

PFAS e Bioaccumulo nelle piante: stato dell'arte e tecniche analitiche

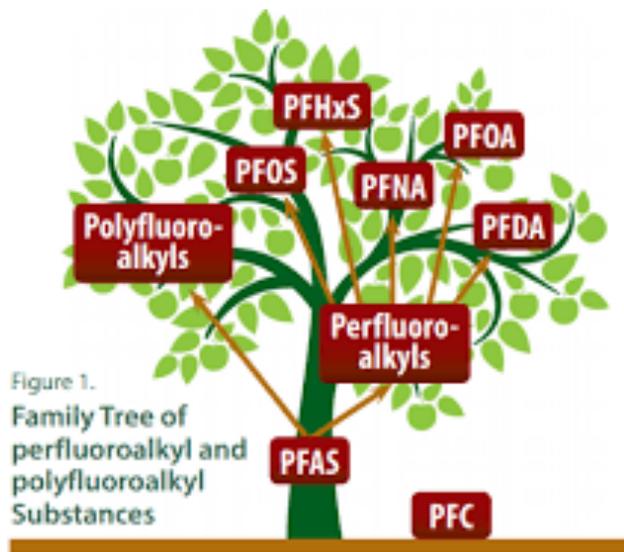


Dr. Francesco Maria Bucarelli – FOSAN ETS

13 giugno - PFAS e Rifiuti: Abbiamo un Problema! Un Focus per una Gestione Responsabile e Sostenibile

Quali sono i PFAS che si analizzano?

I PFAS sono **composti fluorurati**, generalmente idrofobici e lipofobici, ampiamente utilizzati per applicazioni industriali e domestiche.



I PFAS più analizzati ad oggi sono l'**Acido Perfluorooctansulfonico (PFOS)** e l'**Acido Perfluorooctanoico (PFOA)**, entrambi appartenenti ai surfattanti organici (per)fluorurati.

PFOA: classificato come «*cancerogeno per l'uomo*» (Gruppo 1)
PFOS: classificato come «*possibile cancerogeno per l'uomo*» (Gruppo 2B).

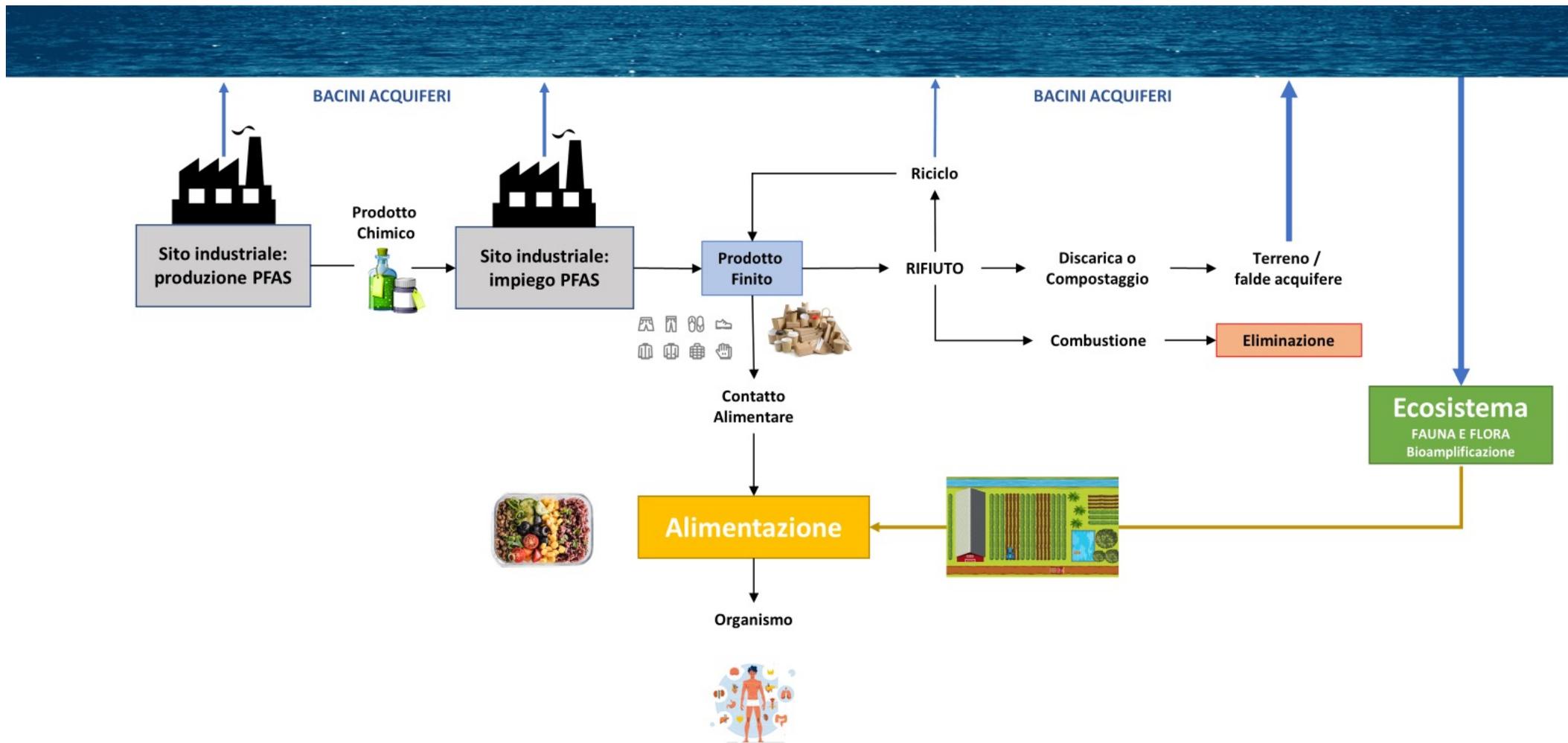
Dall'Agencia Internazionale per la Ricerca sul Cancro (**IARC**) dell'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS) a dicembre 2023.

Principali usi industriali dei PFAS



- Coperture antimacchia e impermeabilizzanti per tessuti e tappeti;
- Pellicole resistenti all'olio per prodotti adatti al contatto alimentare (carta da forno, packaging per fast food, sacchetti per pop corn, ecc.);
- Rivestimenti antiaderenti per pentole e padelle;
- Schiume antincendio, cere per pavimenti, pesticidi;
- Cosmetica e prodotti della persona
- In prodotti che non ti aspetti: carta igienica

Il Ciclo dei PFAS



Fonti di assunzione dei PFAS per l'essere umano

Il *ciclo dei PFAS*: dall'**industria** e dai prodotti di consumo alle discariche, alle matrici ambientali, fino alle **nostre tavole**.

L'essere umano viene a contatto con queste sostanze soprattutto tramite **l'acqua** potabile e **l'alimentazione**.

Il decreto legislativo 18/23, fissa un limite di **0,50 µg/l** per la totalità dei PFAS e di **0,10 µg/l** per quelli ritenuti preoccupanti nelle acque destinate al consumo umano. Soltanto la regione Veneto ha emesso una nota in relazione al Regolamento (UE) 2022/2388 per il monitoraggio delle acque ad uso **zootecnico**.

Il regolamento (UE) 2022/2388 introduce limiti alla presenza dei PFAS su alcuni alimenti di **origine animale**: fissa i tenori massimi in microgrammi /Kg in peso fresco di alimento per ciascuno dei 4 tipi di PFAS più noti (PFOS, PFOA, PFNA e PFHxS) e la loro somma. Tra gli alimenti ora soggetti ai nuovi limiti vi sono **uova, carne, pesce, crostacei, molluschi, fraguglie**.



Disegno di legge n. 2392: *Misure urgenti per la riduzione dell'inquinamento da sostanze poli e perfluoroalchiliche (PFAS) e per il miglioramento della qualità delle acque destinate al consumo umano.*

Il DdL 2392 mira a ridurre, e se possibile annullare, l'immissione nell'ambiente attraverso gli scarichi di sostanze poli e perfluoroalchiliche e mira a valutare l'effettivo stato delle acque, rifacendosi al rapporto dell'ISPRA 323/2020 riguardante le **risorse idriche** del territorio italiano.

È ancora **in discussione** da quando è stato presentato nel **2021**.

E una legge sulla qualità delle acque d'irrigazione?

Una legge sui limiti della presenza di PFAS negli
alimenti di origine vegetale?

Ancora non c'è.



Proprietà dei PFAS responsabili di persistenza e mobilità nell'ambiente

Specificità

- La differenza di elettronegatività tra C e F conferisce una **polarità** e un momento dipolare al legame CF, l'alta densità di elettroni intorno a F conferisce **carattere ionico** al legame C con la creazione di cariche parziali degli atomi (C δ^+ , F δ^-).
- I PFAS nell'ambiente acquatico tendono a formare micelle escludendo le molecole d'acqua associate acquisendo **idrofobicità** e aggregazione sopramolecolare.
- Forza del legame C-F, idrofobicità e aggregazione delle molecole, la bassa capacità di estrarre F dagli enzimi ossidativi sono le principali barriere energetiche alla biodegradazione.
- Queste caratteristiche conferiscono stabilità chimica e **mobilità** ambientale.
- Il bioaccumulo di molte classi di PFAS è accertato in tutte le matrici ambientale, anche nelle **piante**.

Ciclo dei PFAS nell'ambiente agrario

Principali **input** di PFAS nell'ambiente agrario:

- Acque irrigue contaminate
- Fanghi di depurazione
- Compost e altri ammendanti
- Additivi o contaminanti di prodotti agrochimici

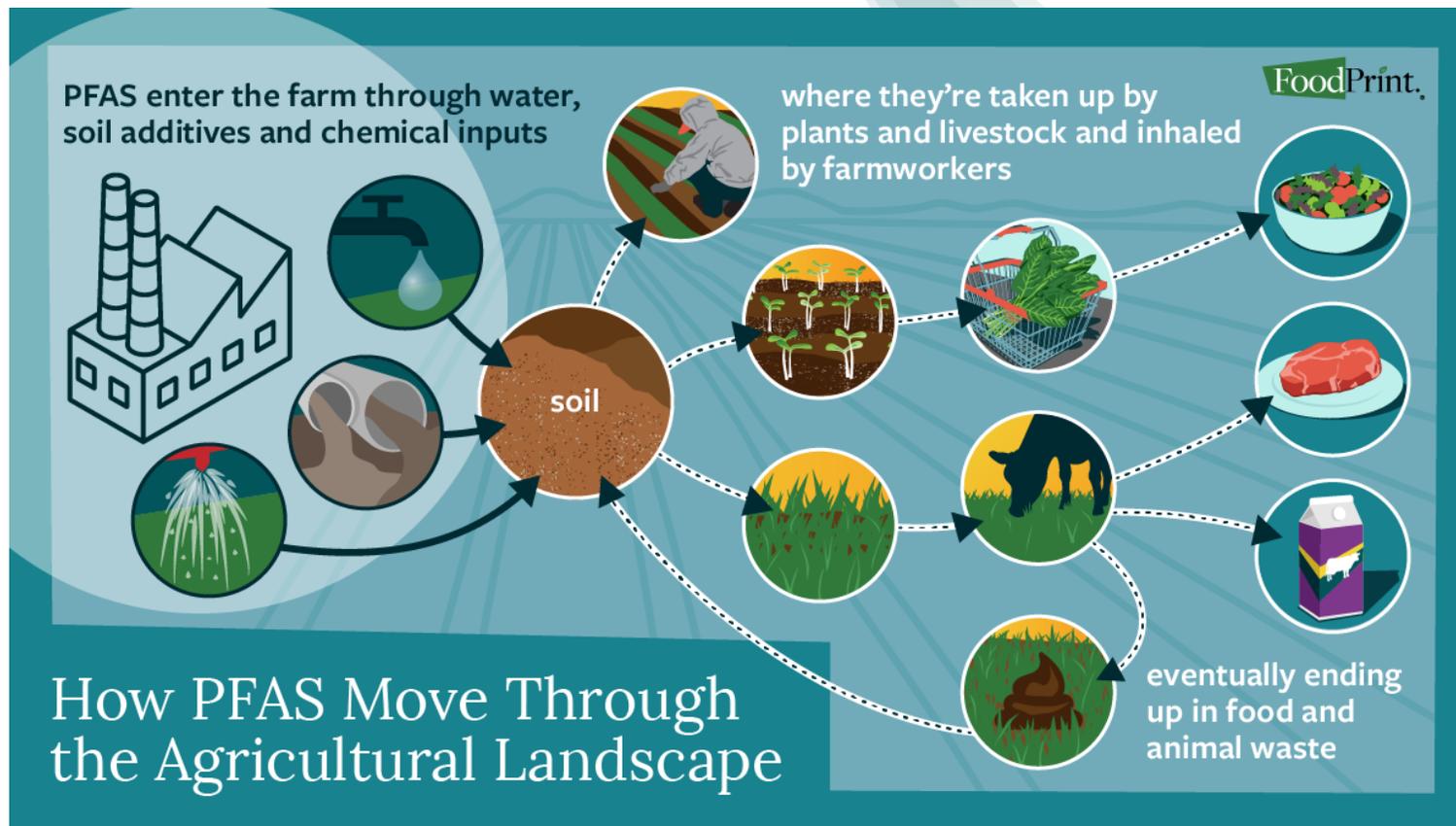


Immagine dal sito web FOODPRINT

<https://foodprint.org/reports/the-foodprint-of-pfas/#easy-footnote-bottom-87-17251>

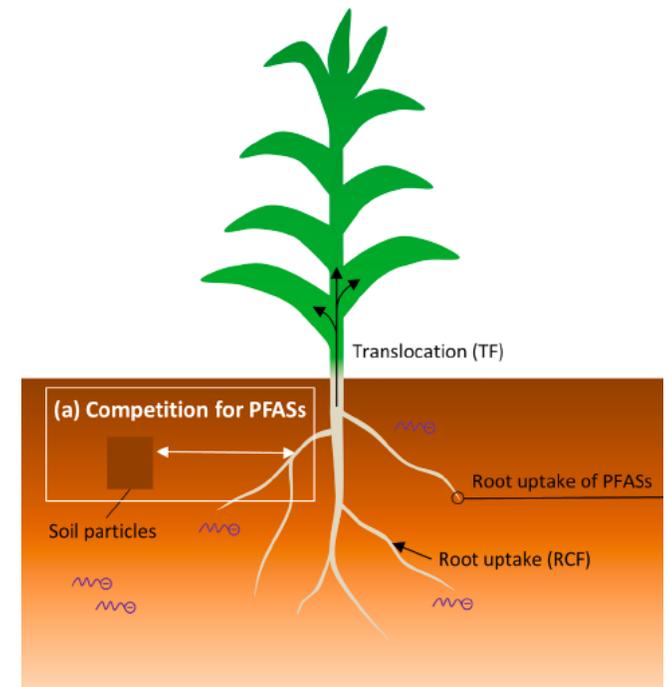
Bioaccumulo dal suolo ai vegetali

Il sistema **suolo-pianta** gioca un ruolo importante nel **bioaccumulo** di PFAS.

Trasferimento di PFAS a piante e pascoli: dal suolo i PFAS vengono assorbiti dalle **radici** delle piante.

Alcune caratteristiche:

- L'assorbimento nelle radici aumenta *in relazione alla lunghezza della catena*.
- Le velocità di trasferimento sono *più elevate per i PFAS a catena corta*.
- La velocità di trasferimento diminuisce dalle radici alle foglie ai frutti, a causa delle barriere naturali all'interno delle piante.
- I fattori di traslocazione sono *inversamente correlati all'idrofobicità del PFAS*.
- Nondimeno, i PFAS sono stati rilevati nella **frutta**.

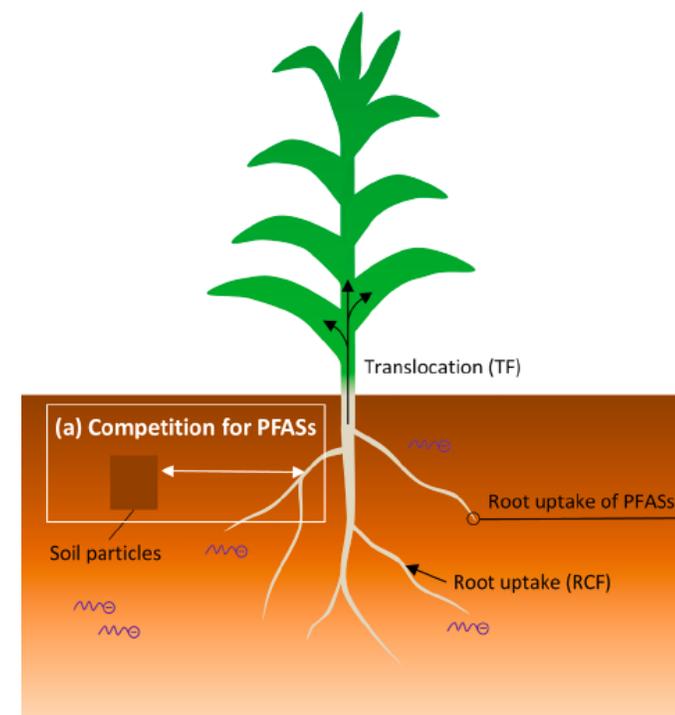


Ad oggi si ritiene che i PFAS vengano assorbiti dalle piante soprattutto a livello radicale, ma non solo.

Nonostante non siano state definite le principali vie di assorbimento dei PFAS, è chiaro che l'assorbimento avviene in relazione anche alla **dimensione** della radice, all'estensione della stessa, nonché all'estensione della parte aerea della pianta (fusto, foglie, fiori, frutti).

I meccanismi specifici di assorbimento dei PFAS non sono ancora del tutto noti, ma indicano che l'assorbimento è mediato da trasportatori di membrana e sono influenzati dalla **salinità** del suolo/ambiente, dal **pH** e dalla **lunghezza delle catene** del PFAS.

Ad es: è stato visto che l'assorbimento diminuiva all'aumentare della lunghezza della catena passando da 4 C (PFBA) a 7 C (PFHpA), questo potrebbe spiegarsi con il fatto che, in generale, le molecole più piccole e più apolari si dissolvono più facilmente nella fase lipidica della membrana e la oltrepassano.



Accumulo di PFAS in piante agrarie

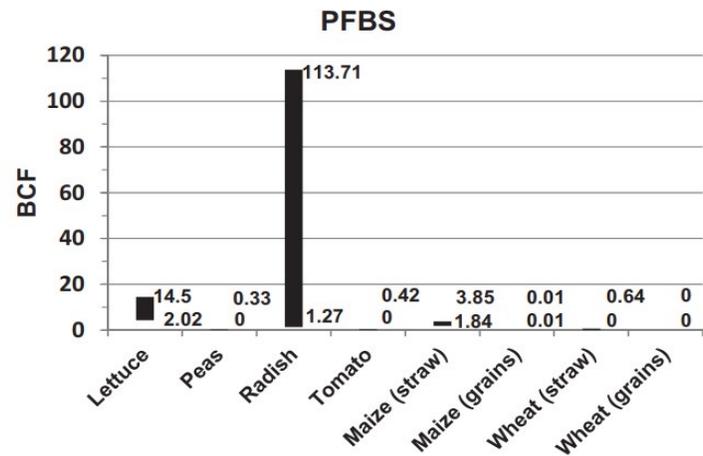
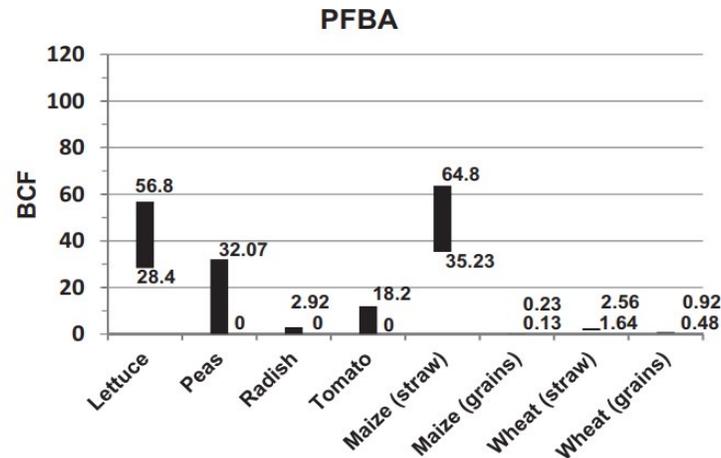


Fig. 1. Bioconcentration factors (BCF) for PFBA and PFBS in vegetable edibile



ELSEVIER

Contents lists available at [ScienceDirect](https://www.sciencedirect.com)

Environmental Research

journal homepage: www.elsevier.com/locate/envres

Review article

Accumulation of perfluorinated alkyl substances (PFAS) in agricultural plants: A review

Rossella Ghisi^{a,*}, Teofilo Vamerali^a, Sergio Manzetti^{b,c}

^a Department of Agronomy, Food, Natural Resources, Animals and the Environment (DAFNAE), University of Padua, Viale dell'Università 16, 35020 Legnaro, Padua, Italy

^b Fjordforsk A/S, Institute for Science and Technology, Midtun 6894, Vangsnes, Norway

^c Uppsala Centre for Computational Sciences, Dept. of Cell & Molec. Biol., Uppsala University, Box 596, 75124 Uppsala, Sweden

PFAS: se li cerchi li trovi

Perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate co-exposure induced changes of metabolites and defense pathways in lettuce leaves ☆

Pengyang Li ^{a, b}, Xihui Oyang ^{b, c}, Xiaocan Xie ^d, Yang Guo ^e, Zhifang Li ^d, Jialin Xi ^e, Dongxue Zhu ^b, Xiao Ma ^b, Bin Liu ^b, Jiuyi Li ^{a, d, e}, Zhiyong Xiao ^{b, c, d, e}

Phytotoxicity induced by perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate via metabolomics

Pengyang Li ^{a, b}, Xihui Oyang ^{b, c}, Xiaocan Xie ^d, Zhifang Li ^d, Hongju Yang ^b, Jialin Xi ^e, Yang Guo ^e, Xiujun Tian ^a, Bin Liu ^c, Jiuyi Li ^{a, d, e}, Zhiyong Xiao ^{b, c, d, e}

Metabolic regulations in lettuce root under combined exposure to perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate in hydroponic media

Pengyang Li ^{a, b}, Zhiyong Xiao ^{b, c}, Jiang Sun ^{b, c}, Xihui Oyang ^{b, c}, Xiaocan Xie ^d, Zhifang Li ^d, Xiujun Tian ^a, Jiuyi Li ^{a, d, e}

Long-term behavior of PFAS in contaminated agricultural soils in Germany

Klaus Röhler ¹, Alexander Arthur Haluska ^{1, 2, 3, 4}, Bernd Susset, Binlong Liu, Peter Grathwohl ¹

PFAS concentrations in soils: Background levels versus contaminated sites

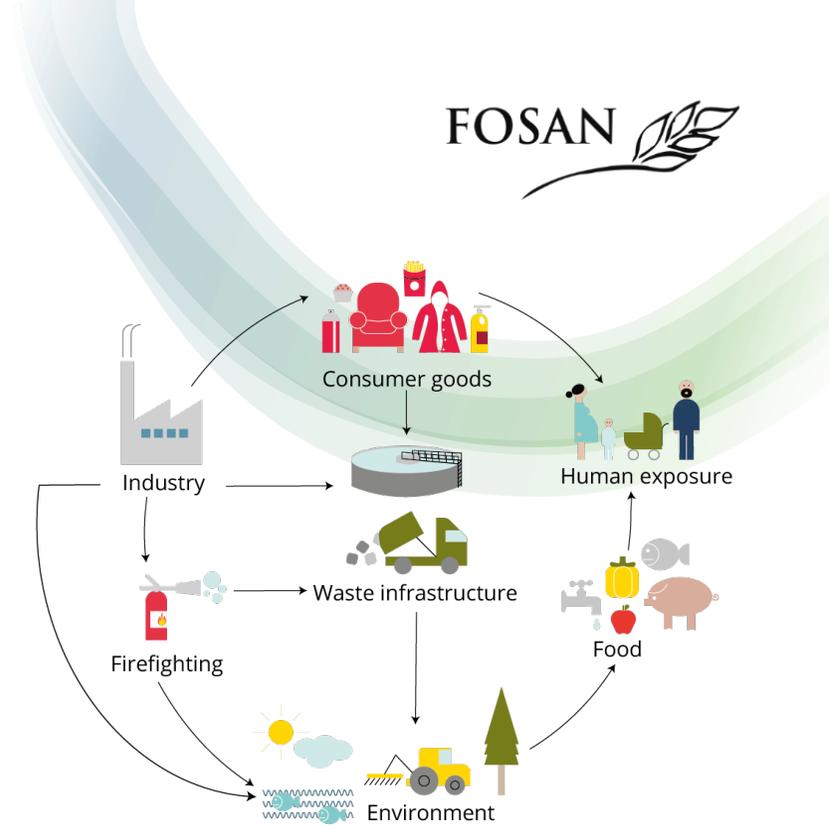
Mark L. Brusseau ^{a, b, 2, 3, 4}, R. Hunter Anderson ^e, Bo Guo ^b

Stress response and tolerance to perfluorooctane sulfonate (PFOS) in lettuce (*Lactuca sativa*)

Pengyang Li ^{a, b}, Jiang Sun ^{b, c}, Xiaocan Xie ^d, Zhifang Li ^d, Baoyong Huang ^{b, c}, Guoquan Zhang ^e, Jiuyi Li ^{a, d, e}, Zhiyong Xiao ^{b, c, d, e}

Sources, Fate, and Plant Uptake in Agricultural Systems of Per- and Polyfluoroalkyl Substances

M. Christina Schilling Costello & Linda S. Lee [✉]



- Elevata tendenza all'**accumulo** in diverse piante
- **Fitotossicità** ad alte concentrazioni
- Stress ossidativo
- Alterazioni **metaboliche**

Se li cerchi li trovi anche nella frutta e nella verdura

Un rapporto tecnico di **Greenpeace**, condotto con campioni raccolti in una corte agricola della zona a maggiore impatto di contaminazione da PFAS ('zona rossa') della regione **Veneto**, ha permesso di mettere a confronto i livelli di PFAS di frutta e verdura autoprodotti.

CAMPIONE GREZZO (non cucinato)	% d'acqua	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFBS	PFHxS	PFOS
Albicocca µg/kg pf	81	9,2	0,5	<0,02	<0,01	0,01	0,02	<0,05	<0,05
Zucchino µg/kg pf	90	4,0	0,4	0,03	<0,01	0,10	0,02	<0,05	<0,05
Pomodoro µg/kg pf	84	15,3	2,0	0,22	<0,01	<0,005	<0,01	<0,05	<0,05
Melanzana µg/kg pf	71	4,9	0,8	<0,02	<0,01	<0,005	<0,01	<0,05	<0,05
Uva µg/kg pf	77	10,2	1,4	0,19	<0,01	<0,005	<0,01	<0,05	<0,05
Suolo µg/kg ps	n/a	1,4	0,8	0,42	0,12	3,00	0,10	<0,05	0,37

I livelli misurati risultano in linea con i valori riportati nella letteratura scientifica per i suoli influenzati dall'irrigazione con **acqua sotterranea contaminata** da PFAS (Brusseau et al., 2021).

Inoltre, il pattern di distribuzione dei PFAS nel campione di suolo (PFOA e acidi perfluorocarbossilici a catena corta con elevata mobilità) riflette l'analisi di quello dell'acqua sotterranea fornendo la conferma dell'origine della contaminazione del suolo derivante dall'uso prolungato di acqua contaminata per l'**irrigazione**.

La frutta e la verdura coltivate nella zona mostrano livelli significativi di PFAS a **catena corta** (PFBA e PFPeA) mentre si osservano livelli di contaminazione minori per i PFAS a catena più lunga, come PFHxA e PFOA.

Questo risultato è in accordo con quanto noto dalla letteratura scientifica, cioè che l'**accumulo** di PFAS nei diversi organi delle piante diminuisce all'aumentare della lunghezza della catena alchilica fluorurata (Lesmeister et al., 2021).

Assorbimento e impatto sulle piante

- Assorbimento e impatti dei PFAS sulla biochimica e la fisiologia delle piante
- Dinamica di PFAS nel sistema suolo pianta
- Livelli di accumulo di PFAS in piante alimentari

Misure di mitigazione

- Fitorimediazione
- Adsorbimento e biodegradazione
- Irrigazione con acqua piovana



Journal of Hazardous Materials

Volume 438, 15 September 2022, 129512



Perfluorinated alkyl substances affect the growth, physiology and root proteome of hydroponically grown maize plants

Leonard Barnabas Ebinezer^{a,1}, Ilaria Battisti^{a,b,1}, Nisha Sharma^a, Laura Ravazzolo^a, Lokesh Ravi^c, Anna Rita Trentin^a, Giuseppe Barion^a, Anna Panozzo^a, Stefano Dall'Acqua^d, Teofilo Vamerli^a, Silvia Quaggiotti^a, Giorgio Arrigoni^{b,e,f,g,h}, [Antonio Masi^a](#)



Journal of Hazardous Materials

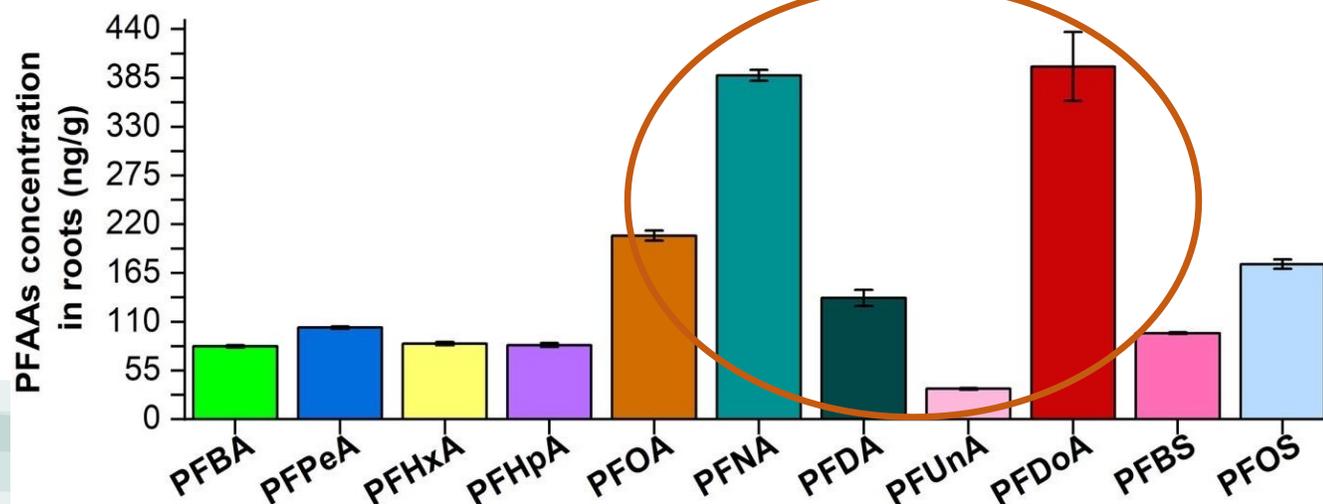
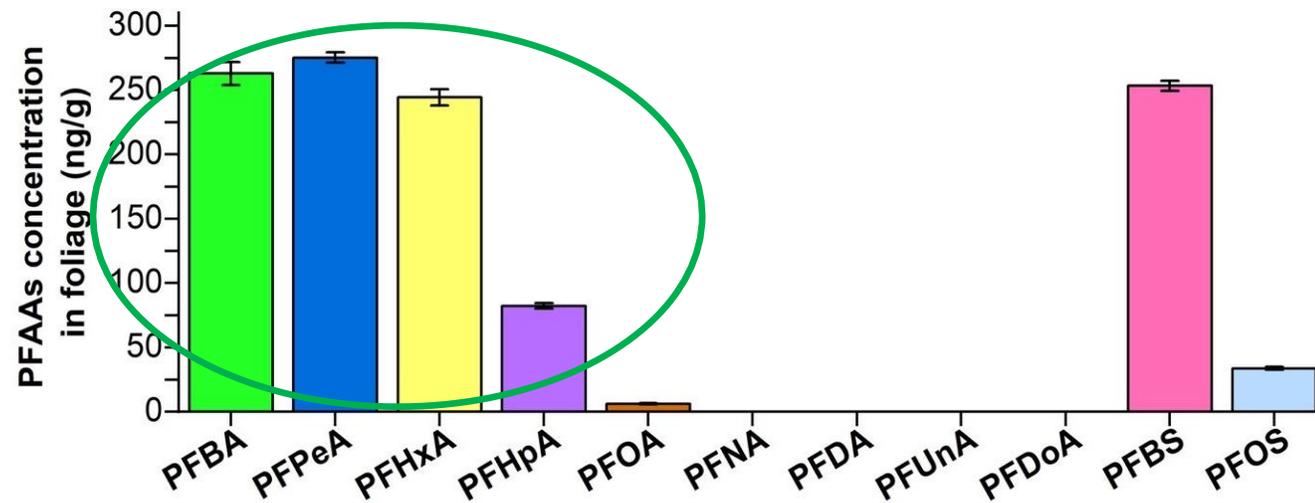
Volume 465, 5 March 2024, 133217



Research Paper

Microbial defluorination of TFA, PFOA, and HFPO-DA by a native microbial consortium under anoxic conditions

Zhiwen Tang^{a,b}, Timothy M. Vogel^c, Qing Wang^a, Changlong Wei^a, Mukhtiar Ali^{a,b}, Xin Song^{a,b}  



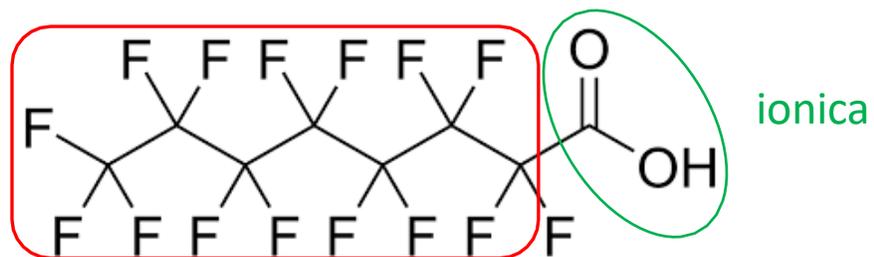
Lunghezza della catena carboniosa

Dati DAFNAE

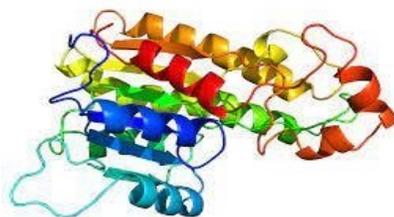
I PFAS si accumulano in maniera diversa in foglie e radici:

- In funzione della lunghezza della catena:
< C8 – accumulo maggiore nelle foglie
- In funzione della presenza di gruppi funzionali:
acidi carbossilici > solfonati

Perché i PFAS si accumulano nelle piante

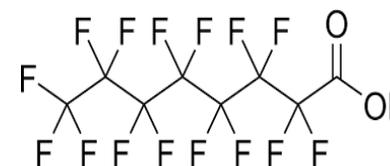


Si sostituiscono ai substrati naturali dei siti attivi degli enzimi del metabolismo di lipidi e aminoacidi:



Non-specific lipid transfer protein

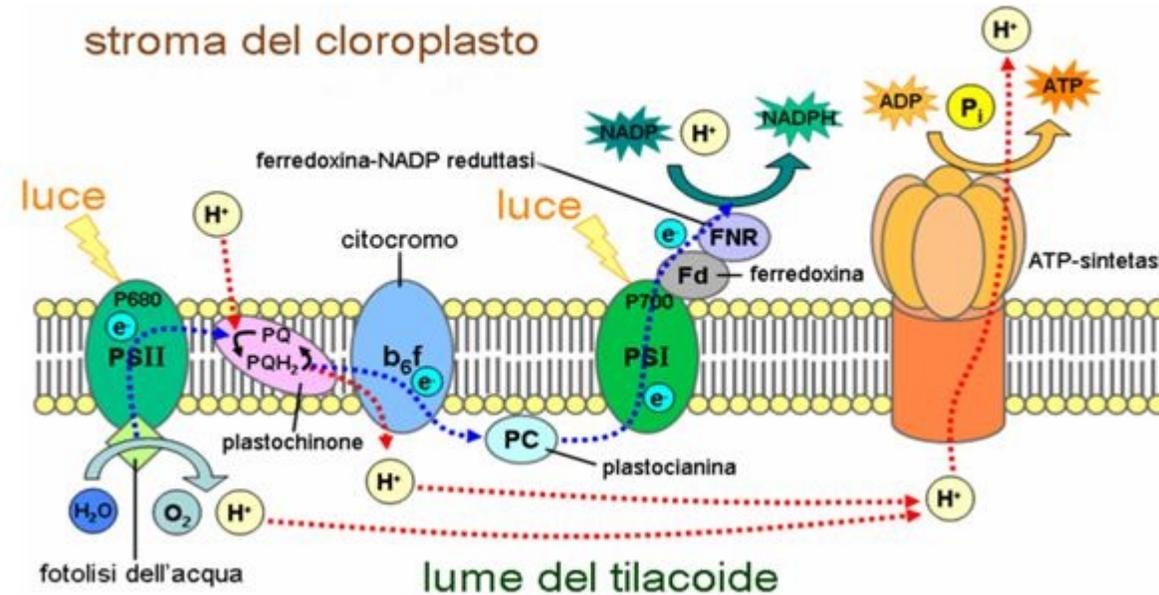
+



PFAS

Quali sono gli effetti

Meccanismo fotosintetico:



- I PFAS in combinazione riducono la **crescita** e alterano la morfologia delle radici e la fotosintesi;
- L'esposizione ai PFAS ha portato a una disregolazione del contenuto di **aminoacidi** e acidi grassi nelle radici di mais;
- La traduzione e i processi **metabolici** e biosintetici cellulari sono i più colpiti;
- Nessuna evidenza di una forte risposta allo **stress ossidativo** a livello proteomico.

Sperimentazioni di misure di mitigazione

- **Fitorimedio**
- **Ammendamento del suolo**
- **Irrigazione con acqua di pioggia**



Prime conclusioni

- Acque e suoli contaminati sono sorgenti ugualmente importanti nell'accumulo di PFAS in piante coltivate e nella conseguente esposizione umana;
- Occorre studiare l'impatto ecologico dei PFAS maggiormente utilizzati in passato sia quelli di più recente produzione (**GEN-X**) per scongiurare danni agli ecosistemi acquatici e terrestri e alla biodiversità;
- L'utilizzo di **acqua piovana** per l'irrigazione nelle aree inquinate potrebbe essere una soluzione immediatamente praticabile e sostenibile per ridurre l'assorbimento di PFAS nelle colture agrarie e la conseguente esposizione umana.

Analisi dei PFAS sulle piante

Ad oggi l'analisi dei PFAS sulle piante e sui prodotti di origine vegetale non è accreditabile.

La FOSAN ETS, Ente di Ricerca indipendente, ha stipulato un protocollo d'intesa con l'Istituto Zooprofilattico dell'Abruzzo e del Molise, l'Agenzia delle Dogane, e l'Università degli Studi di Roma La Sapienza per supportare enti **pubblici** e **privati** nella valutazione dei PFAS nei prodotti alimentari, offrendo una **consulenza** alle aziende che prevede la possibilità di un **piano analitico** a garanzia della qualità della produzione alimentare offerta ai consumatori.



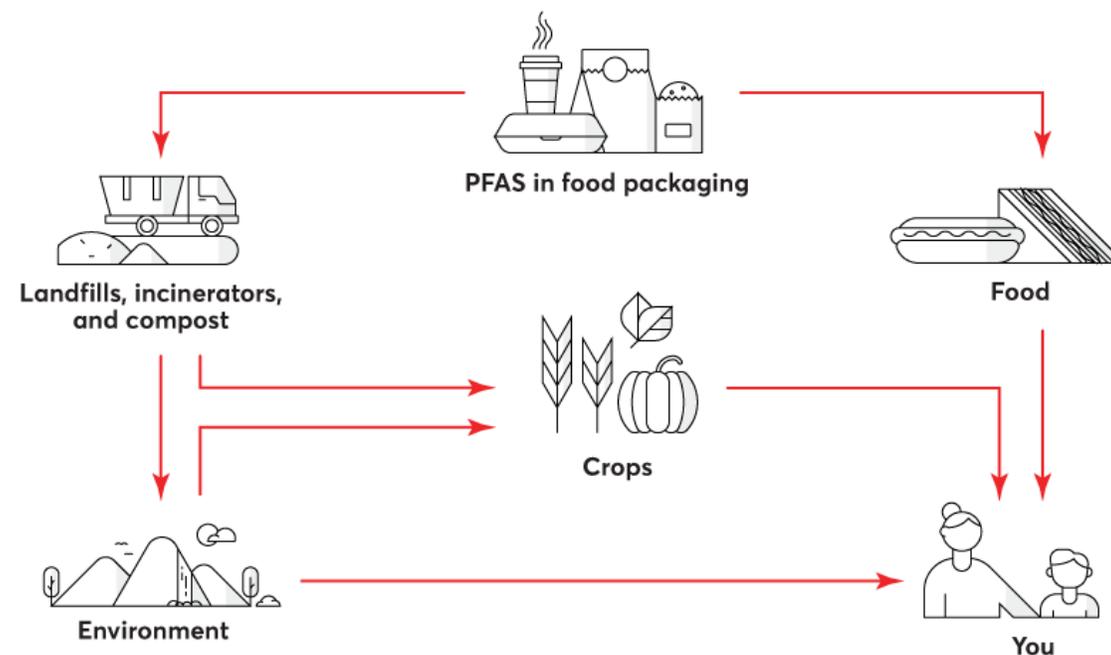
Ma tutto questo non basta!

Perché i PFAS sono contenuti anche nei **MOCA**, **Materiali ed oggetti destinati al contatto con gli alimenti**.

Per la loro caratteristica di oleo- e idro-repellenza, i PFAS sono utilizzati per la produzione di utensili da cucina, packaging alimentare come scatole per pizza e box per cibo d'asporto, carta da forno e stoviglie monouso fabbricate in polpa di cellulosa.

Altre confezioni trattate con PFAS vengono utilizzate anche come contenitori per la loro **cottura**, sottoponendoli a temperature elevate, come nel caso delle confezioni di popcorn da microonde.

How PFAS Gets From Food Packaging to You



Source: ToxicFreeFuture.org

Un PFAS che comunemente è presente nelle nostre cucine è il politetrafluoroetilene, comunemente conosciuto con il suo nome commerciale di **Teflon®**, utilizzato come rivestimento delle padelle antiaderenti.

In alcune condizioni di utilizzo, i PFAS nei MOCA possono **migrare nel cibo** che mangiamo.

Ad oggi la letteratura suggerisce che *la migrazione dipenda da diversi fattori*: per alcuni PFAS aumenta all'aumentare della temperatura e del contenuto di grasso, aumenta con l'aggiunta di emulsionanti; la migrazione cresce al diminuire del pH di un alimento e che diminuisce all'aumentare dell'umidità totale (Ramirez C. A. et al., 2021).

I PFAS a **catena corta** generalmente migrano di più; probabilmente questo fenomeno si deve alla loro maggior volatilità.

Non solo, le stoviglie di polpa di cellulosa sono smaltite tra i materiali organici in impianti di **compostaggio** andando a inquinare il compost e il terreno nel quale viene usato, in un ciclo infinito.



In conclusione

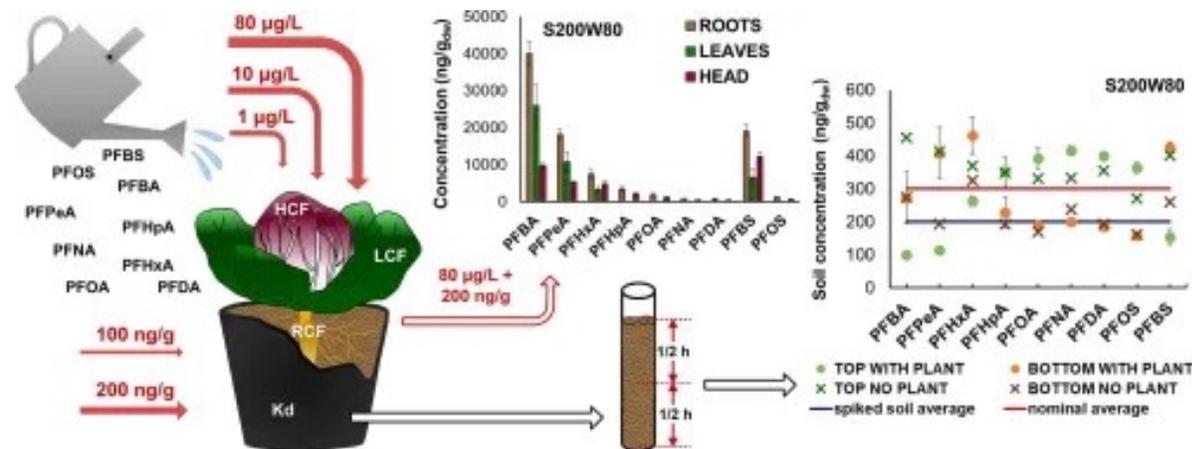
Le piante entrano a contatto con i PFAS principalmente attraverso **acque** irrigue e **suoli** contaminati, fanghi di depurazione, compost e altri ammendanti, additivi o contaminanti di prodotti agrochimici.

I PFAS vengono assorbiti principalmente dalle **radici**, ma sono stati riscontrati in tutti gli organi delle piante, frutta compresa. I meccanismi specifici di assorbimento dei PFAS non sono ancora del tutto noti, ma indicano che l'assorbimento è mediato da trasportatori di membrana e sono *influenzati dalla salinità del suolo/ambiente, dal pH e dalla lunghezza delle catene del PFAS*.

In generale, vengono assorbiti più facilmente i PFAS a **catena corta**. Inoltre, i PFAS si accumulano in maniera diversa in foglie, frutta e radici:

Radici: > presenza PFAS a catena lunga

Foglie e frutta: > presenza PFAS a catena corta



Proprio per questo motivo occorre indagare immediatamente l'impatto ecologico dei PFAS di più recente produzione (**GEN-X**) per studiarne la pericolosità per gli ecosistemi.

Si stanno già studiando delle tecniche di mitigazione della contaminazione delle piante, come il fitorimediale, l'adsorbimento e biodegradazione, e l'irrigazione con **acqua piovana**. Quest'ultima soluzione soprattutto è promettente perché è immediatamente praticabile e sostenibile per ridurre l'assorbimento di PFAS nelle colture agrarie; mentre invece la **pirolisi** potrebbe rappresentare il trattamento efficace e sostenibile di biomasse agrarie e da fitorimediale.

Tuttavia, potrebbe essere fatica sprecata se continuiamo a usare i PFAS negli **imballaggi alimentari** e nelle stoviglie compostabili. Per ridurre al minimo tutte le possibili fonti di esposizione ai PFAS, i materiali a contatto con gli alimenti ne necessitano la riduzione, soprattutto dove l'applicazione è superflua.

La strada **normativa** è sempre il percorso più adeguato. Bisogna stabilire dei limiti massimi di contaminazione da PFAS per le acque destinate all'irrigazione e instaurare dei processi di controllo standardizzati su tutto il territorio nazionale. A livello cautelativo, bisognerebbe considerare nella definizione dei limiti le famiglie di sostanze perfluoroalchiliche, definendole sia per i composti noti che per quelli di nuova generazione.

Per salvaguardare la salute umana e del pianeta, in un'ottica «**One Health**» è necessario prendere in considerazione la presenza di PFAS anche in altre componenti della filiera agroalimentare: l'acqua di abbeverata, mangimi, fertilizzanti, pesticidi.



Grazie per l'attenzione!

Dr. Francesco Maria Bucarelli – FOSAN ETS

13 giugno - PFAS e Rifiuti: Abbiamo un Problema! Un Focus per una Gestione Responsabile e Sostenibile

<https://www.fosan.org/>

<https://www.fosan.org/osservatorio-pfas/>

Fondazionefosan@gmail.com

Osservatorio.pfas@gmail.com