottica di applicazione su ampie superfici e non solamente a livello sperimentale.

4.2.1. Mobilizzazione

La mobilizzazione prevede due passaggi: il primo consiste nell'effettiva messa in soluzione delle PFAS attraverso solubilizzazione, deassorbimento e reazioni di complessazione e il secondo in cui avviene l'effettiva rimozione dell'inquinante dal suolo attraverso lavaggi o assorbimento da parte delle piante. Nel caso dei POP la mobilizzazione può essere facilitata attraverso l'utilizzo di ammendanti (Bolan et al. 2020).

La tecnica del *soil washing*, per le PFAS, prevede l'immissione in un terreno una grande quantità di una soluzione ricca di liscivianti quali i surfattanti anionici, solventi, acidi o basi per indurre il desorbimento e la solubilizzazione degli inquinanti. Successivamente, concentrate le PFAS in soluzione, si procede a decontaminare l'acqua inquinata *ex-situ*. Questo metodo consente di trattare grandi superfici e di utilizzare metodi avanzati come l'osmosi inversa e filtri a carboni attivi per decontaminare l'acqua.

Il *fitorisanamento* invece prevede l'utilizzo di piante che asportino dal terreno le PFAS per eliminarle successivamente. È un processo più lento che però ha un costo molto minore rispetto a tutti gli altri metodi che porta anche altri vantaggi ecosistemici. Inoltre nell'Articolo 5 dell'allegato 4 del DM 46/2019 è indicato: "Ove possibile, pertanto, sarà data la preferenza ad interventi di bio-, fito-risanamento con piante poliennali, che presentano numerosi vantaggi rispetto ai trattamenti fisico-chimici: messa in sicurezza effettiva (impedimento fisico all'uso improprio dei suoli inquinati); economicità; miglioramento del paesaggio; miglioramento della fertilità dei suoli; impedimento all'uso non agricolo dei suoli (nuove edificazioni). In caso di contaminazione da inquinanti organici, la tecnica di fitodegradazione descritta al punto 1 può rappresentare la chiave di volta perché consente di associare il mantenimento di un paesaggio rurale alla naturale degradazione dei composti organici. In questo caso, l'utilizzo di specie arboree dotate di un apparato radicale adeguatamente fitto e profondo può essere coadiuvato da un prato di *lolium*, il cui effetto dell'apparato radicale su IPA ed Idrocarburi è stato comprovato da tempo." Il fitorisanamento comprende i seguenti processi:

- 1) fitodegradazione: azione delle piante e dei microorganismi rizosferici sulla degradazione/detossificazione degli inquinati organici presenti nel suolo;
- 2) rizofiltrazione: decontaminazione di una fase acquosa attraverso processi di adsorbimento ed assorbimento da parte delle radici delle piante;
- 3) fitostabilizzazione: diminuzione della pericolosità di alcune sostanze riducendone la biodisponibilità;
- 4) fitoestrazione: rimozione degli inquinanti dal suolo attraverso l'accumulo nella biomassa delle piante.

Attualmente rappresenta il metodo più interessante a livello agrario per via del basso impatto ambientale e dei bassi costi.

4.2.2. Immobilizzazione

L'immobilizzazione è una tecnica che consente di fissare le PFAS in soluzione nella fase solida del suolo in modo da ridurre la mobilità e la biodisponibilità. Per fare ciò vengono apportati al terreno ammendanti ricchi di carbonio, argille o surfattanti ionici. Un'importante risorsa in questo ambito può essere il biochar, un materiale ricco di carbonio derivante dalla pirolisi di biomassa vegetale o animale che aumenta la capacità di scambio cationico. Vari studi hanno dimostrato l'efficacia di questa tecnica, che può arrivare a immobilizzare percentuali elevatissime di inquinate. Rimane il problema di base, cioè che anche se le PFAS sono rese meno biodisponibili, il loro contenuto nel suolo rimane inalterato e non diminuisce, quindi il rischio permane e anzi c'è la possibilità che successivamente entrino nuovamente nella soluzione circolante a seguito di processi degradativi.

4.2.3. Degradazione

La bonifica per degradazione può portare ad una completa decontaminazione dalle PFAS e può avvenire attraverso processi biotici o abiotici. Il biorisanamento attraverso l'utilizzo di microrganismi, naturali o ricombinanti, può essere efficace per molti POP, tuttavia le PFAS si sono dimostrate molto resistenti a causa del loro elevato stato di ossidazione. Buoni risultati sono stati ottenuti per via di *P. plecoglossicida*, *P. parafulva*, *Acidimicrobium sp.* e *P. aeruginosa* (Bolan et al. 2020). Il problema di questo metodo è che spesso la degradazione avviene solo per le componenti non fluorinate delle molecole, perciò la parte rimanente è proprio quella a più alto rischio. Ad oggi non ci sono studi che dimostrino una possibilità da parte dei microrganismi di biodegradare completamente le PFAS, inoltre non ci sono esperienze svolte in campo che indagano questi meccanismi.

In alternativa al biorisanamento si possono effettuare trattamenti chimici attraverso reazioni di trasformazione in sostanze dotate di una minore tossicità e/o mobilità o fisici. Con i trattamenti chimici si utilizza un forte agente ossidante nella matrice contaminata, con il quale si possono innescare importanti reazioni di ossidazione che consentano una completa mineralizzazione dell'inquinante. I trattamenti fisici prevedono invece di portare il terreno ad elevatissime temperature attraverso vari metodi, provocando la volatilizzazione degli inquinati e la loro rapida ossidazione con formazione di composti inorganici. Queste tecnologie non hanno interesse agrario e sono difficilmente applicabili su larga scala, in quanto spesso i materiali utilizzati sono molto costosi, i residui chimici possono causare

ulteriori danni ambientali e con la degradazione dell'inquinante può avvenire anche una pesante alterazione del substrato.

Di particolare interesse per la mia tesi è da sottolineare che ad oggi, nessuna delle tecnologie di decontaminazione o di gestione del suolo sono efficaci per ridurre l'impatto ambientale delle PFAS. Principale motivazione è da ricercarsi nella loro elevatissima stabilità chimica, descritta nell'introduzione, che rende troppo alta l'energia di attivazione necessaria per i microrganismi potenzialmente capaci di degradare tali sostanze e alla loro peculiare dinamica ambientale che li rende particolarmente mobili e ripartiti in associazione con diverse fasi solide e liquide del suolo.

5) CONCLUSIONI

Le PFAS sono inquinanti organici molto mobili e persistenti negli ecosistemi, inclusi quelli agricoli. Purtroppo i casi di contaminazione sono innumerevoli e tutto il territorio italiano ne è interessato, con casi particolarmente gravi in Veneto, Toscana, Piemonte e Lombardia. Per i suoli agricoli la principale fonte di contaminazione è l'acqua irrigua, seguita da ammendanti e fanghi di depurazione inquinati. Se l'acqua della rete idrica è gestibile e controllabile attraverso sistemi di filtraggio, tali tecnologie non sono sostenibili per le acque irrigue a causa dei grandi volumi da trattare e ad oggi si è preferito vietare l'attingimento ai pozzi contaminati. Il comportamento delle PFAS nel suolo è dinamico e molto complesso da comprendere per via della natura anfifilica e dell'elevata solubilità in acqua. Queste molecole possono complessarsi ed essere assorbite dai colloidi del suolo, questo fenomeno dipende principalmente dalle caratteristiche del suolo stesso. Le ricerche mostrano che fattori pedologici importanti sono la quantità di sostanza organica e la tipologia di argille, che influenzano la capacità scambio ionico e i fenomeni di adsorbimento per meccanismi idrofobici. Le piante possono assorbire le PFAS dal suolo e accumularle nei loro organi; per questo alte concentrazioni di queste sostanze nei suoli agricoli e nelle acque di irrigazione rappresentano un potenziale rischio per la salute delle popolazioni esposte ad alimenti contaminati. Infatti, sebbene la principale fonte di esposizione per l'uomo siano l'acqua potabile e i prodotti ittici, anche i vegetali e i prodotti animali possono fornire input importanti. Gli studi eseguiti fin'ora riportano effetti nocivi per le PFAS, in particolare PFOS e PFOA. Tuttavia è importante notare che per moltissimi altri composti mancano dati eco-tossicologici e sull'impatto che essi possono avere sulla salute. Attualmente la preoccupazione si sta infatti volgendo alle PFAS prodotte con processi di nuova generazione denominati GenX, usati come sostituti a minor impatto ambientale rispetto al PFOA in macchinari ad alte prestazioni.

Ad oggi, i meccanismi molecolari attraverso i quali le PFAS riescono ad attraversare le membrane delle cellule vegetali non sono chiari, lo stesso vale per i meccanismi di trasporto nel sistema vascolare delle piante e alla loro traslocazione e accumulo in foglie e frutti. Molte ricerche studiano questi aspetti e sembra assodato che la maggiore influenza su assorbimento, traslocazione e accumulo siano dovuti alla lunghezza della catena, ai gruppi funzionali, alla concentrazione nel suolo e alle caratteristiche del suolo quali contenuto sostanza organica, salinità e valore del pH. I dati ricavabili dalla letteratura sono però ancora molto variabili, per questo è importante proseguire le ricerche in un'ottica di gestione del rischio, per ridurre l'esposizione dell'uomo.

Inoltre, le piante in pieno campo oltre ad essere esposte a diverse PFAS, lo sono anche a prodotti fitosanitari, altri inquinanti e tossine. Per questo è anche importante capire se

l'esposizione a più fattori di stress contemporaneamente alteri la fitotossicità delle PFAS. In questo senso si può valutare anche a livello genetico la risposta metabolica e le molecole segnale coinvolte nei meccanismi di tolleranza agli stress indotti dalle PFAS.

Il mio auspicio è che le ricerche, attualmente svolte anche dal gruppo di chimica agraria del DAFNAE dell'Università di Padova chiariscano i meccanismi di assorbimento da parte delle piante in modo da poter meglio gestire le produzioni agrarie in aree contaminate. Oltre a questo sarà importante anche lo sviluppo di tecniche di bonifica sempre più efficienti e sostenibili, ambientalmente e economicamente, in modo da poter bonificare i suoli che, tra le risorse naturali essenziali per la produzione agraria, rappresentano quella più vulnerabile perché non rinnovabile.

6) BIBLOGRAFIA

1. Andersen ME, Butenhoff JL, Chang SC, Farrar DG, Kennedy GL Jr, Lau C, Olsen GW, Seed J, Wallace KB. Perfluoroalkyl acids and related chemistries--toxicokinetics and modes of action. *Toxicol Sci.* 2008 Mar;102(1):3-14. doi: 10.1093/toxsci/kfm270. Epub 2007 Nov 13. PMID: 18003598.
2. Blaine AC, Rich CD, Hundal LS, Lau C, Mills MA, Harris KM, Higgins CP. Uptake of perfluoroalkyl acids into edible crops via land applied biosolids: field and greenhouse studies. *Environ Sci Technol.* 2013 Dec 17;47(24):14062-9. doi: 10.1021/es403094q. Epub 2013 Nov 21. PMID: 24206563.
3. Bolan N, Sarkar B, Yan Y, Li Q, Wijesekara H, Kannan K, Tsang DCW, Schauer M, Bosch J, Noll H, Ok YS, Scheckel K, Kumpiene J, Gobindlal K, Kah M, Sperry J, Kirkham MB, Wang H, Tsang YF, Hou D, Rinklebe J. Remediation of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) contaminated soils - To mobilize or to immobilize or to degrade? *J Hazard Mater.* 2021 Jan 5;401:123892. doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.123892. Epub 2020 Sep 9. PMID: 33113753; PMCID: PMC8025151.
4. Buck RC, Franklin J, Berger U, Conder JM, Cousins IT, de Voogt P, Jensen AA, Kannan K, Mabury SA, van Leeuwen SP. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: terminology, classification, and origins. *Integr Environ Assess Manag.* 2011 Oct;7(4):513-41. doi: 10.1002/ieam.258. PMID: 21793199; PMCID: PMC3214619.
5. Domingo JL. Health risks of dietary exposure to perfluorinated compounds. *Environ Int.* 2012 Apr;40:187-195. doi: 10.1016/j.envint.2011.08.001. Epub 2011 Aug 23. PMID: 21864910.
6. Felizeter S, McLachlan MS, de Voogt P. Uptake of perfluorinated alkyl acids by hydroponically grown lettuce (*Lactuca sativa*). *Environ Sci Technol.* 2012 Nov 6;46(21):11735-43. doi: 10.1021/es302398u. Epub 2012 Oct 18. PMID: 23043263.
7. Fenton SE, Ducatman A, Boobis A, DeWitt JC, Lau C, Ng C, Smith JS, Roberts SM. Per- and Polyfluoroalkyl Substance Toxicity and Human Health Review: Current State of Knowledge and Strategies for Informing Future Research. *Environ Toxicol Chem.* 2021 Mar;40(3):606-630. doi: 10.1002/etc.4890. Epub 2020 Dec 7. PMID: 33017053; PMCID: PMC7906952.
8. Ghisi R, Vamerali T, Manzetti S. Accumulation of perfluorinated alkyl substances (PFAS) in agricultural plants: A review. *Environ Res.* 2019 Feb;169:326-341. doi: 10.1016/j.envres.2018.10.023. Epub 2018 Oct 30. PMID: 30502744.
9. Hearon SE, Orr AA, Moyer H, Wang M, Tamamis P, Phillips TD. Montmorillonite clay-based sorbents decrease the bioavailability of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) from soil and their translocation to plants. *Environ Res.* 2022 Apr 1;205:112433. doi: 10.1016/j.envres.2021.112433. Epub 2021 Dec 4. PMID: 34875259; PMCID: PMC8760172.
10. Helsing MS, Josefsson S, Hughes AV, Ahrens L. Sorption of perfluoroalkyl substances to two types of minerals. *Chemosphere.* 2016 Sep;159:385-391. doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.06.016. Epub 2016 Jun 17. PMID: 27323291.
11. Krafft MP, Riess JG. Selected physicochemical aspects of poly- and perfluoroalkylated substances relevant to performance, environment and sustainability-part one. *Chemosphere.* 2015 Jun;129:4-19. doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.08.039. Epub 2014 Sep 20. PMID: 25245564.
12. Krippner J, Brunn H, Falk S, Georgii S, Schubert S, Stahl T. Effects of chain length and pH on the uptake and distribution of perfluoroalkyl substances in maize (*Zea mays*). *Chemosphere.* 2014 Jan;94:85-90. doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.09.018. Epub 2013 Oct 3. PMID: 24095614.
13. Lesmeister L, Lange FT, Breuer J, Biegel-Engler A, Giese E, Scheurer M. Extending the knowledge about PFAS bioaccumulation factors for agricultural plants - A review. *Sci Total Environ.* 2021 Apr 20;766:142640. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.142640. Epub 2020 Oct 3. PMID: 33077210.

14. Mei W, Sun H, Song M, Jiang L, Li Y, Lu W, Ying GG, Luo C, Zhang G. Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in the soil-plant system: Sorption, root uptake, and translocation. *Environ Int.* 2021 Nov;156:106642. doi: 10.1016/j.envint.2021.106642. Epub 2021 May 15. PMID: 34004449.
15. Monika Shobhna Lal, Mallavarapu Megharaj, Ravi Naidu, Md Mezbau Bahar, Uptake of perfluorooctane sulfonate (PFOS) by common home-grown vegetable plants and potential risks to human health, *Environmental Technology & Innovation*, Volume 19, 2020, 100863, ISSN 2352-1864, <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100863>.
16. Stahl T, Heyn J, Thiele H, Hüther J, Failing K, Georgii S, Brunn H. Carryover of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) from soil to plants. *Arch Environ Contam Toxicol.* 2009 Aug;57(2):289-98. doi: 10.1007/s00244-008-9272-9. Epub 2008 Dec 27. PMID: 19112561.
17. Wang TT, Ying GG, He LY, Liu YS, Zhao JL. Uptake mechanism, subcellular distribution, and uptake process of perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonic acid by wetland plant *Alisma orientale*. *Sci Total Environ.* 2020 Sep 1;733:139383. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.139383. Epub 2020 May 13. PMID: 32446090.
18. Xu B, Qiu W, Du J, Wan Z, Zhou JL, Chen H, Liu R, Magnuson JT, Zheng C. Translocation, bioaccumulation, and distribution of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in plants. *iScience.* 2022 Mar 11;25(4):104061. doi: 10.1016/j.isci.2022.104061. PMID: 35345465; PMCID: PMC8957016.
19. Zhang D, Zhang W, Liang Y. Distribution of eight perfluoroalkyl acids in plant-soil-water systems and their effect on the soil microbial community. *Sci Total Environ.* 2019 Dec 20;697:134146. doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.134146. Epub 2019 Aug 27. PMID: 31484094.
20. Zhang W, Zhang D, Zagorevski DV, Liang Y. Exposure of *Juncus effusus* to seven perfluoroalkyl acids: Uptake, accumulation and phytotoxicity. *Chemosphere.* 2019 Oct;233:300-308. doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.05.258. Epub 2019 May 31. PMID: 31176131.
21. Zhao H, Qu B, Guan Y, Jiang J, Chen X. Influence of salinity and temperature on uptake of perfluorinated carboxylic acids (PFCAs) by hydroponically grown wheat (*Triticum aestivum* L.). *Springerplus.* 2016 Apr 27;5:541. doi: 10.1186/s40064-016-2016-9. PMID: 27186505; PMCID: PMC4846607.
22. Zhao L, Zhu L, Yang L, Liu Z, Zhang Y. Distribution and desorption of perfluorinated compounds in fractionated sediments. *Chemosphere.* 2012 Sep;88(11):1390-7. doi: 10.1016/j.chemosphere.2012.05.062. Epub 2012 Jun 15. PMID: 22704205.
23. 2006, DIRETTIVA 2006/122/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO che modifica, per la trentesima volta, la direttiva 76/769/CEE del Consiglio concernente il ravvicinamento delle disposizioni legislative, regolamentari e amministrative degli Stati membri relative alle restrizioni in materia di immissione sul mercato e di uso di talune sostanze e preparati pericolosi (perfluorooctano sulfonati), 12 dicembre
24. 2019, D.L. 1/03/2019, n. 46, "Regolamento relativo agli interventi di bonifica, di ripristino ambientale e di messa in sicurezza, d'emergenza, operativa e permanente, delle aree destinate alla produzione agricola e all'allevamento, ai sensi dell'articolo 241 del del decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152", 1° marzo
25. 2022, RACCOMANDAZIONE (UE) 2022/1431 DELLA COMMISSIONE relativa al monitoraggio delle sostanze perfluoroalchiliche negli alimenti, 24 agosto
26. 2022, REGOLAMENTO (UE) 2022/2388 DELLA COMMISSIONE che modifica il regolamento (CE) n. 1881/2006 per quanto riguarda i tenori massimi di sostanze perfluoroalchiliche in alcuni prodotti alimentari, 7 dicembre

SITOGRAFIA

27. Sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) - Regione del Veneto, 2017, <https://www.regione.veneto.it/web/ambiente-e-territorio/pfas>
28. Sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) - Arpa Veneto, 2020, <https://www.arpa.veneto.it/arpav/pagine-generiche/sostanze-perfluoro-alchiliche-pfas>
29. Consiglio Regionale del Veneto – Dossier, Contaminazione da sostanze perfluoroalchiliche (PFAS), 2016
30. World Health Organization Regional Office for Europe, 2016, Keeping our water clean: the case of water contamination in the Veneto region, Italy
31. https://pfas1.itrcweb.org/fact_sheets_page/PFAS_Fact_Sheet_History_and_Use_April2020.pdf
32. [https://it.wikipedia.org/wiki/GenX_\(composto_chimico\)](https://it.wikipedia.org/wiki/GenX_(composto_chimico))
33. <https://echa.europa.eu/hot-topics/perfluoroalkyl-chemicals-pfas>
34. https://pfas-1.itrcweb.org/wp-content/uploads/2020/10/f_and_t_508_2020Aug.pdf
35. <https://www.epa.gov/sdwa/questions-and-answers-drinking-water-health-advisories-pfoa-pfos-genx-chemicals-and-pfbs>
<https://www.efsa.europa.eu/it/topics/topic/environmental-risk-assessment>
36. <https://www.salute.gov.it/portale/rischioAlimentare/dettaglioContenutiRischioAlimentare.jsp?lingua=italiano&id=4840&area=Valutazione%20rischio%20catena%20alimentare&menu=rischio>
37. <https://www.isprambiente.gov.it/contentfiles/00003900/3993-c2738-m3-u1.pdf>