

ISSN 1128-7969

Numero

Settembre - Dicembre 2022

Anno 51

pubblicazione quadrimestrale

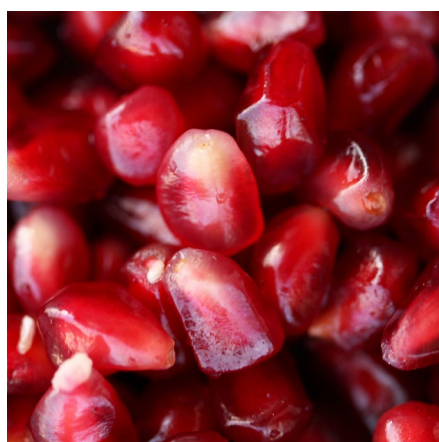
Sped. in abb. post. 70%

Filiali di Roma

FOSAN 

Fondazione per lo Studio
degli Alimenti e della Nutrizione

LA RIVISTA DI
SCIENZA DELL' **ALIMENTAZIONE**
Journal of Food Science and Nutrition



INQUINAMENTO DA PFAS
E CONSEGUENZE SULLA
SALUTE NEL LORO
UTILIZZO COME
IMPERMEABILIZZANTI NEI
CONTENITORI PER
ALIMENTI

6 Ottobre 2022
ROMA

WWW.FOSAN.ORG

FOSAN  DAFNAE  Con il patrocinio di ENEA  • Con il patrocinio dell'Istituto Superiore di Sanità



Sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) e salute in età evolutiva.

Rice – Determination of the potential milling yield according to ISO 6646, evaluation of lipid content and colour Kett index.



LA RIVISTA DI SCIENZA DELL'ALIMENTAZIONE


Journal of Food Science and Nutrition

Direttore Scientifico - *Editor in chief*:
Giovan Battista Quaglia

Direttore Responsabile: Laura Paganini
Capo Redattore: Stefania Perulli
Periodico quadrimestrale pubblicato da:



Fo.S.A.N. Fondazione per lo Studio degli Alimenti
e della Nutrizione Piazza Sallustio, 3 - 00187 Roma
E-mail: segreteria.fosan@gmail.com
fondazionefosan@gmail.com

 Associata all'USPI - Unione stampa periodica Italiana
Autorizzazione del Tribunale di Roma n. 14418 del 10 marzo 1972
Iscrizione al n. 92/2022 del Registro Stampa

*Comitato Scientifico Rivista
di Scienza Dell'Alimentazione
Scientific board Journal of
Food Science and Nutrition*

Franco Antoniazzi
Brighenti
Francesco Maria Bucarelli
Antonio Casini
Eugenio Cialfa
Amleto D'Amicis
Laura De Gara
Andrea Ghiselli
Agostino Macrì
Paolo Menesatti
Nicolò Merendino
Elena Orban
Enzo Perri
Giovanni Battista Quaglia
Giuseppe Rotilio
Mauro Serafini
Marcello Ticca
Carmela Tripaldi
Aida Turrini

*Consiglio Scientifico Fosan
Fosan Scientific Council*

Maurizio Boccacci Mariani
Francesco Maria Bucarelli
Antonio Casini
Eugenio Cialfa
Laura De Gara
Agostino Macrì
Paolo Menesatti Nicolò
Merendino
Elena Orban
Enzo Perri
Giovanni Battista Quaglia



Edizioni Nuova Cultura

Copyright © 2022 Edizioni Nuova Cultura - Roma

ISBN: 9788833655529

Composizione grafica e Copertina: Marco Pigliapoco

Revisione a cura dell'Autore



Questo libro è stampato su carta FSC amica delle foreste. Il logo FSC identifica prodotti che contengono carta proveniente da foreste gestite secondo i rigorosi standard ambientali, economici e sociali definiti dal Forest Stewardship Council

È vietata la riproduzione non autorizzata, anche parziale, realizzata con qualsiasi mezzo, compresa la fotocopia, anche ad uso interno o didattico.

Sommario

Editoriale

di Laura Paganini

5

Salute e Benessere

Melagrana e microbiota intestinale

di E. Cocozza, R. Capasso

7

Sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) e salute in età evolutiva

di S. Bernasconi

13

Agricoltura e tecnologia alimentare

Rice – Determination of the potential milling yield according to ISO 6646, evaluation of lipid content and colour Kett index

di C. Simonelli, M. Cormegna, R. Carriere, M. G. Barbero, F. Cavini, A. Irico, A. Scardovi, R. Tortolina, S. Ubezio, P. Vaccino

21

Normativa e Leggi

Contaminazione della catena alimentare da sostanze perfluoroalchiliche. Profili giuridici penali, amministrativi e costituzionali

di M. Ceruti

34

Articoli in evidenza

45

Rubrica: notizie dal territorio

L'entroterra italiano oggi: stili di vita e sviluppo

47

Atti del Convegno

49

Inquinamento da PFAS: ambientale, agricolo ed allevamento

Contaminazione da PFAS delle filiere agroalimentari: un approccio One Health

di A. Mantovani

51

PFAS nell'ambiente agrario

di I. Battisti, A. Masi

59

Uso dei PFAS: conseguenze sulla salute umana Indagine sulla salute umana dell'esposizione a PFAS <i>di V. Cordiano</i>	63
Ruolo dell'inquinamento da PFAS sulla fertilità dell'uomo <i>di A. Nisio, C. Foresta</i>	70
PFAS e salute in età evolutiva <i>di S. Bernasconi</i>	76
Uso dei PFAS nei MOCA e legislatura Le sostanze perfluoroalchiliche e l'approccio dei Criteri Ambientali Minimi <i>di A. Mascioli</i>	78
PFAS, lo stato regolatorio nell'Unione Europea <i>di L. Attias, T. Catone, I. Marcello</i>	82
Contaminazione della catena alimentare da sostanze perfluoroalchiliche. Profili giuridici penali, amministrativi e costituzionali <i>di M. Ceruti</i>	84
PFAS nei MOCA: approccio analitico dal contatto alimentare al fine vita <i>di F. Faraon</i>	86

Editoriale

di *Laura Paganini*

Eccoci qui con il numero finale dell'anno, è stato un periodo intenso, un cammino di riconquista delle attività divulgative, per questo ringrazio tutti i collaborati e soprattutto gli autori che ci hanno permesso di fare pubblicazioni di qualità.

In questo numero presentiamo gli atti del convegno promosso dalla nostra fondazione: FoSAN-Fondazione per lo Studio degli Alimenti e della Nutrizione, sviluppato sull'attualissimo argomento dell'inquinamento delle falde acquifere da PFAs.

La problematica è complessa e, trattandosi di sostanze oleo-idro-solubili, la loro presenza nell'acqua comporta l'interiorizzazione e l'accumulo di queste sostanze nei tessuti biologici sia in agricoltura che in allevamento, nonché nell'ambiente marino o lacustre. Con l'uso di queste sostanze in materiali considerati compostabili, come i contenitori in carta per fast food o nei giornali, si assiste ad una nuova contaminazione subdola e diffusa che va oltre i confini dei territori inquinanti.

Tutto questo comporta che, al di là del problema acqua, allo stato attuale le fonti di ingestione dei PFAs per l'uomo sono molteplici: cibo proveniente da zone con acque inquinate, cibo industriale in contenitori assemblati con PFAs, cibi cotti in stoviglie antiaderenti, indumenti impermeabilizzati a contatto con la pelle.

Buon Natale



Continuando sul tema dei PFAs, presentiamo in questo numero 2 articoli interessanti: il ruolo dei PFAs come interferenti endocrini in pediatria ed il caso giudiziario Veneto, riguardante la denuncia dell'inquinamento delle falde acquifere.

Cambiamo argomento, con piacere pubblichiamo un articolo inedito sull'influenza delle tecniche di molitura del riso sul prodotto finale ed uno sulle caratteristiche antiossidanti e nutraeutiche della melagrana.

Invitandovi ad un'attenta lettura, vi lascio un augurio di Buone Feste.

FOSAN SERVIZI srl

Servizi di assistenza per la P. A. nelle attività di progettazione, monitoraggio e controllo nei servizi di ristorazione.

Redazione di capitolati e servizi di consulenza per gare d'appalto nella Ristorazione.

Redazione di menù e piani alimentari per comunità.

Assistenza tecnologica, di ricerca e sviluppo nella piccola e media impresa alimentare, in particolare il settore lattiero-caseario, conserve vegetali e cereali.

Assistenza nella gestione dei sistemi di certificazione e controllo di qualità per gli standard: ISO 22000; ISO 22005; ISO 9001; BRC; IFS.

Per informazioni e contatti:

Cell:+3486931008 e-mail: segreteria.fosan@gmail.com



Melagrana e microbiota intestinale

Ermelinda Coccozza¹, Raffaele Capasso²

¹Farmacista, Nutrizionista, Fondatrice di "Nutrizione a passi" <https://nutrizioneapassi.it/>

²Dipartimento di Agraria, Università degli Studi di Napoli Federico II, email: raffaele.capasso@unina.it

DOI: 10.4458/5529-01



La melagrana è il frutto di un arbusto cespuglioso antichissimo, il melograno, il cui nome botanico è *Punica granatum* L. [*Punica*, da *punicus*, ovvero di Cartagine, poiché il melograno, originario dell'Asia, arriva sulle coste dell'Africa del nord e poi venduto ai Romani dai Cartaginesi; *granatum*, da *granum*, perché il frutto è pieno di grani, che somigliano per il colore rosso a granuli di *granato* (pietra ornamentale), oppure da Granada, città spagnola dove l'albero abbonda].

Il frutto è una bacca sferica, sormontata dal calice; nell'interno è suddiviso in compartimenti da setti membranosi, ciascuno contenente dei semi rossi, prismatici, avvolti a loro volta in una polpa gelatinosa rossa. Il frutto è conosciuto in Italia da circa 2000 anni.

La melagrana ha sempre goduto grande fama presso gli antichi, infatti è presente in molte rap-

presentazioni nelle sculture degli antichi monumenti assiri ed egiziani. La melagrana è nota ad Ovidio che la cita nel suo poema *Le metamorfosi* e poi successivamente si ritrova in molte opere d'arte figurativa, come in mano alla Madonna del *Magnificat* di Botticelli, esposta negli Uffizi.

Discoride, Plinio, ed altri raccomandavano l'utilizzo della corteccia come decotto per curarsi dalla tenia. Nel Medio Evo oltre alla corteccia si utilizzavano anche i fiori ed i frutti, per combattere le elmintiasi; inoltre Paracelso ne consigliò l'uso contro le "infiammazioni" ed il Mattioli lo utilizzava come febbrifugo ed ipotensivo. In seguito l'utilizzo della melagrana fu quasi dimenticato in Europa, ma continuò ad essere usato nella medicina ayurvedica come antiparassitario, come tonico del sangue e per curare ulcere, diarrea e afta; nella medicina Unani come antidiabetico e



La melagrana

nella medicina tradizionale cinese per combattere la dissenteria ed alcune forme infiammatorie del digerente. L'interesse verso la melagrana da parte dei medici europei ritornerà nel 1807, dopo che constatarono il suo impiego con successo in India contro la tenia. Nel passato è stata utilizzata anche la corteccia del frutto di *P. granatum* come astringente poiché contiene circa il 25% di tannini. Oggi l'attenzione del melograno non è tanto alla corteccia ma al frutto di *P. granatum*.

La melagrana può essere consumata mangiando i chicchi a cucchiainate o in uno yogurt o in una insalata o in un risotto oppure spremuta in un succo.

È un frutto associato alla abbondanza e alla fecondità come riportato in alcuni racconti mitologici.

In questo articolo scriviamo quelle che sono le evidenze scientifiche al momento pubblicate sulla melagrana e la sua interazione con il microbiota intestinale.

La melagrana è molto popolare come alimento funzionale: Neyrinck e coll. hanno riportato che l'estratto della buccia di melagrana, ricco di polifenoli, è in grado in 4 settimane di ridurre i livelli sierici di colesterolo totale e alanina ammi-

notransferasi indotti dall'alimentazione con alto contenuto di grassi in topi obesi.

In un altro studio di Song et al invece sono stati analizzati i polifenoli della polpa della melagrana per la loro attività di modulazione del microbiota e l'effetto anti-obesità nei topi. I gruppi in studio erano tre: topi alimentati con una dieta ad alto contenuto di grassi, topi alimentati con una dieta a basso contenuto di grassi e topi alimentati con una dieta ad alto contenuto di grassi più una somministrazione di 200mg/Kg di succo di melagrana al giorno. È stato dimostrato che la supplementazione di succo di melagrana per 14 settimane ha portato a una significativa riduzione dell'aumento di peso corporeo indotto da una alimentazione sbilanciata in grassi, ha migliorato la sensibilità all'insulina e l'iperlipidemia e ha ridotto significativamente gli adipociti nel tessuto adiposo bianco. Questi effetti riducono il rischio di diabete di tipo 2 e di steatosi epatica che può rappresentare uno stadio preliminare della NAFLD (steatosi epatica non alcolica).

L'obesità è diventata uno dei problemi di salute più importanti della società moderna, colpisce 650 milioni di adulti in tutto il mondo.



Melagrana, yogurt, fiocchi di avena e semi

Gli individui affetti da obesità sono a rischio di malattie croniche, quali insulino-resistenza, diabete mellito di tipo 2, NAFLD, ipertensione, malattie cardiovascolari e tumori. Fortunatamente ci sono diverse alternative farmacologiche per il trattamento di queste patologie sebbene con diverse limitazioni, come l'inefficacia in alcuni casi e i gravi effetti collaterali in alcuni soggetti.

L'obesità indotta dalla dieta ad alto contenuto di grassi è associata a una costante infiammazione per il rilascio di citochine pro-infiammatorie, in particolare nell'intestino. E' proprio nel lume intestinale che vengono rilasciati i lipopolisaccaridi batterici che poi arrivano in circolo determinando lo stato infiammatorio e il danno anche ai tessuti periferici. Il consumo di una dieta ad alto contenuto di grassi diminuisce la diversità e l'abbondanza dei microbi benefici, crea uno stato di disbiosi, aumentando il livello fecale di lipopolisaccaridi e causando endotossemia. La barriera intestinale è, come la pelle, una difesa del nostro organismo all'ingresso di sostanze nocive. E' costituita da un singolo strato di cellule epiteliali intestinali sigillato da giunzioni strette che in stato di salute è permeabile solo a deter-

minate sostanze, impermeabile a tossine batteriche o altri antigeni presenti negli alimenti.

I lipopolisaccaridi di origine intestinale innescano reazioni di attivazione nei macrofagi, causando colite, e diminuiscono l'espressione delle proteine di giunzione della barriera intestinale, aumentando la permeabilità. Con l'aumento della permeabilità, la funzione di barriera diventa inefficace, si parla di intestino colabrodo, *leaky gut*, perchè l'intestino filtra anche batteri e tossine come il lipopolisaccaride batterico dal lume intestinale alla circolazione. Tutto ciò contribuisce al rilascio di citochine con una infiammazione locale e sistemica.

Di recente, la modulazione del microbiota intestinale è stata segnalata come una strategia terapeutica innovativa per la prevenzione o il controllo dell'obesità e delle malattie ad essa associate.

Il microbiota intestinale è quella moltitudine di batteri, virus e funghi che popola l'intestino. E' coinvolto nel metabolismo dell'ospite e può essere modificato da molti fattori riguardanti soprattutto lo stile di vita.

La nutrizione è l'elemento più importante nel rimodellamento del microbiota intestinale.



Obesità

I polifenoli, uno dei componenti più comuni della dieta, hanno dimostrato di svolgere un ruolo cruciale nel trattamento dell'obesità e delle malattie metaboliche correlate.

La melagrana è una ricca fonte di composti fenolici, sia nei chicchi succosi che nella buccia, nei fiori e nelle foglie.

I polifenoli contenuti nella buccia della melagrana sono stati studiati su ratti e hanno dimostrato di migliorare la lipidemia dei ratti nutriti con una alimentazione molto ricca di grassi e di ridurre le citochine infiammatorie. Inoltre un'altra evidenza molto importante è che i polifenoli della buccia di melagrana migliorano il danno istologico che si crea nel colon dei ratti nutriti con alimentazione ricca di grassi: diminuisce l'infiltrazione di cellule infiammatorie nella mucosa e lo strato muscolare non si presenta assottigliato ma di spessore normale. Per valutare la condizione di permeabilità intestinale, è stata analizzata il livello di espressione delle proteine delle giunzioni strette nell'epitelio intestinale. I risultati mostrano che i livelli di espressione proteica della zonulina e della claudina sono diminuiti in modo significativo nei ratti alimentati

con dieta ricca di grassi rispetto a quelli alimentati con una dieta normale, e sono aumentati dal trattamento con buccia di melagrana. Si suppone che l'effetto benefico sulla integrità della parete intestinale sia dovuto alla capacità dei polifenoli della melagrana di alleviare lo squilibrio del microbiota causato da una dieta ricca di grassi.

Cosa accade al microbiota intestinale quando somministriamo succo di melagrana? Si ha una diversa distribuzione dei phyla batterici: i *Bacteroidetes* aumentano e i *Firmicutes* e *Proteobacteria* diminuiscono, mentre nel profilo dell'obeso o di chi ha una disbiosi intestinale il rapporto è generalmente invertito. Si riduce l'*Escherichia coli* e il profilo del microbiota vira verso quelle specie come l'*Akkermansia muciniphila*, batterio utile all'integrità della parete intestinale, e verso il *Bacteroides*, che è in grado di accelerare il metabolismo corporeo. Pertanto migliora la salute dell'intestino e si previene obesità e malattie correlate.

Gli studi di Li e coll. vanno in contro tendenza a questi dati: l'estratto di melagrana modifica il microbiota delle feci, ma non si osserva alcuna alterazione di *A. muciniphila* in volontari sani.

Sono necessari ulteriori studi per capire se questa non corrispondenza dei dati può dipendere dalla via di somministrazione o dal dosaggio o dalla varietà dei polifenoli.

Grazie alle tecniche di cromatografia e spettrometria di massa, sono stati trovati nella melagrana 29 composti polifenolici diversi. La punicalagina, un ellagitannino, è il principale componente polifenolico delle bucce di melagrana. Gli ellagitannini della melagrana in parte vengono assorbiti tal quale, in parte vengono idrolizzati per produrre acido ellagico, che viene ampiamente metabolizzato dal microbiota intestinale per produrre i derivati idrossi-dibenzopiranicici, le urolitine. L'urolitina A è una delle principali urolitine prodotte da acido ellagico e punicalagina per opera del microbiota intestinale. Gonzalez-Sarrias e coll. hanno trovato che l'urolitina A ha inibito la risposta infiammatoria provocata dall'IL-1 β nei fibroblasti del colon umano. Larrosa et al. hanno riscontrato che l'urolitina A mostra un effetto probiotico aumentando la conta di *Bifidobacterium*, *Lactobacillus* e *Clostridium*, riducendo la crescita di enterobatteri, tra cui *E. coli*, nel colon. Pertanto, si ritiene che parte degli effetti della melagrana siano dovuti al metabolita urolitina.

Gli studi clinici sono ancora pochi. Uno studio interessante è stato condotto su 49 pazienti sovrappesi-obesi, in trattamento polifarmacologico contro l'ipertensione e/o diabete e/o

dislipidemia. La dose giornaliera era approssimativamente equivalente a 234 ml di succo di melagrana e dimostra di avere un effetto prebiotico diverso a seconda della terapia farmacologica eseguita dal paziente. Ad esempio, il consumo di succo di melagrana ha aumentato il *Bifidobacterium* in tutti i gruppi, tranne che nei pazienti trattati con antipertensivi, oppure il genere *Lactococcus* è aumentato solo nei pazienti trattati con antidiabetici o antipertensivi.

L'evidenza nell'uomo associata all'assunzione di fonti ricche di ellagitannini attraverso studi clinici randomizzati è ancora limitata e i risultati discordanti. Nello studio di Cortes-Martin e coll. è stato osservato una riduzione dei lipidi, un effetto antinfiammatorio, prebiotico e chemiopreventivo del cancro; Kojadinovic e coll. non hanno riscontrato effetti significativi sulla glicemia, dislipidemia o pressione sanguigna in seguito al consumo di succo di melagrana (300 ml al giorno) per 6 settimane in donne con sindrome metabolica.

Recenti evidenze suggeriscono che le urolitine possono essere biomarcatori di particolari ecosistemi microbici, che potrebbero essere utili per spiegare la variabilità inter-individuale in seguito al consumo di polifenoli. Inoltre i trattamenti polifarmacologici, necessari nei pazienti con comorbilità, influenzano i risultati, il che merita ulteriori indagini. Una piccola ma significativa diminuzione del lipopolisaccaride batterico



L'intestino è popolato da batteri, virus e funghi



Pasto ricco di grassi

è stata osservata in tutti i pazienti dopo la somministrazione di succo di melagrana, indipendentemente dai farmaci e dalle uroteline. Questi risultati concordano con i risultati sull'animale.

Nel contesto della medicina di precisione, queste ricerche evidenziano che gli alimenti funzionali prebiotici o probiotici, utilizzati per modificare il microbiota intestinale, potrebbero integrare le terapie per le patologie conseguenti all'obesità e aprono la strada a futuri studi clinici su coorti più ampie di pazienti.

Bibliografia

Abenavoli L, Scarpellini E, Colica C, Boccuto L, Salehi B, Sharifi-Rad J, Aiello V, Romano B, De Lorenzo A, Izzo AA, Capasso R. Gut Microbiota and Obesity: A Role for Probiotics. *Nutrients*. 2019 Nov 7;11(11):2690.

Cortés-Martín A, Iglesias-Aguirre CE, Meoro A, Selma MV, Espín JC. Pharmacological Therapy Determines the Gut Microbiota Modulation by a Pomegranate Extract Nutraceutical in Metabolic Syndrome: A Randomized Clinical Trial. *Mol Nutr Food Res*. 2021 Mar;65(6):e2001048

Maphetu N, Unuofin JO, Masuku NP, Olisah C, Lebelo SL. Medicinal uses, pharmacological activities, phytochemistry, and the molecular mechanisms of *Punica granatum* L. (pomegranate) plant extracts: A review. *Biomed Pharmacother*. 2022 Sep;153:113256

Song H, Shen X, Chu Q, Zheng X. Pomegranate fruit pulp polyphenols reduce diet-induced obesity with modulation of gut microbiota in mice. *J Sci Food Agric*. 2022 Mar 30;102(5):1968-1977.

Yeşilyurt N, Yılmaz B, Ağagündüz D, Capasso R. Microbiome-based personalized nutrition as a result of the 4.0 technological revolution: A mini literature review. *Process Biochemistry*, 2022 121, 257-262

Zhao R, Long X, Yang J, Du L, Zhang X, Li J, Hou C. Pomegranate peel polyphenols reduce chronic low-grade inflammatory responses by modulating gut microbiota and decreasing colonic tissue damage in rats fed a high-fat diet. *Food Funct*. 2019 Dec 11;10(12):8273-8285

Food Funct, 2019, 10, 8273.

Sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) e salute in età evolutiva

Sergio Bernasconi

Microbiome Research Hub
Università degli Studi di Parma
Parco Area delle Scienze n.11/ A 43124 Parma
Tel. +393299063144 - sbernasconi3@gmail.com
DOI: 10.4458/5529-02

Abstract

Le sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) sono ampiamente diffuse nell'ambiente e riscontrabili in un'ampia percentuale di soggetti adulti e bambini in vari Paesi e continenti. L'introduzione nell'organismo avviene soprattutto per via orale (nel lattante tramite il latte materno) o inalatoria (polveri) o cutanea. Durante la gravidanza possono oltrepassare il filtro placentare e giungere al feto. Le concentrazioni riscontrate a livello ematico sono generalmente più elevate nei bambini e negli adolescenti. Numerose ricerche sono state eseguite per cercare di comprendere il rapporto causale tra PFAS e specifiche patologie in età evolutiva. Le metanalisi di tali ricerche hanno evidenziato una serie di limiti di varia natura che dovranno essere presi in considerazione nelle future impostazioni degli studi. Appare però assodato che le PFAS favoriscano alterazioni ematiche del profilo lipidico, che diminuiscano i livelli di risposta anticorpale a vari vaccini e che incidano sulla diminuzione del peso neonatale per una ridotta crescita fetale.

Parole chiave: contaminazione in età evolutiva-vie di contaminazione-vita fetale- allattamento-dislipidemie-diminuita risposta vaccinale -limiti metodologici delle ricerche

Con il termine "sostanze perfluoroalchiliche (PFAS)" si fa riferimento ad un gruppo di varie migliaia di composti chimici prodotti sin dal 1940 e utilizzati in un'ampia gamma di prodotti industriali e di consumo (Gluge et al., 2020) (Evi- ch et al., 2022). Sono sostanze ampiamente diffuse e persistenti nell'ambiente tanto da essere ritrovate anche in località scarsamente (Tibet) o non popolate (Artico).

La loro presenza è stata riscontrata nell'aria, nel suolo, nelle acque (marine, di superficie e di

profondità, potabili) e negli animali selvatici. Nelle popolazioni umane, in particolare in quelle che vivono nei Paesi più industrializzati, sono state ritrovate nel sangue, nelle urine e nei tessuti (Panieri et al, 2022). Anche i soggetti in età evolutiva sono coinvolti come dimostrato in oltre mille bambini tedeschi (metà maschi e metà femmine), di età variabile dai 3 ai 17 anni in cui sono state determinate le concentrazioni ematiche di 12 PFAS. Al di sopra dei limiti di quantificazione risultavano presenti l'acido perfluorooctansolfo-

nico (PFOS) nel 100% dei campioni esaminati, l'acido perfluorottanoico (PFOA) nell' 86% e l'acido perfluoroesansulfonico (PFHxS) nel 74% a dimostrazione di una esposizione ubiquitaria. La media geometrica dei valori rilevati variava da un massimo di 2,49 ng/ml (PFOS) a 0,36 (PFHxS) con valori intermedi di 1,12 (PFOA) (Duffek et al, 2020).

Gli AA. hanno paragonato i risultati ottenuti con quelli di altre ricerche eseguite in diversi Paesi e continenti. Tale comparazione presenta alcuni limiti oggettivi poiché gli studi non sono omogenei in termini di numerosità della campionatura, range di età considerata e periodo temporale dei prelievi ematici ma se consideriamo (Tabella 1) le ricerche meglio paragonabili risulta evidente come vi sia una variabilità di valori, probabilmente legata a diversi fattori ambientali e di stili di vita, ma anche come vengano confermate sia la presenza di vari tipi di PFAS nella popolazione pediatrica sia una maggiore concentrazione di PFOS.

Questi risultati sono in linea con quelli ottenuti dagli studi epidemiologici sulla popolazione adulta. Nel sangue del 98% di individui valutati negli Stati Uniti è stata infatti riscontrata la presenza di PFOA e PFOS (Sunderland et al, 2019).

In Italia sono stati trovati valori simili a quelli tedeschi, con l'eccezione di livelli più elevati di PFOA in uno studio regionale condotto a Catania in bambini, di età compresa tra 6 e 11 anni (Ledda et al, 2018).

Va sottolineato che da molti anni PFOS e PFOA sono state aggiunte alla lista degli inquinanti organici persistenti (POP) della Convenzione di Stoccolma. È inoltre noto che tendono ad accumularsi nell'organismo umano, che la loro emivita ha un range di 2,3-3,8 anni per PFOA, 4,8-5,4 per PFOS (Duffek et al., 2020) ed è ancora più prolungata nel tempo per PFHxS (Li et al., 2018). Infine già nel 2002 la United Nations Organization of Economic Corporation and Development (OECD) rilasciava un documento sul possibile rischio tossico di queste sostanze per i mammiferi (OECD, 2002).

Vari interventi regolatori sono stati nel tempo assunti a livello internazionale dalle agenzie preposte a questo scopo per cui, da almeno un decennio, è in atto una tendenza generale a produrre PFAS a catena più corta (con meno di sette legami carbonio-fluoro) in sostituzione di quelli a catena lunga (con sette o più legami come nel caso di PFOS e PFOA).

Tabella 1 – Media geometrica (ng/ml) di PFAS nel sangue di bambini di età compresa tra 3 e 5 anni

	PFOS	PFOA	PFHxS
Germania	2,13	1,17	0,31
USA	3,38	1,87	0,72
Canada	1,70	1,50	0,61

Una diminuzione della presenza di questi ultimi è testimoniata, per esempio, da uno studio coreano su adulti in cui si dimostra che, nell'arco di 10 anni, i livelli ematici di PFAS, dopo aver raggiunto un picco nel 2006, sono scesi nei successivi sette anni anche se lentamente data la loro capacità di accumulo nell'organismo (Seo et al, 2018).

D'altra parte, non conosciamo bene la distribuzione ambientale delle PFAS a catena corta che presentano anche difficoltà di determinazione con l'uso di metodi standard (Wang et al, 2017) e di cui i dati sperimentali sull'animale evidenziano la potenziale tossicità (Gomis et al, 2018). Per esempio, la sostanza 6:2 CL-PFESA ha un'emivita, una capacità di bioaccumulo e una tossicità maggiore di quelle della PFOS (Wang et al., 2019).

Le vie d'ingresso nell'organismo umano sono molteplici. Fin dai primi studi è emersa l'importanza della via orale (acqua potabile e cibi quali in particolare pesce, frutta e uova). Gli alimenti possono essere contaminati già alla loro origine e/o nei processi di trasformazione industriale e/o per rilascio delle PFAS da contenitori, packaging e utensili da cucina. Negli adulti è stato calcolato che la dieta rappresenti

il 40% delle fonti di esposizione a PFOS e PFOA (Sunderland et al, 2019).

Ulteriori ricerche, pur confermando che la via orale rimane di gran lunga la più importante, hanno chiarito che le PFAS possono essere anche inalate. Nell'ambiente indoor sono infatti presenti in tappeti, tappezzeria, abbigliamento e migrano nell'aria e nella polvere per essere poi introdotte nell'organismo per via respiratoria.

Si è posta inoltre l'attenzione sulla necessità di approfondire il loro assorbimento cutaneo dato l'ampio uso delle PFAS nella cosmetica (ciprie, fondotinta, creme solari) e nei prodotti per la cura della persona (disinfettanti per le mani, dispositivi di rimozione del trucco, prodotti per capelli) (Ragnarsdóttir et al, 2022).

È stato anche calcolato che le uniformi scolastiche utilizzate negli USA siano responsabili di un'esposizione potenziale di 1,03 ng/Kg di peso al giorno (Xia et al., 2022).

Possibile è infine la trasformazione in vivo da loro precursori (Poonthong et al. 2017)

Una recente revisione sulla contaminazione in ambiente domestico sottolinea che tutte le concentrazioni ematiche delle PFAS (in particolare le PFHxS) sono più elevate nei bambini rispetto agli adulti e ciò fa ipotizzare che specifici prodotti per l'infanzia (da meglio definire) possano contribuire all'inquinamento indoor (DeLuca et al, 2022).

Più in generale, l'esame a livello della letteratura internazionale sui pochi studi di biomonitoraggio in età evolutiva porta a concludere che, soprattutto nell'età prescolare, i livelli ematici di PFAS siano maggiori rispetto all'adulto come pure l'intake giornaliero [estimated daily intakes (EDIs)]. I motivi sono vari: da un lato una minore efficienza dei sistemi di barriera biologica e di quelli enzimatici di detossificazione, dall'altro il fatto che, rispetto al peso corporeo, i bambini hanno un consumo di cibo e una frequenza respiratoria maggiore degli adulti e che comportamenti abituali nella prima infanzia quali il gattonare sui pavimenti e portare spesso oggetti a contatto con la bocca facilitano l'ingresso nell'organismo.

Un maggior rischio di esposizione rispetto agli

adulti è caratteristico in particolare del periodo fetale e dei primi anni di vita. Durante la gravidanza è stata dimostrata la presenza delle PFAS nel sangue della madre in quasi tutte le gravide studiate (Woodruff et al. 2011), nel liquido amniotico, nel cordone ombelicale e nel neonato. Ciò dimostra che queste sostanze sono in grado di attraversare la barriera placentare con un'efficienza che è stata calcolata variare dal 30 al 79% (Ma et al., 2022).

Dopo la nascita la loro trasmissione dalla madre al neonato-lattante avviene attraverso il latte materno. La presenza in questo fondamentale alimento è nota da molti anni ed è stato calcolato che oltre il 90% del loro globale intake giornaliero avvenga attraverso questa via nel lattante di sei mesi (Haug et al., 2011).

Una recente review di ricerche condotte in varie nazioni ha dimostrato che, nel periodo 1996-2019, PFOS e PFOA sono meno presenti nel latte materno con una diminuzione rispettivamente del 37 e del 19%. Dal 2000 sono al contrario in aumento le sostanze a catena corta la cui frequenza raddoppia ogni 4 anni (Zheng et al., 2021).

Vi è inoltre una variabilità nelle concentrazioni riscontrate in differenti zone geografiche. In rapporto ai limiti consigliati dall'EFSA [intake settimanale tollerabile (TWI) e intake giornaliero tollerabile (TDI)] in una ricerca olandese è stato calcolato che l'assunzione di PFOA e PFOS possa arrivare ad essere oltre sette volte il TWI (van Beijsterveldt et al., 2022) mentre in un'esperienza coreana le concentrazioni delle due sostanze risultano inferiori al TDI (Lee et al., 2018).

Va infine approfondita la preliminare segnalazione che l'alimentazione con latte umano da donazione o dalla propria madre in bambini prematuri possa essere superiore all'expected daily intake (EDI) che l'EFSA ha calcolato per i lattanti (Aceti et al., 2021).

Le conoscenze in campo epidemiologico e tossicologico sono state la base per comprendere quali possano essere i rischi per la salute umana in particolare per quella infantile ((Rappazzo et al., 2017).

Non è facile arrivare a conclusioni consolidate per vari fattori metodologici che sono stati analiz-

zati e discussi al fine di meglio organizzare le nuove linee di ricerca (Fenton et al., 2021).

In particolare, vi è la necessità di nuove impostazioni degli studi che tengano conto:

- che nella “real life” il contatto non avviene con singole molecole ma con miscele di PFAS e con possibile co-presenza di altre sostanze chimiche (per esempio gli interferenti endocrini) che possono svolgere un'azione agonista o antagonista anche in considerazione che vari PFAS hanno un'azione di interferenza ormonale (Predieri et al. 2022)
- che solo studi longitudinali sono in grado di evidenziare i danni che si verificano nel tempo per l'accumulo di determinate sostanze nell'organismo e/o per la loro azione monotonica
- che utilizzino anche le varie omiche (Guo et al., 2022) (Kim et al., 2022) che possono aiutare sia a comprendere i meccanismi patogenetici sia ad individuare biomarkers più precisi per determinare il rischio tossico

Queste necessità risultano evidenti se confrontiamo, per esempio, gli studi in un settore di particolare importanza in età evolutiva quale quello del neuro sviluppo. Da un lato ritroviamo un'ampia serie di evidenze sperimentali che dimostrano la potenziale neurotossicità delle PFAS e dall'altro un'eterogeneità e una discordanza di risultati a livello di valutazione clinica (Fenton et al., 2021) che non permettono una conclusione definitiva ma che non dobbiamo ignorare per i dubbi che lasciano dietro di sé.

Tenendo conto dei limiti metodologici accennati le conclusioni di una delle più recenti revisioni critiche delle ormai numerose esperienze pubblicate sono riportate nella tabella 2 (National Academies 2022).

In età evolutiva l'attenzione viene posta su tre conseguenze a livello clinico di particolare importanza per l'età evolutiva:

- 1) la risposta vaccinale appare ridotta dopo la somministrazione di diversi tipi di vaccini e in particolare di quelli per tetano e difterite. Vanno però meglio chiariti sia i meccanismi biologici alla base della disregolazione immunitaria (Zhang et al., 2022) sia l'azione delle più moderne sostanze a catena corta di cui si conosce ancora molto poco sia se vi sia un reale aumento delle infezioni conseguenti ad una minore copertura vaccinale come suggerito dalla segnalazione di una maggiore frequenza di episodi diarroici nel primo anno di vita (Wang et al., 2022)
- 2) L'esposizione alle PFAS è generalmente associata a livelli ematici più elevati di LDL (lipoproteine a bassa densità) e TG (Trigliceridi) con teorico maggior rischio di aterosclerosi. A tale conseguenza si può giungere attraverso vari ed indipendenti meccanismi: 1) attivazione del recettore PPAR α (peroxisome proliferator activated receptor alpha) con conseguente alterazione di varie vie metaboliche che regolano la sintesi del colesterolo 2) diminuita attività dell'enzima cholesterol 7 alpha-hydroxylase (CYP7A1) con conseguente ridotta conversione di colesterolo in acidi biliari e suo aumento in circolazione 3) alterazione del trasporto degli acidi grassi tramite legame con specifiche proteine di trasporto 4) interferenza con i meccanismi di ossidazione degli acidi grassi a livello mitocondriale con successiva tendenza alla steatosi epatica 5) induzione della differenziazione degli adipociti che interferiscono poi sull'omeostasi lipidica (Ho et al., 2022).
- 3) L'esposizione alle PFAS durante la gravidanza può incidere sul normale sviluppo fetale come dimostrato da un basso peso alla nascita. E' noto che la diminuzione del peso neonatale, sia in assoluto sia rapportata all'età gestazionale, è un indice predittivo di rischi perinatali e di rischi per malattie che si sviluppano a lunga distanza dalla

nascita (malattie cardiovascolari, sindrome metabolica, diabete di tipo 2) secondo la teoria del developmental origins of health and disease (Chang et al., 2022).

Spunti interessanti per future ricerche riguardano anche il tempo della pubertà e l'obesità.

Livelli elevati delle PFAS durante la parte media della prepubertà sono stati correlati ad un ritardo nella comparsa del menarca mentre non sono risultate interferenze sullo sviluppo puberale maschile (Carwile et al., 2021). Ne deriva la necessità di meglio definire l'azione che le PFAS possono svolgere a livello endocrino e in particolare su estrogeni ed androgeni.

La possibilità di associazioni sesso-specifiche emerge anche dalla segnalazione che l'esposizione alle PFAS durante la gravidanza è correlata ad un aumento di vari indici di obesità (Body Mass Index (BMI), massa grassa, circonferenza vita, rapporto circonferenza vita/altezza nelle sole femmine all'età di sette anni (Zhang et al. 2022).

Dall'insieme dei risultati sin qui sinteticamente

riassunti si possono trarre alcune considerazioni per lo sviluppo futuro delle nostre conoscenze e per i compiti che siamo chiamati ad assolvere per prevenire e/o mitigare i possibili danni tossici:

E' auspicabile che a livello internazionale le istituzioni preposte sviluppino raccomandazioni condivise sui limiti di utilizzazione delle PFAS e in particolare su quelle di più recente utilizzazione. È raccomandabile organizzare linee di ricerca omogenee (condivise da team polispecialisti e finanziate da strutture pubbliche) che rendano possibile la comparazione dei risultati, che tengano presente limiti metodologici emersi dalle passate esperienze e che comprendano indicazioni del contesto ambientale in cui vivono e sono vissuti i soggetti in studio. Studi di interesse prioritario, organizzati in linea longitudinale, dovrebbero essere incentivati nel periodo dei primi 1000 giorni di vita che appare sempre più critico per i rischi di salute che si manifestano in età adulta. E' fondamentale infine che la cultura ambientale entri a far parte integrante della formazione pre e post-laurea del personale sanitario che ha l'obbligo di informare ed educare i

Tabella 2 – Giudizio sulla evidenza (sufficiente o limitata) espresso dalla commissione dopo revisione delle review della Letteratura e delle più recenti indagini epidemiologiche

	SUFFICIENTE		LIMITATA/SUGGESTIVA	
	Adulti	Bambini	Adulti	Bambini
Ridotta risposta Anticorpale	x	x		
Dislipidemia	x	x		
Alterata crescita Fetale		x		
Aumentato rischio cancro renale	x			
Alterazione enzimi epatici			x	x
Aumentato rischio di cancro mammella			x	
Aumentato rischio di ipertensione in gravidanza			x	
Aumentato rischio di cancro al testicolo			x	
Aumentato rischio di tireopatie			x	
Aumentato rischio di colite ulcerosa			x	

propri pazienti in particolare durante i periodi biologicamente più critici (Bernasconi et al. 2021).

Bibliografia

- Aceti A, Barbarossa A, Gazzotti T, Zironi E, Pagliuca G, Vitali F, Beghetti I, Corvaglia L. Exposure to perfluoroalkyl substances through human milk in preterm infants. *Eur J Pediatr.* (2021) 180, 3047-3051.
- Bernasconi S, Levy C, Cohen R, Giardino I, Pettoello-Mantovani M, Somekh E. Climate Change and Environmental Pollution Induced Risks on Children's Health: Are Pediatricians Prepared to Meet the Challenge? *J Pediatr.* (2021) 238:346-347
- Carwile JL, Seshasayee SM, Aris IM, Rifas-Shiman SL, Claus Henn B, Calafat AM, Sagiv SK, Oken E, Fleisch AF. Prospective associations of mid-childhood plasma per- and polyfluoroalkyl substances and pubertal timing. *Environ Int.* (2021) 156,106729
- Chang CJ, Barr DB, Ryan PB, Panuwet P, Smarr MM, Liu K, Kannan K, Yakimavets V, Tan Y, Ly V, Marsit CJ, Jones DP, Corwin EJ, Dunlop AL, Liang D. Per- and polyfluoroalkyl substance (PFAS) exposure, maternal metabolomic perturbation, and fetal growth in African American women: A meet-in-the-middle approach. *Environ Int.* (2022) 158,106964.
- DeLuca NM, Minucci JM, Mullikin A, Slover R, Cohen Hubal EA. Human exposure pathways to poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) from indoor media: A systematic review. (2022) *Environ Int.*162:107149
- Duffek A, Conrad A, Kolossa-Gehring M, Lange R, Rucic E, Schulte C, Wellnitz J. (2020) Per- and polyfluoroalkyl substances in blood plasma - Results of the German Environmental Survey for children and adolescents 2014-2017 (GerES V). *Int J Hyg Environ Health.* 228-113549.
- Evich MG, Davis MJB, McCord JP, Acrey B, Awkerman JA, Knappe DRU, Lindstrom AB, Speth TF, Tebes-Stevens C, Strynar MJ, Wang Z, Weber EJ, Henderson WM, Washington JW. Per- and polyfluoroalkyl substances in the environment. *Science.* (2022) 375(6580):eabg9065
- 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)40, 606-630.
- Gluge, J.; Scheringer, M.; Cousins, I. T.; DeWitt, J. C.; Goldenman, G.; Herzke, D.; Lohmann, R.; Ng, C. A.; Trier, X.; Wang, Z. An overview of the uses of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS). *Environ. Sci. Process Impacts* (2020) 22,2345-2373.
- Gomis MI, Vestergren R, Borg D, Cousins IT. Comparing the toxic potency in vivo of long-chain perfluoroalkyl acids and fluorinated alternatives. *Environment International* (2018) 113,1-9.
- Guo P, Furnary T, Vasiliou V, Yan Q, Nyhan K, Jones DP, Johnson CH, Liew Z. Non-targeted metabolomics and associations with per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) exposure in humans: A scoping review. *Environ Int.* (2022) 162,107159
- Haug, L. S.; Huber, S.; Becher, G.; Thomsen, C. (2011) Characterisation of human exposure pathways to perfluorinated compounds - Comparing exposure estimates with biomarkers of exposure. *Environ.Int.* 37, 687-693.
- Ho SH, Soh SXH, Wang MX, Ong J, Seah A, Wong Y, Fang Z, Sim S, Lim JT. Perfluoroalkyl substances and lipid concentrations in the blood: A systematic review of epidemiological studies. *Sci Total Environ.* (2022) 850,158036
- Kim S, Hollinger H, Radke EG. 'Omics in environmental epidemiological studies of chemical exposures: A systematic evidence map. *Environ Int.* (2022) 164,107243.
- Ledda, C., La Torre, G., Cinà, D., Paravizzini, G., Vitale, E., Pavone, P., Iavicoli, I., Rapisarda, V., (2018) Serum concentrations of perfluorinated compounds among children living in Sicily

- (Italy). *Toxicol. Lett.* 298, 186–193
- Lee S, Kim S, Park J, Kim HJ, Choi G, Choi S, Kim S, Kim SY, Kim S, Choi K, Moon HB. Perfluoroalkyl substances (PFASs) in breast milk from Korea: Time-course trends, influencing factors, and infant exposure. *Sci Total Environ.* (2018) 612:286-292.
- Li, Y., Fletcher, T., Mucs, D., Scott, K., Lindh, C.H., Tallving, P., et al., (2018). Half-lives of PFOS, PFHxS and PFOA after end of exposure to contaminated drinking water. *Occup. Environ. Med.* 75, 46–51
- Ma D, Lu Y, Liang Y, Ruan T, Li J, Zhao C, Wang Y, Jiang G. A Critical Review on Transplacental Transfer of Per- and Polyfluoroalkyl Substances: Prenatal Exposure Levels, Characteristics, and Mechanisms. *Environ Sci Technol.* (2022) 56, 6014-6026.
- National Academies of Sciences, Engineering, and Medicine. *Guidance on PFAS Exposure, Testing, and Clinical Follow-Up.* Washington, DC: The National Academies Press (2022).
- Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD). *Co-operation on Existing Chemicals: Hazard Assessment of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and its Salts.* In Environmental Directorate, Pesticides, and Biotechnology; OECD:Paris, France, 2002.
- Panieri E, Baralic K, Djukic-Cosic D, Buha Djordjevic A, Saso L. PFAS Molecules: A Major Concern for the Human Health and the Environment.(2022) *Toxics*.102):44.
- Poothong, S., Thomsen, C., Padilla-Sanchez, J.A., Papadopoulou, E., Haug, L.S., 2017. Distribution of novel and well-known poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) in human serum, plasma, and whole blood. *Environ. Sci. Technol.* 51,13388–13396.
- Predieri B, Iughetti L, Bernasconi S, Street ME. Endocrine Disrupting Chemicals' Effects in Children: What We Know and What We Need to Learn? *Int J Mol Sci.* (2022) 23,11899.
- Ragnarsdóttir O, Abdallah MA, Harrad S. Dermal uptake: An important pathway of human exposure to perfluoroalkyl substances? (2022) *Environ Pollut.* 307:119478
- Rappazzo KM, Coffman E, Hines EP. Exposure to Perfluorinated Alkyl Substances and Health Outcomes in Children: A Systematic Review of the Epidemiologic Literature. *Int J Environ Res Public Health.* (2017) 14,691.
- Seo, S. H., Son, M. H., Choi, S. D., Lee, D. H., and Chang, Y. S. (2018). Influence of Exposure to Perfluoroalkyl Substances (PFASs) on the Korean General Population: 10-year Trend and Health Effects. *Environ. Int.* 113, 149–161
- Sunderland, E. M., Hu, X. C., Dassuncao, C., Tokranov, A. K., Wagner, C. C., and Allen, J. G. (2019). A Review of the Pathways of Human Exposure to Poly- and Perfluoroalkyl Substances (PFASs) and Present Understanding of Health Effects. *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.* 29, 131–147.
- van Beijsterveldt IALP, van Zelst BD, van den Berg SAA, de Fluiter KS, van der Steen M, Hokken-Koelega ACS. Longitudinal poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) levels in Dutch infants.(2022) *Environ Int.* 160:107068.
- Wang Z, DeWitt JC, Higgins CP, Cousins IT A Never-Ending Story of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs)? *Environmental Science & Technology* (2017) 5, 2508–2518.
- Wang Y, Chang W, Wang L, Zhang Y, Zhang Y, Wang M, Wang Y, Li P. A review of sources, multimedia distribution and health risks of novel fluorinated alternatives. *Ecotoxicol Environ Saf.* (2019)182,109402
- Wang Z, Shi R, Ding G, Yao Q, Pan C, Gao Y, Tian Y. Association between maternal serum concentration of perfluoroalkyl substances (PFASs) at delivery and acute infectious diseases in infancy. *Chemosphere.* (2022) 289,133235.
- Woodruff, T.J., Zota, A.R., Schwartz, J.M., (2011). Environmental chemicals in pregnant women in the United States: NHANES 2003-2004. *Environ. Health Perspect.* 119,878–885.
- Xia C, Diamond ML, Peaslee GF, Peng H, Blum A, Wang Z, Shalin A, Whitehead HD, Green M, Schwartz-Narbonne H, Yang D, Venier M.

- Per- and Polyfluoroalkyl Substances in North American School Uniforms. *Environ Sci Technol.* (2022) 56,13845-13857
- Zhang X, Xue L, Deji Z, Wang X, Liu P, Lu J, Zhou R, Huang Z. Effects of exposure to per- and polyfluoroalkyl substances on vaccine antibodies: A systematic review and meta-analysis based on epidemiological studies. *Environ Pollut.* (2022) 306,119442
- Zhang S, Lei X, Zhang Y, Shi R, Zhang Q, Gao Y, Yuan T, Li J, Tian Y. Prenatal exposure to per- and polyfluoroalkyl substances and childhood adiposity at 7 years of age. *Chemosphere.* (2022) 307,13607.
- Zheng G, Schreder E, Dempsey JC, Uding N, Chu V, Andres G, Sathyanarayana S, Salamova A. Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Breast Milk: Concerning Trends for Current-Use PFAS. *Environ Sci Technol.* (2021) 55, 7510-7520.
- Es: M. ROSSI, E. GREEN, *Thoughts on something*, Science editions, Oxford 2020.
- Es: M. ROSSI, E. GREEN, *Thoughts on something in «Scientific quarterly»*, 23 (3), 2020, pp. 200-215.

Rice – Determination of the potential milling yield according to ISO 6646, evaluation of lipid content and colour Kett index

Cinzia Simonelli¹, Mauro Cormegna¹, Roberto Carriere², Maria Grazia Barbero³, Flavia Cavini⁴, Alessandro Irico⁵, Andrea Scardovi⁶, Roberto Tortolina⁷, Stefano Ubezio⁶, Patrizia Vaccino⁸

(¹Ente Nazionale Risi (ENR); Laboratorio Chimico Merceologico – Rice Research Centre, Strada per Ceretto 4, 27030 Castello D'Agogna (PV), Italy; ² Italian Rice Millers Association (AIRI), via B. da Feltre 6, 27100 Pavia, Italy; ³ Camera di Commercio Biella e Vercelli, Piazza Risorgimento 12, 13100 Vercelli; ⁴ Agenzia delle Dogane Savona, Piazza P. Rebagliati 5, 17100 Savona; ⁵ Riso Scotti, via A. Scotti 2, 27100 Pavia; ⁶ Curti s.r.l. con socio unico, via Stazione 113, 27100 Valle Lomellina (PV); ⁷ Riso Gallo, Viale R. Preve 4, 27038 Robbio (PV); ⁸ CREA-RIS, SS11 Km 2, 500, 13100 Vercelli) DOI: 10.4458/5529-03

Abstract: Milling of rice plays a key role in determining rice quality and value. Rough rice milling is an important process in which rough rice is milled to produce milled or polished grain to meet the consumer's preference. Actually, the standard method for the determination of the yield of husked rice is the ISO 6646:2011. In this study the laboratories of various Italian organizations of the rice sector were involved; they applied the ISO 6646:2011 standard on Italian paddy rice varieties: Caravaggio, CL26, Volano and Sole CL. The following were evaluated: the applicability of the ISO 6646:2011 standard, the consistency of the performance data with the needs of the Italian market and the correlation of the degree of milling with the lipid content and the colour index.

Key words: rice, potential milling yield, lipid content, Kett colour index

Introduction

Rice is used as wholegrains, hence any breakage of the grain during milling is undesirable. The primary reason for milling breakage lies in defects of the grain entering the mill, mainly in grain cracks. The rice grain is mechanically

strong, but is susceptible to moisture stress and develops fissures upon rapid hydration or dehydration either in the field or in the process of drying. Gentle milling can prevent defective grains from breaking, while harsh milling leads to failure of more or all of them (Bhattacharya, 2011).

The process of rice milling is probably nearly as old as agriculture itself, but mechanized rice milling traces its roots back to the invention of an abrasive type of bran removal equipment, invented by Douglas and Grant around 1860. Since then, rice milling has evolved into a complicated industrial process that employs sophisticated technologies for controlling the whole process (Champagne, 2004).

Rice milling is a process in which people use machines to remove foreign material, husks, bran, and broken kernels from rice to prepare the grain for a variety of commercial purposes (Champagne, 2004).

Most rice is milled for direct consumption or for subsequent utilization as an ingredient in end-use products. The primary purpose of milling is to remove the germ and bran layers from the kernel endosperm. The extent to which bran has been removed from the kernel is referred to as the "degree of milling" (DOM). Generally, the milled-rice customer and the intended use of the rice dictate the target bran removal level (e.g., most rice milled for breakfast cereal processing is not milled to the same extent as that used for "table" rice) (Champagne, 2004).

The four morphological layers surrounding the rice kernel endosperm (the pericarp, seed-coat, nucellus, and aleurone layers) and the germ are hereafter collectively referred to as "bran". The bran contains approximately 18-20% lipids and 14-15% protein, while milled rice, comprising primarily the kernel endosperm, is generally much lower in lipids (approximately 0.3-0.5%) and protein (approximately 7%). These values can vary greatly due to varietal, environmental, or processing variability. Because of these stark differences in composition between the bran and endosperm, the DOM can affect the functionality of milled rice. In addition to having functional effects, the bran remaining on kernels after milling can affect sensory characteristics (Champagne, 2004).

Milling quality is composed of several factors that directly affect the value of rough rice.

It encompasses the total amount of milled rice recovered after milling (total milled-rice yield) and the total amount of whole kernels recovered after milling (head-rice yield or whole-rice yield). The purity of the rough-rice samples is also a component of milling quality. Specifically, the value of rough rice samples is negatively affected by the presence of cracked kernels, red rice, discolored kernels, or immature kernels (Champagne, 2004).

Abrasive testing mills are used to determine milling quality. They are important tools used by rice breeders to assess the milling quality of breeding progeny, by scientist to prepare samples for study, by government agencies to determine the grade of rice, and by processors to set the price of rice. Differences between rice laboratory mills mainly rely on the principle behind the milling process, i.e., friction versus abrasion, the amount of sample required and whether dehulling is first needed (Champagne, 2004).

Potential milling yield

Determination of the potential milling yield

Brown rice milling yield is determined by expressing dehulled rice as a weight percentage of rough rice. This measurement also indicates the amount of hull in a given sample. Total milled-rice yield is determined by expressing combined broken and whole-kernel yield as a weight percentage of rough rice. Head-rice yield is the yield of milled rice that is three quarters or more of normal kernel length, expressed as a percentage of rough rice or total milled rice. The most common method for determining whole vs. broken kernels is to place the sample on a shaker table, which consist of two inclined indent plates that vibrate. Kernel weakness that results in breakage during milling is reported to be related to fissuring (cracking), chalkiness, and kernel dimensions (Champagne, 2004).

An important aspect of milling quality is the degree to which a given sample has been milled. Degree of milling is a quantification of the amount

of bran removed from kernels during the milling process. The majority of consumers around the world prefer well-milled rice that has a little to no bran remaining on the kernels (Champagne, 2004).

Standard reference

Measurement of milling quality in the laboratory requires a high-quality laboratory mill, which can provide consistent milling performance for a given rice sample, enabling the comparison of milling quality among different varieties. In addition, the milling quality measured with a laboratory mill can simulate the milling performance of a large rice lot in industrial-scale system, enabling new rice varieties to be easily accepted by the commercial milling industries (Bao, 2019).

Actually, the standard method for the determination of the yield of husked rice is the ISO 6646:2011.

This International Standard specifies a laboratory method for the determination of the yield of husked rice obtained from paddy or parboiled paddy (*Oryza sativa* L.), and for the determination of the yield of milled head rice obtained from paddy or parboiled paddy, or from husked rice or husked parboiled rice. This International Standard is only applicable to abrasive milling equipment (ISO 6646:2011).

The ISO 6646 provides that the husk is mechanically removed from paddy. The resultant husked rice is then weighed. Next, the bran and germ are mechanically removed from the husked rice to a fixed reduction in mass and the resulting milled head rice is weighed (ISO 6646:2011).

Milling quality

Is very important to consider that unmilled (brown), rice compared to milled rice, contains more protein, lipids, vitamins, minerals, and phytochemicals with potential health benefits (Champagne, 2004). It follows that the content of the lipids is an indirect measure of the degree of milling processing (Simonelli et al., 2013).

Lipid content

Lipids, although not as abundant as the carbohydrate and protein components, are important in rice because they contribute to nutritional, sensory, and functional qualities (Champagne, 2004).

Lipids are present in the form of spherosomes, or lipids droplets, with diameters of <1.5 mm in the aleurone layer, <1 mm in the subaleurone layer, and < 0.7 mm in the embryo of rice grain. Most of the lipids in the endosperm are associated with protein bodies, but it is believed that starch granules also have bound lipids. Lipids are generally classified into nonstarch lipids, principally those in the spherosomes of the aleurone layer and embryo, and starch lipids (Champagne, 2004).

During the milling process nonstarch lipids, or superficial lipids, are principally removed.

Colour index

Consumers prefer kernels that are very white rather than inherently gray or discolored from environmental effects such as stink bug infestation or kernel smut. Whiteness can be measured using different meters (such as Kett analyzer) as well as digital image-analysis systems. In specific literature (i.e. *Rice Chemistry and Technology*) is reported that “inherent kernel whiteness should not be confused with degree of milling”. That is, differences in degree of milling affect kernel whiteness, but when various samples are milled to the same degree of milling they can still show variation in whiteness (Champagne, 2004). For example, a study was conducted on a typical rice risotto variety grown in seven distinct different Italian areas. All the seven samples were milled in the same way and at the same DOM: nevertheless, the intensity of color of the grains measured by the Kett analyzer were different, being dependent to territoriality (Galassi et al., 2013).

The aim of the work

The purpose of this study was to evaluate the applicability and reliability of the ISO 6646 stan-

dard in various Italian organizations that routinely perform the yield test, but usually with internal methodologies and not applying the ISO standard. We wanted to understand if the different operators obtain results that are comparable with the laboratory mills usually used (the standard is in fact generic and does not specify which type of laboratory mills should be used), applying ISO 6646:2011.

MATERIALS AND METHODS

Laboratories

Seven laboratories took part in the study (Ente Nazionale Risi - ENR, Camera di Commercio di Biella e Vercelli, Agenzie delle Dogane di Savona, Riso Scotti, Curtiriso, Riso Gallo, CREA-CI); they usually perform milling process on rice, but never applying the ISO 6646:2011.

Materials

Four husked Italian rice samples (Volano, CL26, Caravaggio, Sole CL) were considered, whose characteristics and classification, according to EC Reg. 1308, are reported in Table 1.

Characterization

Milling process

All the participating laboratories followed the procedures described in ISO 6646:2011, after checking the adequacy of their available equipment (Universale - L1, L2, L3, L4, L6, L7 - and Satake - L5 - abrasive testing mill).

According to ISO 6646, paddy (a minimum of 200 g) was dehusked in the testing husker. The total yield of husked rice was weighed to the nearest 0,01 g.

The husked rice was divided to give a portion suitable for the equipment; the mass was weighed and recorded the nearest 0,01 g (a minimum of 100 g is recommended). The husked rice sample was introduced in the testing mill and milled for the time necessary to remove the mass fraction ($10 \pm 0,5$) % of its total mass. The milled rice obtained was weighed and the mass recorded to the nearest 0,01 g. Head rice was separated from the broken kernels, placed in separate bowls, and weighed, its mass being recorded to the nearest 0,01 g. The test was carried out in duplicate.

Lipid content - Determination of crude fat

For crude fat, the Soxhlet extraction method with petroleum ether as solvent was used, according to AACC Method 30-25.01. 5 g of dried (in a vacuum oven: 100 mm Hg; 5 hours) grinded rice were extracted with 100 ml of petroleum ether (30-60°C) for 2 hours. The laboratory usually provides the lipid content analytical result by associating the analytical value with the estimated uncertainty with the metrological approach.

Kett - Colour index

The samples were analyzed by ENR through the application of an internal method (MP28 rev.01 2011) which provides for the triple reading of the whiteness of the whole milled rice grains inside the digital colorimeter instrument Kett C-300.

Table 1 – Characterization of rice

Variety	Classification	Other
Volano	Long A	Similar to Arborio
CL26	Long B	
Caravaggio	Long A	Similar to Carnaroli
Sole CL	Round	

Moisture content

Moisture content of rice samples was determined by using the standard methods of analysis ISO 712:2009. 5 g of grinded rice are dried in a Memmert UFE 400 oven for 2 hours at 130-133°C.

An alternative method for determining humidity is to use a thermobalance. The results in this case may be less accurate, but still indicative.

Table 4 shows the analytical choice of laboratories.

RESULTS AND DISCUSSION

Evaluation of performance of participants

Participants' performance was assessed using a numeric indicator, z-score, which is calculated as follows:

$$Z = \frac{x-X}{\hat{\sigma}}$$

Where x is the result reported by a participant, X is the assigned value, which is the reference value obtained from the comparison, and $\hat{\sigma}$ is the standard deviation for proficiency assessment.

For each laboratory (and for each variety) the z-score was calculated and PT performance was assigned as follows:

$ z \leq 2.0$	Satisfactory
$2.0 < z \leq 3.0$	Questionable
$ z > 3.0$	Unsatisfactory

The X and $\hat{\sigma}$ values obtained are reported in Table 2 and the z-score is displayed in Figure 1.

By evaluating the global z-score graph (Fig. 1) it is evident that no unsatisfactory data (i.e. with a z-score value $|z| > 3$) are present. Only one data was questionable (z value -score: 2.09), but was not discarded in subsequent processing; hence, all data were accepted in the subsequent treatment.

The uncertainty of the assigned value, u_x , was estimated as reported in the ISO 13528:2015 standard, as follows:

$$u_x = 1.25 \cdot \frac{\sigma_p}{\sqrt{p}}$$

where: σ_p represents the standard repeatability deviation of the PT, or the robust standard deviation, shown in Table 2.

p represents the number of data processed (7).

Performances of the method

Values of f

The prescription provided to all the laboratories participating in the PT was to maintain a value of removed mass fraction $f = 10.0 \pm 0.5$ (see 8.1.2, ISO 6646:2011). All operators maintained the values of f between a minimum of 9.5 and a maximum of 10.5, except for L2, which has always obtained slightly lower f values, and L6, which deviated from the defined range.

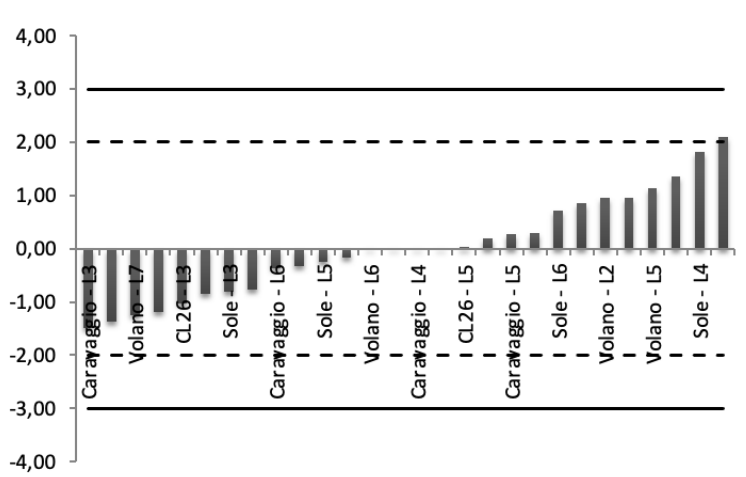
Moisture of the samples

Before performing the milling yield, ISO 6646 ex-

Table 2 – Characterization data of the proficiency assessment

Variety	Data number	Assigned value	Uncertainty	Standard deviation
	p	X	u_x	σ_p
CL 26	7	79,1	0,7	1,6
Volano	7	81,4	0,9	1,9
Caravaggio	7	81,3	0,5	1,0
Sole CL	7	85,2	0,7	1,4

Figura 1 – z-scores values



precisely requires the determination of the moisture content of the samples, that should be 13.0 ± 1.0 g / 100g d.m. In our case, it also becomes a parameter for verifying the homogeneity of the distributed samples. In our interlaboratory trial, moisture content deviated from what is defined by the standard (Tab. 4) for Volano, CL26 and Caravaggio, but quite in the ranges established by the standard. For the SoleCL variety, on the other hand, the humidity range of the samples established is respected.

Evaluation of the method's precision data (ISO 6646: 2011)

As it was not possible to identify trends for the repeatability and reproducibility reported in the ISO 6646, the following criteria, reported in ISO 6646:2011, were assessed:

- repeatability: for husked rice: 1%; for milled head rice: 2%
- reproducibility: for husked rice: 3%; for milled head rice: 5%

Verification of the validity of the results

Repeatability

Not all participants provided information on the yield in husked rice. It was not possible for everyone to carry out this data processing, conducted only by the laboratories L3 and L5. The results are shown in the left part of Figure 2. The same evaluation was carried out for milled head rice and is reported in the right part of Figure 2. It is possible to notice that for all the laboratories and for all the rice varieties, the repeatability criteria defined in the standard were respected.

Table 3 – mass fraction removed, f

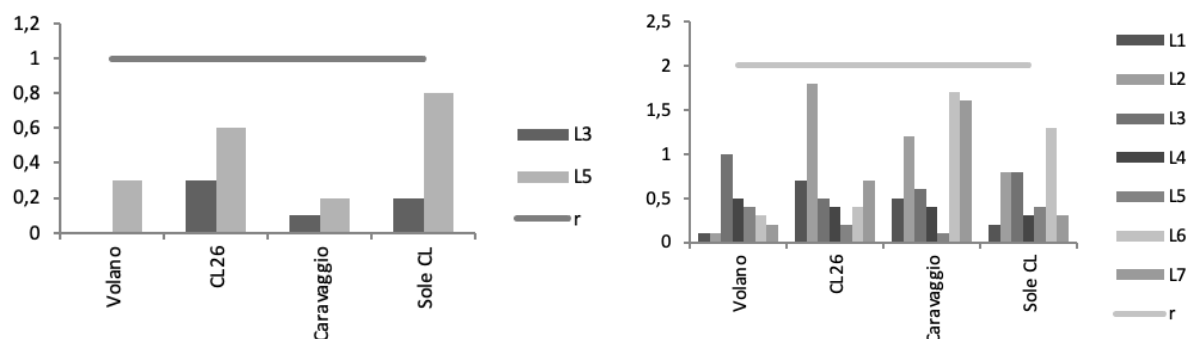
Laboratory	Volano	CL26	Caravaggio	Sole CL
L1	9.7	10.0	10.0	9.5
L2	9.4	8.7	9.0	8.9
L3	10.0	10.3	10.2	9.9
L4	10.2	10.2	10.1	10.2
L5	10.1	10.1	10.1	10.1
L6	10.6	9.0	11.1	8.8
L7	10.3	9.6	9.7	10.0

Table 4 – moisture content (% d.m.) of brown rice

Laboratory	Volano	CL26	Caravaggio	Sole CL
L1	12.59	12.13	13.29	13.55 ²
L2	12.29	11.94	12.63	12.58 ¹
L3	12.09	11.74	12.67	12.46 ¹
L4	12.29	11.94	12.63	12.58 ¹
L5	12.38	12.20	12.99	12.97 ²
L6	11.80	10.70	11.90	12.50 ²
L7	12.50	11.00	13.60	12.50 ²
<i>range</i>	11.80 – 12.59	10.70 – 12.13	11.90 – 13.60	12.46 – 13.55
	0.79	1.50	1.70	1.09

1. in these laboratories the moisture was carried out according to the official ISO 712 method
2. in these laboratories for the determination of moisture, a rapid method using a thermobalance was used

Figure 2 – repeatability for husked (left) and milled head rice (right)



Reproducibility

In order to compare the data of the different participants (Table 5), the minimum and maximum yield value for each variety was assessed and the acceptability of the requirement compared with the reproducibility limit equal to 5%. It is possible to note that for Volano, Caravaggio and Sole CL the criterion is always respected, while CL26 was out of the reproducibility range. This non-acceptability can be due to several factors. The sample humidity is too low and out of the range defined by the standard; maybe the heterogeneity of the processing factors f influenced the results, or the variety is particularly heterogeneous. The $R = 5\%$ value is in fact valid only for samples with a mois-

ture content in the range 13.0 ± 1.0 g / 100g and with $f = 10.0 \pm 0.5$ (see Tables 3 and 4). It is not possible to assert that the criterion is not satisfied due to incorrect operation or the standard itself, as for the other three samples the criterion is largely satisfied, in particular for Volano and Caravaggio.

Evaluation of other analytical parameters

Degree of white (Kett)

It is known that the degree of milling of rice is closely connected with the lipid content (Simonelli et al., 2013), but also with the coloring of the rice grain, which can be precisely measured, through the Kett

Table 5 – Milled head rice value

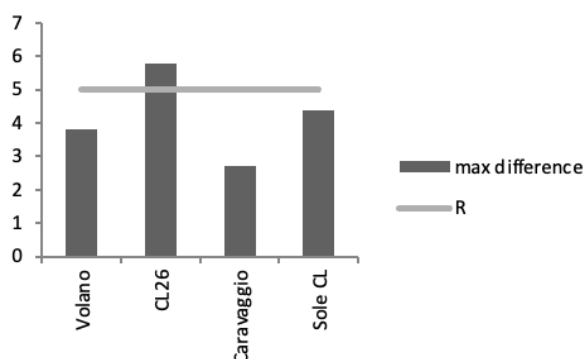
	Volano	CL26	Caravaggio	Sole CL
L1	77.8	81.4	80.0	85.2
L2	80.6	81.1	82.6	85.5
L3	77.7	79.5	79.9	84.1
L4	80.6	83.0	81.3	87.9
L5	80.9	81.5	81.6	84.9
L6	79.1	85.3	81.0	86.3
L7	77.1	80.8	81.6	83.5
min	77.1	79.5	79.9	83.5
max	80.9	85.3	82.6	87.9
diff	3.8	5.8	2.7	4.4

colorimeter as white index (gdb Kett). Through the evaluation of analytical historical data, it is possible to assert that a commercial sample of milled rice has a gdb Kett approximately in a range between 45 and 50. The gdb Kett was determined for all the samples derived from the milling yield trial and the results are reported in Table 6.

It is possible to note that for the Volano variety, there are 7.9 points of range of gdb Kett between the different samples. The L2 laboratory was the one that found a gdb Kett value significantly lower than the others (darker sample); in fact it was the laboratory that removed less mass fraction than the others ($f = 9.4$).

As for the CL26 variety, gdb Kett ranged by 7.2. It is possible to note that the samples corresponding to L2 and L6 are those that have the lowest gdb Kett values compared to the others

Figure 3 – reproducibility for milled head rice



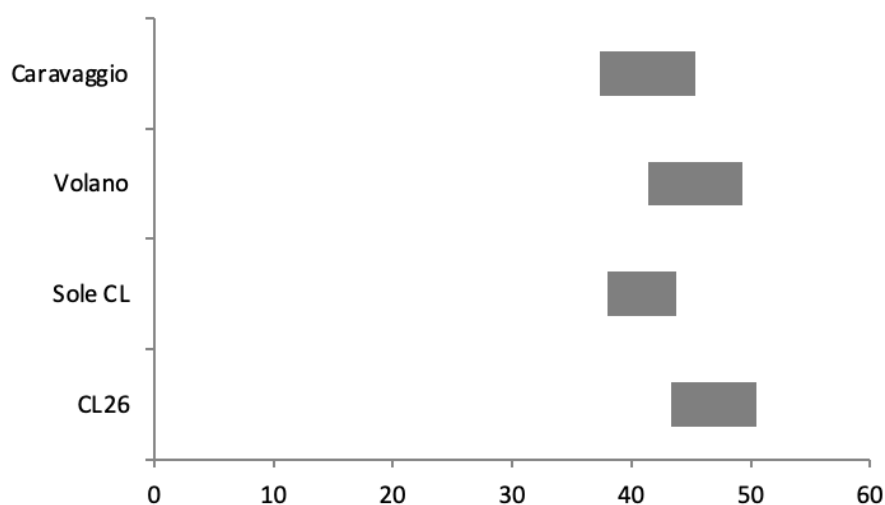
and are therefore slightly darker; in fact they undergone a lower processing (respectively $f = 8.7$ and $f = 9.0$), lower than the range established by the ISO 6646 standard for the value of f .

Evaluating the Caravaggio variety, the range of the gdb Kett between the different samples is 8.0. Again the sample corresponding to L2 provided the lowest gdb Kett (37.3) and was, consistently, also the one with less mass fraction removed ($f = 9.0$). The sample with $f = 11.1$ (the higher of the series) is L6 which, in fact, has the highest gdb Kett value (45.3) among all the Caravaggio variety.

Finally, as regards the Sole CL variety, L2 and L6 showed the lowest values of the gdb Kett, consistently with their f values of 8.9 and 8.8 respectively. For this variety the range of variation among laboratories was the smallest (5.7).

Table 6 – gdb Kett on rice samples milled according to ISO 6646 (with $f = 10$). The values reported are the average of the two sub-samples

	Volano		CL26		Caravaggio		Sole CL	
	average	IF	average	IF	average	IF	average	IF
L1	46,3	0,9	39,8	0,4	43,6	0,7	41,8	0,7
L2	41,4	1,5	34,3	0,4	37,3	1,3	38,0	0,7
L3	46,4	0,2	41,1	0,7	43,5	0,6	40,6	0,6
L4	46,9	1,0	41,6	0,9	41,9	1,1	42,2	1,4
L5	46,5	0,8	41,4	0,3	44,4	0,5	43,6	0,2
L6	46,0	1,3	37,2	0,3	45,3	0,2	40,1	0,7
L7	49,3	0,5	41,1	0,4	44,0	0,8	43,2	0,3
range	41.4 - 49.3		34.3 - 41.6		37.3 - 45.3		38.0 - 43.6	

Figure 4 – range of the gdb Kett on different rice varieties processed according to ISO 6646 ($f = 10$)

In Figure 4 it is possible to see how different varieties processed in accordance with ISO 6646, with a similar processing degree ($f = 10$), provide levels of gdb Kett (intended as range) that can differ significantly from each other. The rice variety Volano, for example, turns out to be significantly darker than the CL26. This may be due to the varietal characteristic itself, but also to environmental factors linked to the growing place.

Lipids content

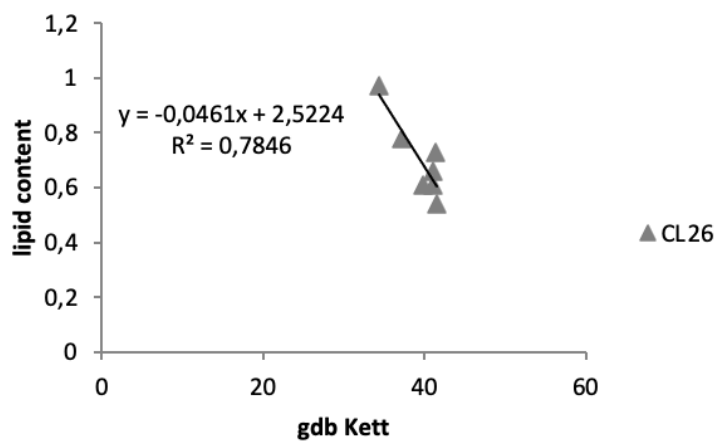
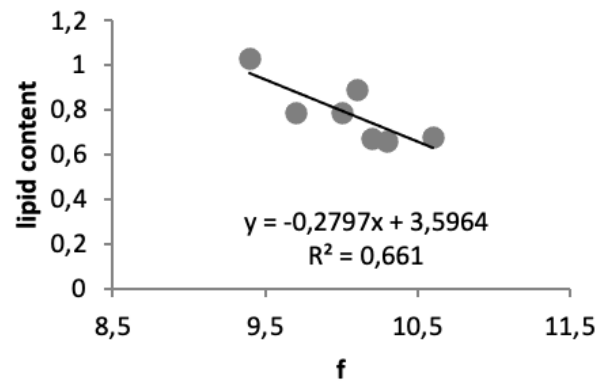
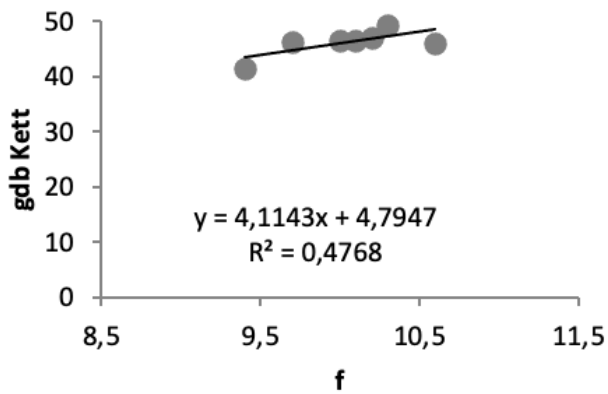
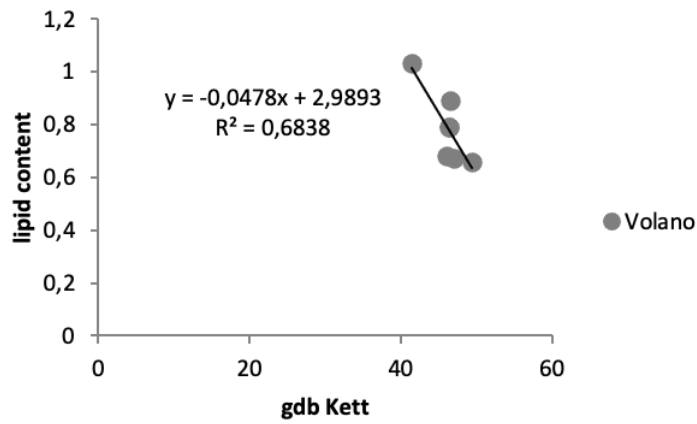
The lipid content of the Italian rice varieties analyzed is reported in Table 7. For each variety it is possible to correlate the lipid content as a function of the gdb Kett (Figure 5) and then the gdb Kett or the lipid content as a function of f value.

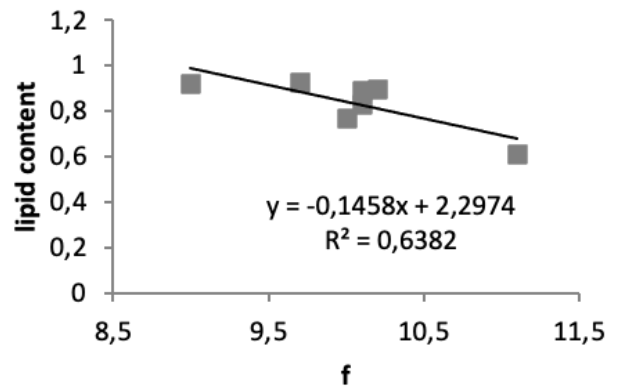
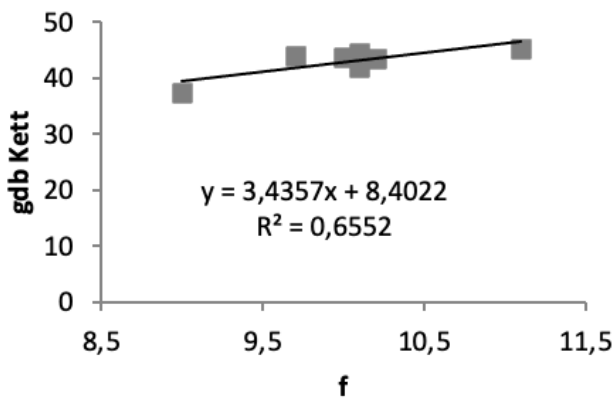
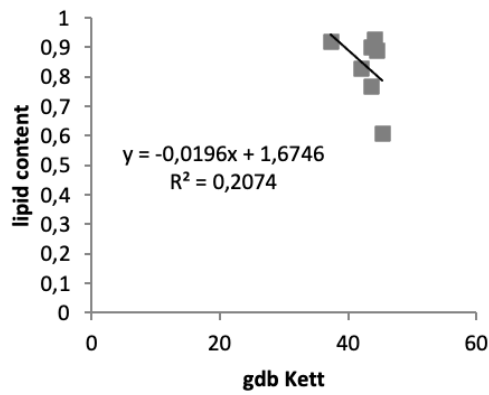
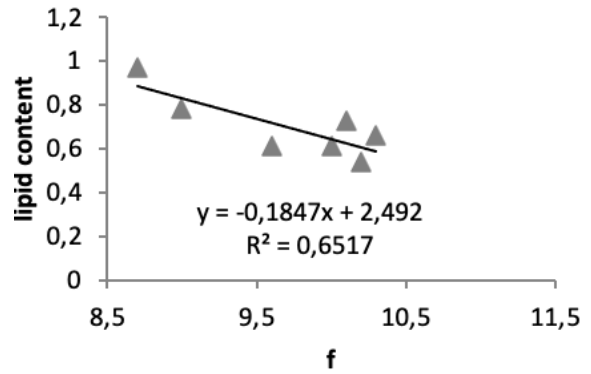
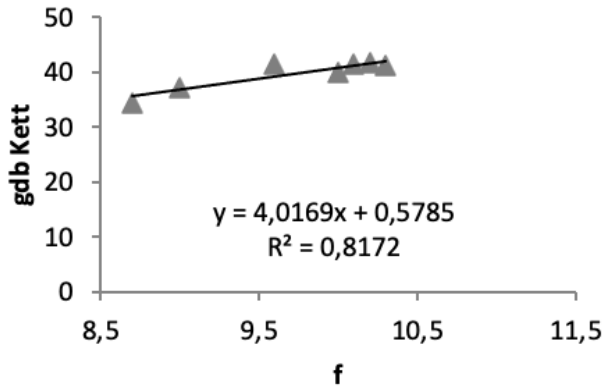
It is possible to note the inverse correlation between the lipid content and the Kett gdb. This is expected since the higher the milling degree of

Table 7 – lipid content on rice samples milled according to ISO 6646 (with $f = 10$)

	Volano	CL26	Caravaggio	Sole CL
L1	0,79	0,61	0,77	1,02
L2	1,03	0,97	0,92	1,01
L3	0,79	0,66	0,90	1,07
L4	0,67	0,54	0,83	0,93
L5	0,89	0,73	0,89	1,15
L6	0,68	0,78	0,61	0,95
L7	0,66	0,61	0,93	0,92
<i>range</i>	<i>0.66 – 1.03</i>	<i>0.54 - 0.97</i>	<i>0.61 – 0.93</i>	<i>0.92 – 1.15</i>

The uncertainty, estimated by the Laboratory using the metrological approach, for all samples is equal to 0.06%





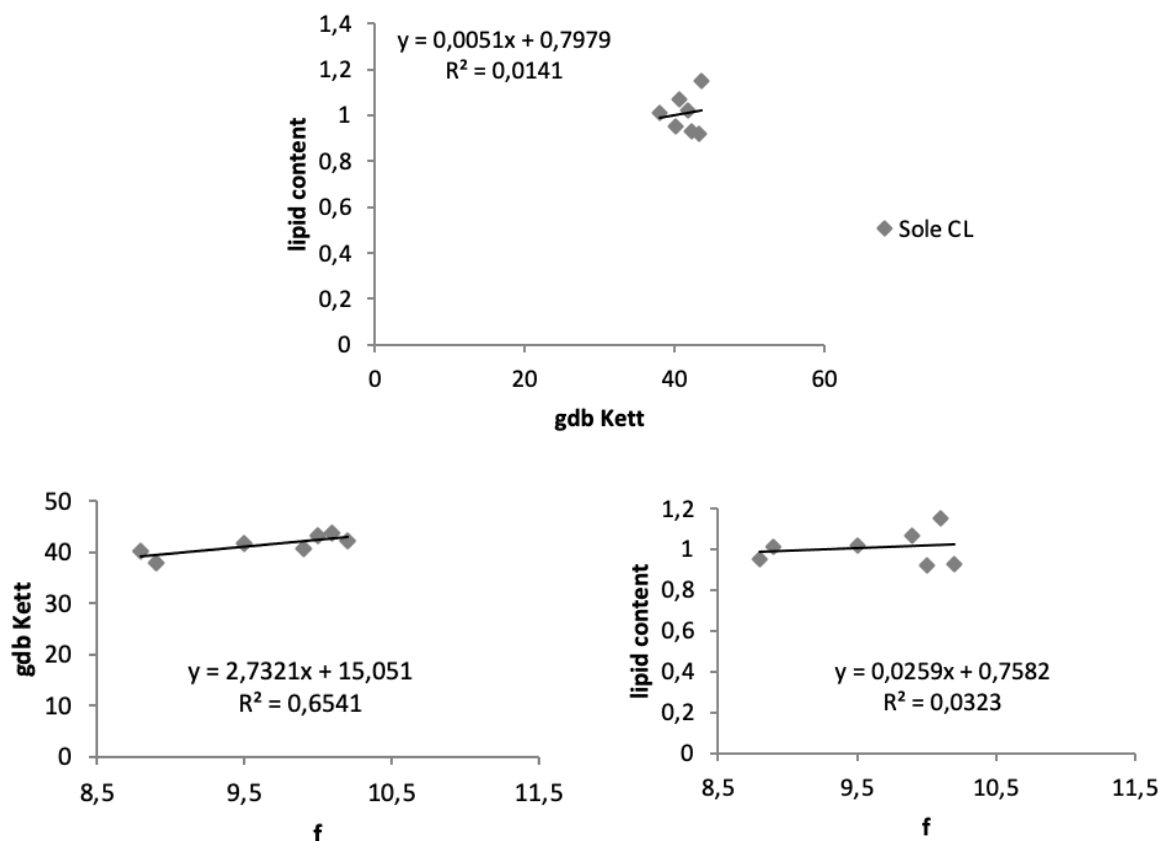


Figure 5 – graphical correlation between lipid content, gdb Kett and f value

rice, the clearer it is. The gdb Kett is directly proportional to f , even if the one taken into consideration has a very small range. Obviously, on the other hand, the lipid content appears to decrease as the milling degree increases (the lipid content is inversely proportional to f). Among the various varieties considered, the Sole CL responds less sensitively than the others to the different degree of processing, understood as the lipid content; his excursion is in fact the smallest.

Conclusions

Based on the performance assessments of the ISO 6647: 2011 standard, we demonstrated that it is applicable by all operators, with good repeatability results that fall within the limits defined in the

standard. As for the reproducibility of the method, it has given satisfactory results, since the comparison of the data of all the operators remained within the reproducibility limit of the standard, although different testing mill have been used, with different operators, in different times, sometimes with different f and the humidity was slightly outside the value of 13.0 ± 1.0 g / 100g. Only for CL26 sample the reproducibility data was not respected (5.8 was found on a limit of 5). We suppose that, if subjected to conditioning to get humidity in the range 13.0 ± 1.0 g / 100g, its milling performance could have been better.

Despite these encouraging results, ISO 6646: 2011 turns out to be too complex and laborious for its routine use, therefore it is not applied in

Italy, where a method of simpler application and with better performance results is desirable.

It was confirmed that the Kett gdb is a parameter of simple determination and usability, which provides results related to the degree of milling. Although it can't be used alone in absolute terms, it can be useful for inferring milling yield. As expected, we showed that the lipid content can very well describe the degree of milling.

It would be interesting to continue the study undertaken here with other values of f also to evaluate the correlation with lipids and gdb kett.

Acknowledgments

Thanks to Emiliano Greppi and Alessandro Zone (Ente Nazionale Risi), Cesare Gregorio (Curti s.r.l. con socio unico). Special thanks to Barbara Pignataro and Paola Visintin (UNI) who contributed to the realization of this project.

References

- AACC Method 30-25.01 "Crude fat in wheat, corn, and soy flour, feeds and mixed feeds".
- Bao Jinsong "Rice: Chemistry and Technology - Fourth Edition". Ed. College of Agriculture and Biotechnology, Zhejiang University, Hangzhou, Cina, 2019.
- Bhattacharya K. R. "Rice Quality - A guide to rice properties and analysis". Woodhead Publishing, 2011.
- Champagne Elaine T. "Rice: Chemistry and Technology - Third Edition". U.S. Department of Agriculture Research Service Southern Regional Research Center, New Orleans, Louisiana, 2004.
- EC Reg. 1308 "REGULATION (EU) No 1308/2013 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 17 December 2013 establishing a common organisation of the markets in agricultural products and repealing Council Regulations (EEC) No 922/72, (EEC) No 234/79, (EC) No 1037/2001 and (EC) No 1234/2007".
- Galassi L., Simonelli C. "Caratterizzazione sensoriale e chimico merceologica di riso III", ERSAF, Regione Lombardia, 2013.
- ISO 6646:2011 "Rice - Determination of the potential milling yield from paddy and from husked rice".
- Simonelli C., Cormegna M., Zone A., Abbiati A. "Grado di lavorazione del riso - Studio preliminare di confronto: Resa, Lipidi grezzi e Gradi di bianco Kett". Scientific Poster, Open Day CRR 2013.
- ISO 712 "Cereals and cereal products - Determination of moisture content - Routine reference method".
- ISO/IEC Guide 43-1:1997. Proficiency testing by interlaboratory comparisons - Part 1: Development and operation of proficiency testing schemes.
- ISO 13528:2005. Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.
- MP28 rev.01:2011 "Riso - Determinazione del grado di bianco del riso (Kett)".
- UNI ISO 5725-2:2004. "Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method".

Contaminazione della catena alimentare da sostanze perfluoroalchiliche. Profili giuridici penali, amministrativi e costituzionali

Matteo Ceruti

avvocato, legale di parte civile nel processo avanti la Corte d'Assise di Vicenza

matteo.ceruti@rovigoavvocati.it

DOI: 10.4458/5529-04

I. Premessa. La contaminazione da pfas nel veneto

Si intende qui tratteggiare una rapida panoramica dei profili di rilevanza giuridica della contaminazione degli alimenti da sostanze perfluoroalchiliche prendendo avvio dalla vicenda che ha fatto esplodere l'interesse nel nostro Paese per le sostanze perfluoroalchiliche dopo la scoperta nell'estate del 2013, a seguito di alcune ricerche sperimentali su potenziali inquinanti "emergenti" effettuate da CNR-IRSA su incarico del Ministero dell'Ambiente, della massiccia presenza di PFAS nelle acque sotterranee e superficiali, con contaminazione delle acque potabili, nei territori di una trentina di Comuni delle province di Vicenza, Verona e Padova, imputabile, secondo la contestazione della Magistratura, ad un unico stabilimento sito in Comune di Trissino (nell'alto vicentino), industria chimica attiva dalla metà degli anni sessanta.

È stato quindi avviato dalla Regione del Veneto un Piano di Sorveglianza sulla popolazione esposta residente nell'Area rossa (area di massima esposizione) che ha evidenziato la vasta presenza nel siero di concentrazioni di PFOA oltre i valori obiettivo, oltretutto di un "piano di monitoraggio degli alimenti".

Come è noto si tratta di una contaminazione vastissima sia dal punto vista ambientale, che antropico.

Infatti siamo in presenza della compromissione della seconda più grande falda idrica d'Europa, con un'area interessata dall'inquinamento da sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) pari a circa 180 km² che coinvolge una popolazione stimata di 350 mila abitanti.

Di qui l'avvio di indagini della Procura della Repubblica presso il Tribunale di Vicenza, il rinvio a giudizio dell'aprile 2021 e l'inizio del dibattimento davanti alla Corte d'Assise presso il Tribunale di Vicenza l'1 luglio 2021, con udienze a cadenza quasi settimanale, salvo i rinvii dovuti alla pandemia; ad oggi stiamo proseguendo con l'esame dei testimoni del P.M.

Il processo vede imputate 15 persone, amministratori e dirigenti di M. s.p.a. e delle società controllanti la stessa società dal 2002 al 2013 per il reato di avvelenamento delle acque destinate all'alimentazione di cui all'art. 439 c.p. e di disastro cosiddetto innominato di cui all'art. 434 c.p.

In particolare la contestazione di violazione dell'art. 439 c.p. viene rivolta ai ricordati imputati perché

“mediante condotte di seguito descritte, poste in essere in tempi diversi e anche indipendentemente l'uno dall'altro, concorrevano a cagionare l'avvelenamento delle acque destinate all'alimentazione umana (ed in particolare della falda acquifera insistente nel sottosuolo del sito industriale nonché delle acque superficiali circostanti comunque destinate al consumo). In particolare:

dopo che erano stati dispersi nel suolo e sottosuolo del sito vari composti chimici tra cui anche e soprattutto composti caratteristici della produzione di Rimar – Miteni e ciò a causa sia dell'interramento di rifiuti e scarti di lavorazione sia delle carenti modalità adottate per lo smaltimento dei residui di lavorazione sia della carente tenuta degli impianti;

dopo che tale situazione era stata ripetutamente rilevata negli studi ambientali commissionati da Miteni ai propri consulenti (Ecodeco, Ingeo ed Erm Italia) che avevano evidenziato: la significativa presenza nelle matrici suolo e acque dei composti BTF, alluminio, ferro, manganese, dicloropropano, cloroformio, tetracloroetilene, tricloroetilene, pfas e altri; la alterazione oltre che analitica anche visiva del sottosuolo; la presenza di materiale anomalo nel sottosuolo; lo sfioramento dei valori tollerati dalla normativa per vari composti normati (quali alluminio, ferro, manganese, dicloropropano, cloroformio, tetracloroetilene, tricloroetilene, esaclorobenzene, DDT) e dei valori determinati mediante studi di assimilazione ovvero ricerche di letteratura scientifica e di legislazione e linee guida internazionali per le sostanze non normate; uno stato di contaminazione di tutta l'area industriale e la progressiva propagazione di contaminanti anche alle acque sotterranee e superficiali

avvelenavano le acque di falda e superficiali insistenti sotto il sito e nelle sue vicinanze:

- 1. omettendo di dare avvio alle procedure previste dal d.lgs. 22/97 e dal D.M. 471/99 per le ipotesi di sito inquinato e/o di pericolo concreto e attuale di inquinamento (in particolare art. 17 d.lgs. 22/97 e art. 7, 8 e 9 D.M. 471/99);*
- 2. omettendo di dare avvio alle procedure previste dal d.lgs. 152/06 per il caso di rilevata presenza di sostanze non normate nonché per il*

caso di superamento delle soglie previste per le sostanze normate;

- 3. omettendo di attivare le procedure previste dal d.lgs. 152/06 (art. 242 e segg.) nel caso di evento che possa contaminare un sito o in caso di contaminazioni storiche che potrebbero comportare rischi di peggioramento della situazione di contaminazione;*
- 4. essendo nascosti dati e circostanze rilevanti che dovevano essere comunicati ai competenti organi pubblici (quali, ad esempio, la creazione di una barriera idraulica con finalità di contenimento della contaminazione, le successive implementazioni della stessa, l'attivazione di procedure finalizzate a contenere la contaminazione, il verificarsi di episodi di sversamento di sostanze nel terreno) e al contrario inducendo i consulenti nominati per le verifiche ambientali a rivedere e a ridimensionare la portata delle affermazioni contenute negli studi di volta in volta commissionati;*
- 5. comunque omettendo di attivarsi ovvero di attivarsi adeguatamente, pur in presenza di accertata diffusione dal sito Miteni all'ambiente circostante di sostanze qualificate come pericolose per la salute quali i pfas, al fine di prevenire l'aggravarsi di tale diffusione e ciò anche violazione del principio di precauzione di cui all'art. 3-ter d.lgs. 152/06.*

Con tali condotte consentivano la propagazione protratta per anni dei contaminanti sopra indicati nelle acque della falda sottostante e nelle acque superficiali così rendendole pericolose per la salute pubblica in ragione del riscontrato elevato bioaccumulo dei contaminanti PFAS-PFOA nella popolazione esposta (con valori sierici rilevati ampiamente superiori ai c.d. valori obiettivo di esposizione interna) con conseguente aumentata incidenza di effetti sanitari indesiderati quali l'aumento di livello del colesterolo nel siero umano.

E dall'altro la contestazione dell'art. 434 c.p. è motivata dalla circostanza che gli imputati

“con le condotte già in precedenza descritte sub a) concorrevano a cagionare un disastro ambientale che coinvolgeva le acque superficiali poste in prossimità del sito Miteni e la falda acquifera sottostante con propagazione del plume contaminante su un'area che copre le provincie di Vicenza, Verona e Padova. Disastro dal quale derivava un pericolo per la pubblica incolumità consistito, in particolare, in un elevato bioaccumulo dei contaminanti PFAS-PFOA nella popolazione esposta (con valori sierici rilevati ampiamente superiori ai c.d. valori obiettivo di esposizione interna) con conseguente aumentata incidenza di effetti sanitari indesiderati quali l'aumento di livello del colesterolo nel siero umano.

In Trissino nei periodi per ciascuno indicati e comunque sino a l 23/07/2013”.

Ulteriori imputazioni riguardano i reati di smaltimento abusivo di rifiuti (art. 256, comma 2 d.lgs. 152/2006) e di inquinamento ambientale (art. 452-bis c.p.) per aver smaltito abusivamente ed inquinato in modo significativo e misurabile le acque sotterranee con PFAS di nuova generazione (GENX e C6O4), oltre che il reato di bancarotta (art. 223, comma 2 legge fallimentare) in sostanza connessa al mancato accantonamento di risorse finanziarie destinate alla bonifica, dal 2015 al fallimento dell'azienda avvenuto a novembre 2018.

2. I profili penali. Il delitto di avvelenamento di acque o sostanze alimentari

La contestazione più significativa per il tema del convegno, ed anche la più rilevante per il processo in ragione dell'importante pena edittale prevista, è quello di avvelenamento di acque e di sostanze alimentari.

Art. 439 - Avvelenamento di acque o di sostanze alimentari.

[I]. *Chiunque avvelena acque o sostanze destinate all'alimentazione, prima che siano attinte o distribuite per il consumo, è punito con la reclusione non inferiore a quindici anni.*

[II]. *Se dal fatto deriva la morte di alcuno, si applica l'ergastolo; e, nel caso di morte di più*

persone, si applica la pena [di morte] (abrogato).

Si tratta di un reato inserito tra i delitti contro l'**incolumità pubblica** (libro II, titolo VI del Codice penale), cioè quelle disposizioni del nostro codice penale che puniscono fatti suscettibili di esporre a pericolo la vita o l'integrità fisica di un numero indeterminato di persone.

La giurisprudenza italiana ha avuto occasione di esprimersi sul delitto di avvelenamento di acque (anche nella forma colposa punita dall'art. 452 c.p.) in diverse vicende di contaminazione di acque da fonti industriali (si ricordano i processi del Petrolchimico di Porto Marghera, del polo chimico Montedison-Ausimon nel Comune di Bussi sul Tirino, il caso Tamil di Cremona, la vicenda dello stabilimento chimico Solvay-Archema di Spinetta Marengo, il caso Ilva di Taranto) pervenendo ad affermare alcuni principi di diritto chiarificatori dei concetti contenuti nella norma.

Per i giudici penali l'**“avvelenamento”** richiede innanzitutto che vi sia stata immissione di sostanze inquinanti di qualità ed in quantità tali da determinare il pericolo, scientificamente accertato, di effetti tossico-nocivi per la salute. Detta pericolosità deve dunque potersi ritenere scientificamente accertata quando possa dirsi riferita a “dose di sostanza contaminante alla quale le indagini scientifiche hanno associato effetti avversi per la salute” (Sez. 4, sentenza n. 15216 del 13/02/2007, Della Torre, Rv. 236168).

La Corte di Cassazione ha precisato che, perché ci si un **“avvelenamento”** non è sufficiente il mero superamento dei **“limiti soglia”** di carattere precauzionale, che costituiscono una prudenziale indicazione sulla quantità di sostanza, presente in alimenti, che l'uomo può assumere senza rischio, quotidianamente e sul lungo periodo (Sez. 4, n. 25547 del 10/5/2018, Comune di Carisio). Dunque non risulta sufficiente il solo superamento di valori soglia in materia di bonifica (le concentrazioni soglia di contaminazione ex d.lgs. 152/2006), o di qualità delle acque sotterranee (d.lgs. 30/2009) o di valori di potabilità delle acque (d.lgs. 31/2001).

Si è, d'altro canto, aggiunto che l'avvelenamento

delle acque destinate all'alimentazione non deve avere necessariamente un potenziale effetto letale, essendo sufficiente che abbia la potenzialità di nuocere alla salute (Sez. 4, n. 6651 del 8/3/1984, dep. il 1985).

Si è poi affermato che la condotta di avvelenamento di acque o sostanze destinate all'alimentazione di cui all'art. 439 c.p., a differenza di quella di (semplice) "corrompimento" di cui all'art. 440 c.p., ha connaturato in sé un intrinseco coefficiente di offensività, caratterizzandosi per l'immissione di sostanze estranee di natura e in quantità tale che (seppur senza avere necessariamente una potenzialità letale) producono ordinariamente, in caso di assunzione, effetti tossici secondo un meccanismo di regolarità causale che desta un notevole allarme sanitario da valutarsi anche in relazione alla tipologia delle possibili malattie conseguenti (così Sez. 4, n. 9133 del 12/12/2017 dep. il 2018, Giacomelli, Rv. 272262 che ha ritenuto configurabile il reato meno grave di cui all'art. 440 c.p. a carico del dirigente e del responsabile di settore di una società di gestione di un acquedotto, in ragione della concentrazione non elevata degli agenti patogeni veicolati nell'acqua e del loro ruolo eziologico nella diffusione di una malattia infettiva – la gastroenterite – che, nelle sue concrete modalità di manifestazione non era risultata particolarmente invasiva per la salute, tenuto conto anche dei contenuti tempi di guarigione delle persone offese)".

Per "**acqua destinata all'alimentazione umana**" deve intendersi anche l'acqua di falda (vedi Cass. 48548/2018), con la precisazione che le acque considerate dall'art. 439 c.p. sono quelle destinate all'alimentazione umana, a prescindere dai caratteri biochimici della potabilità secondo la legge e la scienza, sicché è configurabile la fattispecie criminosa prevista dalla norma suindicata anche se l'avvelenamento riguardi acque batteriologicamente non pure dal punto di vista delle leggi sanitarie, ma comunque idonee

e potenzialmente destinabili all'uso alimentare (vedi, sul punto, Sez. 4, Sentenza n. 25547 del 10/05/2018, Rv. 272965: "Le acque considerate dall'art. 439 c.p. sono quelle destinate all'alimentazione umana, a prescindere dai caratteri biochimici della potabilità secondo la legge e la scienza, sicché è configurabile la fattispecie criminosa prevista dalla norma suindicata anche se l'avvelenamento riguardi acque batteriologicamente non pure dal punto di vista delle leggi sanitarie, ma comunque idonee e potenzialmente destinabili all'uso alimentare."; conforme Sez. 4, Sentenza n. 6651 del 08/03/1984, Rv. 169989).

Più recentemente la Cassazione penale sez. II, 19/01/2021, n.12323 ha affermato il principio per cui il reato di cui all'art. 439 c.p. persegue qualsiasi forma di avvelenamento delle acque, ancorché non siano destinate al consumo umano, prima del loro attingimento, e non richiede necessariamente che l'avvelenamento sia conseguenza di un'attività di immediato e diretto sversamento illecito svolta dall'agente nel corpo idrico. Tali principi sono stati affermati in una fattispecie in cui l'illecito smaltimento dei rifiuti, in discariche site nel napoletano (nel Comune di Giugliano) prive di un sistema di impermeabilizzazione adeguato e di drenaggio del percolato, conduceva alla infiltrazione di sostanze tossiche nelle acque di falda che erano potenzialmente destinate all'emungimento con pozzi idropotabili (circostanza accertata sulla base di una perizia) ancorché attualmente non attinte.

Il principio affermato dalla Cassazione in quest'ultima vicenda risulta piuttosto rigoroso a confronto con la tesi affermata in dottrina per cui per la configurabilità del delitto non sarebbe invece sufficiente che le acque siano potenzialmente destinabili all'alimentazione, ma che siano attualmente destinate all'alimentazione e dunque le falde siano effettivamente emunte per uso idropotabile. E ciò in linea con la natura di pericolo cd. "concreto" di questo

reato, e non di pericolo "astratto" che viene invece affermato dalla Cassazione¹.

C'è infine da segnalare una grande variabilità della giurisprudenza in ordine ai parametri cui ancorare la valutazione del rischio sanitario in termini di effetti indesiderati sulla salute umana derivanti dall'esposizione all'inquinante che ha contaminato l'acqua. Il tutto con la precisazione che essendosi in presenza di un reato di pericolo, non è necessario dimostrare il concreto nesso causale con effetti tossici per la salute di determinati soggetti, bensì una correlazione seria e scientificamente accreditata dalle Agenzie nazionali ed internazionali, sulla base di studi epidemiologici e sperimentali.

Queste sono alcune delle tematiche giuridiche penalistiche che verranno affrontate nel processo in corso avanti la Corte d'Assise di Vicenza per la contaminazione da PFAS dalla falda idrica sottostante alle province di Vicenza, Verona e Padova, in cui un tema centrale -ai fini del delitto di avvelenamento- è ovviamente quello delle patologie associabili alle sostanze perfluoroalchiliche, accanto a diverse altre questioni, tra cui quella del cd. elemento soggettivo del reato (qui è infatti contestato l'avvelenamento doloso) oltre che al tema delicatissimo del cd. "momento consumativo" del reato cui è collegato il calcolo del termine di prescrizione.

3. Gli aspetti amministrativi

Venendo rapidamente alle problematiche di ordine giuridico amministrativo connesse alla prevenzione ed alla gestione del rischio da contaminazione da PFAS dei prodotti alimentari, vegetali ed animali, si ricorda che a seguito della scoperta della contaminazione idro-potabile da sostanze perfluoroalchiliche (PFAS), avvenuta nella primavera del 2013, la Regione del Veneto

ha intrapreso una serie di interventi volti a tutelare la salute della popolazione esposta.

In particolare, si è provveduto al controllo sanitario delle persone interessate dalla contaminazione, alla predisposizione di misure di abbattimento della concentrazione di tali sostanze nell'acqua potabile, nonché all'elaborazione di piani di campionamento e studi di monitoraggio.

Tuttavia non è stata condotta l'indagine epidemiologica pur prevista e deliberata con **DGR Veneto n. 661 del 17 maggio 2016** recante "*Affidamento dell'incarico all'Istituto Superiore di Sanità della predisposizione di uno studio epidemiologico osservazionale sulla popolazione esposta alla contaminazione da sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) in alcuni comuni del territorio della Regione del Veneto*" in quanto, a seguito degli esiti prodotti dallo studio di Biomonitoraggio, conseguenti alle analisi sierologiche sulla popolazione che sono stati comunicati dall'Istituto Superiore di Sanità, si era ritenuto "opportuno condurre uno studio epidemiologico per approfondire la conoscenza sullo stato di salute della popolazione esposta alla contaminazione da sostanze perfluoroalchiliche".

Ciò malgrado, questo studio epidemiologico non è stato più realizzato e le ragioni del mancato avvio non sono state rese note pubblicamente, né sono state riferite dai testimoni sinora sentiti nel processo penale in corso e dalle persone audite in occasione delle Commissioni d'inchiesta parlamentare e regionale.

In ogni caso si tratta di una carenza conoscitiva che meriterebbe di essere colmata con urgenza.

In riferimento alle filiere agroalimentari, negli anni 2016-2017, la Regione Veneto ha promosso un **monitoraggio della contaminazione alimentare** da PFAS condotto con l'Istituto superiore di sanità (ISS), l'Istituto zooprofilattico sperimentale delle Venezie e l'Agenzia per la

¹ C. Ruga Riva, *L'avvelenamento delle acque da fonte industriale al banco di prova dei maxi.processi ambientali: qualche spunto su criteri di accertamento e quantificazione del pericolo*, in *Rivista italiana di diritto e procedura penale*, 3/2017, 1008 ss.

prevenzione e protezione ambientale del Veneto (Arpav), nella zona a maggiore impatto: 'zona rossa'. L'ISS aveva poi trasmesso nel 2019 alla Regione Veneto una relazione sul monitoraggio svolto. Nel documento si riportavano i risultati e le valutazioni preliminari considerando PFOA, PFOS e, in una parte relativa ai vegetali, anche PFBA. Non venivano invece riportati dati sulle altre 9 molecole indagate. Le conclusioni evidenziavano, livelli di contaminazione nelle specie ittiche di cattura che hanno suggerito l'opportunità di individuare misure di carattere precauzionale. Gli alimenti di origine vegetale sono risultati invece esenti da contaminazione rilevabile da PFOS e PFOA. Relativamente agli alimenti di origine animale, il fegato, in particolare quello suino, e le uova di produzione familiare hanno mostrato livelli non irrilevanti di contaminazione per PFOS e PFOA.

4. Monitoraggio degli alimenti e accesso alle informazioni ambientali

Per diverso tempo la popolazione che vive nelle zone del Veneto contaminate dalle sostanze per- e poli-fluoroalchiliche (PFAS) ha inutilmente chiesto di conoscere nel dettaglio gli esiti dei monitoraggi degli alimenti eseguiti dalle autorità. L'associazione Greenpeace ed alcune persone aderenti al Comitato delle Mamme No Pfas, dopo aver inutilmente ottenuto ragione dal difensore civico, di fronte alla conferma del rifiuto regionale a consegnare gli esiti completi del monitoraggio sugli alimenti (anche in termini di geolocalizzazione delle matrici campionate) e notizie sulle azioni precauzionali intraprese, si sono rivolti al **Tribunale amministrativo regionale del Veneto che con sentenza della Sezione II dell'08.04.2021 n. 464** ha riconosciuto il diritto di accesso ai dati del monitoraggio.

Interessanti i principi affermati dal giudice amministrativo:

A) innanzitutto si precisa che rientra espressamente nella definizione di "informazione ambientale" del d.lgs. 195/2005 anche quella

relativa allo "stato della salute e della sicurezza umana, compresa la contaminazione della catena alimentare" (ex art. 2 comma 1 lett. a, punto 6) ricordando che (al punto 3 della medesima previsione) si fa riferimento espresso alle "misure, anche amministrative, i piani, i programmi, che incidono o possono incidere sugli elementi e sui fattori dell'ambiente e le misure o le attività finalizzate a proteggere i suddetti elementi". Dunque il Piano di campionamento sugli alimenti, quale strumento di natura amministrativa finalizzato alla tutela dalla contaminazione della catena alimentare e della salute della popolazione coinvolta, è certamente oggetto di accesso ai sensi della disciplina dettata dal d.lgs. 195/2005, in quanto informazioni ambientali inerenti all'effetto che le sostanze pericolose (i PFAS) hanno avuto sull'ambiente e sulla catena alimentare derivata.

B) In secondo luogo, a fronte dell'obiezione della Regione fondata sulla circostanza che la consegna dei dati relativi al campionamento avrebbe potuto incidere negativamente sui procedimenti penali in corso (senza precisare a quali procedimenti si faceva riferimento), la sentenza afferma che ai sensi dell'art. 5 del d.lgs. 195/2005 (che elenca i casi di esclusione dell'accesso alle informazioni ambientali) la pendenza di un procedimento penale non è circostanza in sé sufficiente a "paralizzare la pretesa all'ostensione delle informazioni ambientali", in quanto non necessariamente l'accesso alle informazioni reca effettivamente quel "pregiudizio" allo svolgimento del procedimento giudiziario oppure all'attività investigativa, che soltanto giustifica l'inibizione alla conoscenza. Corollario di quanto precede è l'ulteriore principio per cui va valutato dall'amministrazione, caso per caso, se l'esclusione all'accesso sia nella specie realmente necessaria: e ciò dipenderà "dalla fase e dal grado in cui il procedimento giudiziario versi; dall'intervenuta chiusura delle indagini ovvero dall'essere gli accertamenti ancora in corso; dall'eventuale discovery operata in dipendenza del compimento di alcuni atti di indagine". Aggiungendo che l'amministrazione può, al riguardo, ben

confrontarsi con l'autorità giudiziaria competente per acquisire tali informazioni. Una diversa interpretazione porterebbe, infatti, a conclusioni paradossali: la semplice pendenza di un processo penale potrebbe infatti riferirsi anche ai casi in cui si è al dibattimento o all'appello o comunque a casi per i quali non vi è alcuna esigenza di segretezza (posta la conclusione delle indagini, ad esempio), per cui riferirsi genericamente a tale pendenza, potrebbe equivalere a negare l'accesso per molti anni.

C) Il TAR ha poi affermato che la Regione Veneto aveva violato l'obbligo - sancito dal comma 3 dell'art. 5 cit. - di interpretare restrittivamente le esclusioni al diritto di accesso, non aveva dimostrato di aver effettuato, in relazione all'istanza presentata nel caso in esame, quella *"valutazione ponderata fra l'interesse pubblico all'informazione ambientale e l'interesse tutelato dall'esclusione dall'accesso"*, necessaria secondo la norma, disattendendo - di fatto - il fondamento dell'intera disciplina in materia di accesso alle informazioni ambientali, che richiede di garantire *"la più ampia diffusione delle informazioni ambientali detenute dalle autorità pubbliche"*.

D) Di qui la conclusione di annullamento del provvedimento impugnato, con ordine all'Amministrazione di consentire l'ostensione delle informazioni ambientali richieste, con la sola esclusione di quelle informazioni la cui diffusione, in ragione delle considerazioni in precedenza svolte, rechi pregiudizio allo svolgimento di procedimenti giudiziari o di indagini per l'accertamento di illeciti, secondo quanto disposto dall'art. 5, comma 2, lett. C), D.Lgs. 195/2005.

La sentenza del TAR Veneto non è stata

impugnata al Consiglio di Stato, per cui è passata in giudicato e le informazioni richieste sono state in gran parte consegnate.

L'ostensione completa degli esiti del monitoraggio ha consentito una condivisione pubblica di dati con approfondimenti scientifici e valutazioni critiche che si sono in sostanza appuntate su i seguenti profili:

- non vi sono informazioni precise sul piano di campionamento spaziale, né risultano evidenti i motivi che hanno determinato la scelta di campionare un alimento in quella particolare localizzazione;
- in talune parti della zona rossa dove la densità di campionamento risulta minore (sostanzialmente nelle zone al confine) potrebbe aver avuto effetti di maggiore incertezza nella stima della probabilità di contaminazione;
- diversi alimenti campionati hanno bassa probabilità di risultare contaminati (asparagi, frutta, pomodori, cipolle, patate, lat-te, muscolo avicoli)².

Più in generale le critiche hanno riguardato anche³:

- la circostanza che i campionamenti sono stati effettuati negli anni 2016 e 2017, ma da allora non sono seguite ulteriori indagini su vasta scala nonostante alcune matrici siano risultate contaminate;
- malgrado il parere EFSA del 2020 abbia ridotto di più di quattro volte il limite precedentemente fissato dalla stessa autorità europea nel 2008 per soli due

² Michela Zamboni, Giuliano Fin, Naïke Scatton, Laura Facciolo, Giorgia Stoppa, Dolores Catelan, Giuseppe Ungherese, Annibale Biggeri, *Sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) negli alimenti dell'area rossa del Veneto*, in www.epiprev.it, Epidemiologia Prevenzione 2021; 45 (5):387-394. doi: 10.19191/EP21.5.P387.105

³ Greenpeace e Mamme No PFAS, *PFAS negli alimenti dell'area rossa del Veneto*, in <https://www.greenpeace.org/static/planet4-italy-stateless/2021/09/7818ce34-pfas-negli-alimenti-dellarea-rossa-del-veneto.pdf>

composti (somma PFOA e PFOS 19 ng/Kg di peso corporeo), non è seguita alcuna nuova valutazione aggiornata del rischio, né un'azione concreta di tutela della popolazione e delle filiere agroalimentari e zootecniche da parte della Regione Veneto;

- non risultano adottate misure di precauzione in seguito ai risultati delle analisi (con l'esclusione del divieto di consumo del pescato) e nemmeno indicazioni ai cittadini per le matrici autoprodotte che mostrano i livelli più elevati di contaminazione (ad esempio uova, ecc);
- il monitoraggio mostra al limite evidenti legati all'area geografica selezionata, che non include la cd. "zona arancione" e altre zone toccate dalla contaminazione oltre a rivelare una logica difficilmente comprensibile riguardo la scelta dei siti di campionamento e la mancanza di indagini su prodotti riconducibili a filiere di grandi aziende alimentari presenti sul mercato nazionale;
- il monitoraggio risulta inoltre carente in quanto non risultano essere state analizzate alcune importanti matrici di produzione diffusa in zona: spinaci (solo

un campionamento effettuato), radicchio (solo un campionamento effettuato), kiwi, meloni, angurie, grano (è stato analizzato solo un campione di farro), soia, mele, altri vegetali a foglia larga;

- la valutazione dell'esposizione a PFAS dei residenti in area rossa attraverso l'assunzione di alimenti è stata condotta sulla base di una dieta media stimata per l'area Nord-Est nell'Indagine nazionale INRAN-SCAI 2005-2006, mentre sarebbe stato assai più efficace avviare da subito uno studio con somministrazione di diari per avere una stima più dettagliata e reale.

5. Il nuovo twi dell'efsa, la caratterizzazione del rischio aggiornata da parte di i.s.s. e il nuovo piano di sorveglianza degli alimenti

Come ricordato, nel 2020 l'Autorità Europea per la Sicurezza Alimentare (European Food Safety Authority, EFSA) ha adottato una nuova dose settimanale tollerabile (TWI - Tolerable weekly intake) di gruppo per i PFAS: pari a 4,4 ng/kg di peso corporeo per settimana per la somma di quattro molecole: PFOA, PFOS, acido perfluorononanoico (PFNA) e acido perfluoroesano sulfonico (PFHxS)⁴.

A seguito dell'adozione del TWI di

⁴ <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.2903/j.efsa.2020.6223>

Abstract

The European Commission asked EFSA for a scientific evaluation on the risks to human health related to the presence of perfluoroalkyl substances (PFASs) in food. Based on several similar effects in animals, toxicokinetics and observed concentrations in human blood, the CONTAM Panel decided to perform the assessment for the sum of four PFASs: PFOA, PFNA, PFHxS and PFOS. These made up half of the lower bound (LB) exposure to those PFASs with available occurrence data, the remaining contribution being primarily from PFASs with short half-lives. Equal potencies were assumed for the four PFASs included in the assessment. The mean LB exposure in adolescents and adult age groups ranged from 3 to 22, the 95th percentile from 9 to 70 ng/kg body weight (bw) per week. Toddlers and 'other children' showed a twofold higher exposure. Upper bound exposure was 4- to 49-fold higher than LB levels, but the latter were considered more reliable. 'Fish meat', 'Fruit and fruit products' and 'Eggs and egg products' contributed most to the exposure. Based on available studies in animals and humans, effects on the immune system were considered the most critical for the risk assessment. From a human study, a lowest BMDL10 of 17.5 ng/mL for the sum of the four PFASs in serum was identified for 1-year-old children.

Using PBPK modelling, this serum level of 17.5 ng/mL in children was estimated to correspond to longterm maternal exposure of 0.63 ng/kg bw per day. Since accumulation over time is important, **a tolerable weekly intake (TWI) of 4.4 ng/kg bw per week was established**. This TWI also protects against other potential adverse effects observed in humans. Based on the estimated LB exposure, but also reported serum levels, the CONTAM Panel concluded that parts of the European population exceed this TWI, which is of concern.

gruppo, nel corso del 2021 l'ISS ha eseguito un aggiornamento della caratterizzazione del rischio alimentare con esiti assai meno rassicuranti di quelli precedentemente illustrati in quanto nei territori soggetti alla contaminazione, oggi tali valori sono stimati essere pari a 2,0 e 2,1 volte il TWI per i soggetti residenti nella zona a maggiore impatto che consumano alimenti locali e tale rischio aumenta a 3,8 e 5,8 volte il TWI per i residenti che si servono di pozzi privati. Il tutto con la precisazione che livelli espositivi e di rischio descritti sono raggiunti senza il contributo di PFNA e PFHxS. Per cui la stima cautelativa del rischio dovrebbe essere più elevata.

Già nel 2019 vennero approvati dalla Regione del Veneto nuovi piani di campionamento ed analisi sugli alimenti che tuttavia non sono stati più avviati.

L'estate scorsa però con la DGR Veneto N. 706 del 14 giugno 2022 è stato approvato un nuovo **Accordo di collaborazione tra la Regione del Veneto e l'Istituto Superiore di Sanità (ISS) per il supporto alle azioni di sorveglianza e di monitoraggio dei PFASs** nelle filiere agroalimentari, e un nuovo "Piano di sorveglianza di PFAS nei prodotti agroalimentari delle zone rossa e arancione riferito agli alimenti di origine animale".

L'auspicio è quello che gli esiti del nuovo piano di monitoraggio degli alimenti siano fatti oggetto di un'ampia informazione pubblica. Dobbiamo osservare a questo proposito che l'accordo di collaborazione Regione/ISS con una clausola di riservatezza piuttosto stringente ("Ciascuna parte si impegna a far uso delle informazioni esclusivamente per l'esecuzione delle attività oggetto del presente accordo e a non renderle note a terzi, sotto qualsiasi

forma") non pare in linea con i ricordati principi enunciati dal giudice amministrativo.

Il secondo auspicio è che si tenga conto delle previsioni dell'UE e quindi della Raccomandazione della Commissione 2022/1431 del 24 agosto 2022 relativa al monitoraggio delle sostanze perfluoroalchiliche negli alimenti (dal 2022 al 2025), oltreché del Regolamento n. 2022/1428 recante i metodi di campionamento e di analisi per il controllo dei PFAS in alcuni prodotti alimentari (per una maggiore affidabilità e coerenza dei controlli negli Stati membri).

6. Le novità costituzionali

Si deve, infine, tener conto della necessaria interpretazione della normativa vigente in senso conforme agli artt. 9 e 41 della Costituzione, recentemente riformati ad opera della legge costituzionale n. 1 dell'11 febbraio 2022.

Questo è il testo dei nuovi articoli della Costituzione della Repubblica:

Art. 9

[I] La Repubblica promuove lo sviluppo della cultura e la ricerca scientifica e tecnica.

[II] Tutela il paesaggio e il patrimonio storico e artistico della Nazione.

[III] **Tutela l'ambiente, la biodiversità e gli ecosistemi, anche nell'interesse delle future generazioni. La legge dello Stato disciplina i modi e le forme di tutela degli animali.**

Art. 41

[I] L'iniziativa economica privata è libera.

[II] Non può svolgersi in contrasto con l'utilità sociale o in modo da recare danno **alla salute, all'ambiente**, alla sicurezza, alla libertà, alla dignità umana.

[III] La legge determina i programmi e i

controlli opportuni perché l'attività economica pubblica e privata possa essere indirizzata e coordinata a fini sociali e **ambientali**.

In estrema sintesi due sono le grandi novità:

- la prima, del riformato art. 9, è – in linea con le costituzioni europee di nuova generazione (francese, tedesca, portoghese) – l'obbligo della tutela dell'ambiente di tutti i pubblici poteri, anche nell'interesse delle future generazioni;
- la seconda, contenuta nel nuovo art. 41, è che la salute e l'ambiente vengono introdotti nel catalogo dei limiti all'esercizio dell'iniziativa economica privata, con la previsione che l'attività economica (pubblica e privata) possa essere indirizzata e coordinata dal legislatore a fini ambientali, ossia che lo Stato possa intervenire, mediante legge, nell'economia – sia pubblica che privata – per indirizzarla in una prospettiva prioritaria – non di crescita economica, ma – di tutela ambientale.

Questi principi costituzionali costituiscono, allo stesso tempo, criterio interpretativo della legislazione ordinaria (di cui bisogna dare infatti un'esegesi costituzionalmente orientata), e parametro di controllo della costituzionalità delle stesse leggi.

Le due nuove clausole costituzionali, dell'obbligo di tutela dell'ambiente in chiave intergenerazionale e dell'esplicito limite all'attività imprenditoriale rappresentato dall'assenza di danni ambientali e sanitari, impongono dunque

una valutazione a lungo termine (le generazioni future!) degli effetti ambientali e sanitari delle sostanze chimiche utilizzate nell'impresa; tanto più laddove si tratti di sostanze persistenti e bioaccumulabili in cui il potenziale danno (ambientale e sanitario) a lungo termine è quasi *in re ipsa*.

Di ciò si dovrà dunque tener conto in tutte le fasi amministrative: dall'individuazione delle dosi tollerabili al disegno dei piani di monitoraggio, alla successiva caratterizzazione dei rischi sanitari.

Ma di questa logica di lungo periodo (che deve guardare anche alle future generazioni) si dovrà tener conto anche nel momento dell'applicazione giudiziaria delle norme: si pensi, nel caso dei reati contro la pubblica incolumità, come appunto all'avvelenamento delle acque e degli alimenti (ma anche ai reati di disastro), al tema centrale – e controverso – dei criteri giudiziari di accertamento del pericolo per la salute pubblica rilevante ai sensi dell'art. 439 c.p., ossia del parametro cui ancorare il superamento dei valori soglia tollerati dall'ordinamento giuridico, ossia il cd. "rischio consentito".

D'altro canto bisognerà capire se la modifica dell'art. 41 Cost. condurrà al superamento, o comunque all'assestamento in chiave ambientale, di quella giurisprudenza della Corte Costituzionale che nel recente passato ha affermato il principio bilanciamento tra diritti fondamentali tutelati dalla Costituzione all'ambiente e al lavoro e quindi della legittimità di norme che consentono di superare il sequestro penale di impianti ritenuti strategici quando vi sia un'autorizzazione integrata ambientale (si fa riferimento alla cd. prima sentenza ILVA: Corte Costituzionale, 09/05/2013, n.85)⁵.

⁵ La sentenza ha giudicato non fondate, in riferimento agli art. 2, 3, 9, comma 2, 24, comma 1, 32, 41, comma 2, 101, 102, 103, 104, 107, 111, 112 e 113 cost., le q.l.c. dell'art. 1 d.l. 3 dicembre 2012, n. 207, conv., con modif., in l. 24 dicembre 2012, n. 231. Premesso che tutti i diritti fondamentali tutelati dalla Costituzione si trovano in rapporto di integrazione reciproca e non è possibile individuare uno di essi che abbia la prevalenza assoluta sugli altri, e premesso altresì che la tutela deve essere sempre sistemica e non frazionata in una serie di norme non coordinate ed in potenziale conflitto tra loro, giacché se così non fosse, si verificherebbe l'illimitata espansione di uno dei diritti, che diverrebbe "tiranno" nei confronti delle altre situazioni giuridiche costituzionalmente riconosciute e protette, che costituiscono, nel loro insieme, espressione della dignità della

Allargando poi lo sguardo all'UE, bisognerà capire peraltro se, alla luce dei nuovi equilibri politici, il fondamentale principio del primato del diritto europeo sugli ordinamenti degli Stati membri, che ha governato il sistema giuridico europeo e nazionale dal 1964 (sentenza della Corte di Giustizia, *Costa contro ENEL*, causa 6/1964), entrerà in crisi o comunque in sofferenza. Il tutto con il concreto rischio che venga meno il fondamentale motore propulsivo dell'evoluzione del diritto ambientale del nostro Paese, rappresentato da direttive e regolamenti dell'UE.

Bibliografia

- E. Maschietto, *Accesso alle informazioni in materia di PFAS e procedimenti penali*, in RGAonline; C. Ruga Riva, *L' avvelenamento delle acque da fonte industriale al banco di prova dei maxi.processi ambientali: qualche spunto su criteri di accertamento e quantificazione del pericolo*, in *Rivista italiana di diritto e procedura penale*, 3/2017, 1008 ss.;
- Michela Zamboni, Giuliano Fin, Naike Scatton, Laura Facciolo, Giorgia Stoppa, Dolores Catalan, Giuseppe Ungherese, Annibale Biggeri, *Sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) negli alimenti dell'area rossa del Veneto*, in *www.epiprev.it*, *Epidemiologia Prevenzione* 2021; 45 (5):387-394. doi: 10.19191/EP21.5.P387.105.

persona, la disposizione censurata - la quale prevede che, presso gli stabilimenti dei quali sia riconosciuto l'interesse strategico nazionale con decreto del Presidente del Consiglio dei ministri e che occupino almeno duecento persone, l'esercizio dell'attività di impresa, quando sia indispensabile per la salvaguardia dell'occupazione e della produzione, possa continuare per un tempo non superiore a 36 mesi, anche nel caso sia stato disposto il sequestro giudiziario degli impianti, nel rispetto delle prescrizioni impartite con una autorizzazione integrata ambientale rilasciata in sede di riesame, al fine di assicurare la più adeguata tutela dell'ambiente e della salute secondo le migliori tecniche disponibili - realizza un ragionevole bilanciamento tra diritti fondamentali tutelati dalla Costituzione, in particolare di quello alla salute (art. 32 cost.), da cui deriva il diritto all'ambiente salubre, e di quello al lavoro (art. 4 cost.), da cui deriva l'interesse costituzionalmente rilevante al mantenimento dei livelli occupazionali ed il dovere delle istituzioni pubbliche di spiegare ogni sforzo in tal senso, in quanto non prevede la continuazione pura e semplice dell'attività, alle medesime condizioni che avevano reso necessario l'intervento repressivo dell'autorità giudiziaria, ma impone nuove condizioni, la cui osservanza deve essere continuamente controllata, con tutte le conseguenze giuridiche previste in generale dalle leggi vigenti per i comportamenti illecitamente lesivi della salute e dell'ambiente; né rende lecito a posteriori ciò che prima era illecito - e tale continua ad essere ai fini degli eventuali procedimenti penali instaurati in epoca anteriore all'autorizzazione alla prosecuzione dell'attività produttiva - né "sterilizza", sia pure temporaneamente, il comportamento futuro dell'azienda rispetto a qualunque infrazione delle norme di salvaguardia dell'ambiente e della salute. La stessa norma, piuttosto, traccia un percorso di risanamento ambientale ispirato al bilanciamento tra la tutela dei beni indicati e quella dell'occupazione, cioè tra beni tutti corrispondenti a diritti costituzionalmente protetti (sentt. n. 365 del 1993, 264 del 2012).

Perfluoro-octanoic acid alters progesterone activity in human endometrial cells and induces reproductive alterations in young women - A. Di Nisio, M.S. Rocca, I. Sabovic, M. De Rocco Ponce, C. Corsini, D. Guidolin, C.Zanon, L. Acquasaliente, A.R. Carosso, L.De Toni, C. Foresta - Chemosphere Volume 242, March 2020, 125208

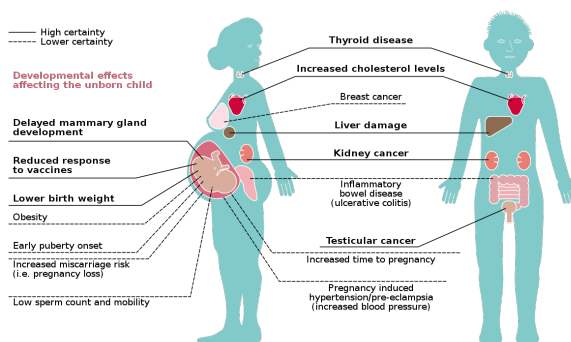
Gli PFAS sono interferenti endocrini, in particolare i PFOA hanno un'attività sregolatoria nelle cellule endometriali, attraverso la loro affinità per il progesterone.

È stato condotto uno studio per valutare la salute riproduttiva negli studenti delle scuole superiori. È stato considerato un gruppo di 146 donne esposte di età compresa tra 18 e 21 anni della regione Veneto in Italia, una delle quattro aree del mondo fortemente inquinate da PFAS. È stata riportata una significativa disregolazione della cascata genetica che porta all'impianto dell'embrione e alla ricettività endometriale.

Perfluoro-octanoic acid impairs sperm motility through the alteration of plasma membrane - I. Sabovic, I. Cosci, A. Ferramosca, M. Stornaiuolo, A. Di Nisio, S. Dall'Acqua, A. Garolla & C. Foresta Journal of Endocrinological Investigation 43, 641-652(2020)

Gli PFAS sono dannosi per la salute dell'uomo in particolare uno studio ha dimostrato che l'accumulo di acido perfluoro-ottanoico nello sperma umano di soggetti esposti è associato a parametri di motilità alterati degli spermatozoi, suggerendo una tossicità diretta.

Rispetto ai controlli non trattati, è stato osservato un aumento di tre volte della percentuale di spermatozoi non mlbili dopo 2 ore di esposizione al PFOA indipendentemente dalla concentrazione di PFOA.



PFAS e correlazione con il metabolismo della vitamina D

Carlo Foresta, Andrea Di Nisio - Vitamin D updates 2021; 4(4):136-139

Da circa un decennio è noto che il rischio di osteoporosi e fratture patologiche si associa all' esposizione ad alcuni inquinanti ambientali (piombo, cadmio e mercurio). Tra gli inquinanti che interagiscono con il metabolismo osseo troviamo anche i PFAS.

La vitD è un ormone importante per lo sviluppo del sistema scheletrico; i PFAS inibiscono il legame della vitamina D al suo recettore (VDR), impedendogli di legarsi ai promotori dei geni bersaglio. Questa interferenza è responsabile di uno stato di ipovitaminosi D in cui, anche a fronte di normali livelli di vitamina D, questa non è in grado di svolgere la sua funzione biologica nelle cellule bersaglio. Questo meccanismo può spiegare le diverse manifestazioni cliniche osservate nelle popolazioni esposte a inquinamento da PFAS e connesse all'attività della vitamina D stessa, come osteoporosi, ridotta risposta immunitaria, ridotto assorbimento del calcio e problemi cardiovascolari.

Presence of perfluoroalkyl substances in Mediterranean sea and North Italian lake fish addressed to Italian consumer. Luca Maria Chiesa, Radmila Pavlovic, Francesco Arioli, Maria Nobile, Federica Di Cesare, Giacomo Mosconi, Ermelinda Falletta, Renato Malandra, Sara Panseri.

International Journal of Food Science+Technology 18 dicembre 2021, Volume 57, Issue 2 / p.1303-1316.

- 1) **Endocrine disruptors in fish: Incidence of perfluoroalkyl substances in marine and lake species and their impact on food safety.** - Main author: Sara Panseri; Co authors: Sara Panseri, Federica Di Cesare, Maria Nobile, Giacomo Mosconi, Francesco Arioli, Luca Maria Chiesa, Roberto Villa.

Conferenza ONE 2022

In Italia il maggior consumo di pesce di mare si dirige a branzino e sarago; mentre per i laghi il pesce persico è il più importante in termini di volume di consumo, l'Agone e il Coregone invece sono un consumo di nicchia.

Secondo lo studio condotto considerando la distribuzione dei PFAS nei pesci, quelli di lago hanno mostrato una concentrazione media leggermente superiore rispetto a quelli marini.

In particolare sono stati analizzati i pesci del Lago di Lecco e del Garda nonché i pesci marini d'allevamento italiano e turco. I perfluorati presi in considerazione sono PFOS, PFBS, PFBA; in particolare PFOS e PFBS sono risultati più presenti nel pesce di lago Agone (Alosa Agone) piuttosto che in quelli marini, spigola e orata. Riguardo i PFBA non si sono rilevate particolari differenze tra pesci di lago e pesci marini.



Detection of perfluoroalkyl acids and sulphonates in Italian eel samples by HPLC-HRMS Orbitrap.

Luca Maria Chiesa, Maria Nobile, Elisa Pasquale, Claudia Balzaretto, Petra Cagnardi, Doriana Tedesco, Sara Panseri, Francesco Arioli.

Chemosphere Volume 193, February 2018, Pagine 358-364

Le sostanze perfluoroalchiliche si accumulano nell'ambiente e nell'uomo attraverso la dieta.

EFSA raccomanda di raccogliere più dati, per costruire un database sui livelli di contaminazione dei singoli PFAS negli alimenti, per valutare un rischio cronico affidabile per i consumatori europei.

In questo contesto, è stata fatta una ricerca per sviluppare e validare un metodo sensibile e specifico basato sull'analisi di cromatografia liquida ad alta prestazione-spettrometria di massa ad alta risoluzione (HPLC-HRMS), per monitorare la presenza di 16 PFAS nelle anguille italiane (Anguilla anguilla) dal Lago di Garda italiano. Il perfluorottano solfonico (PFOS) e l'acido perfluorobutanico (PFBA) sono stati gli analiti riscontrati più frequentemente nei campioni di anguilla (rispettivamente 94 e 82%)



L'entroterra italiano oggi: stili di vita e sviluppo

La dinamica di spopolamento delle Aree interne italiane ha reso questi ambienti un modello interessante per comprendere come si evolvano le abitudini alimentari, gli stili di vita e l'economia di un territorio.

A partire dagli anni '20 si è assistito ad un grande flusso migratorio interno che è divenuto sempre più preponderante rispetto a quello rivolto verso l'estero; come tutte le migrazioni, ha messo in difficoltà l'economia territoriale di partenza arricchendo quella di arrivo; l'aggiunta del conflitto del '45-48 ha ulteriormente impoverito molti dei territori rurali.

L'interesse per un'indagine antropologica sugli stili di vita, legati alle risorse economiche ed all'alimentazione è nata nel primo dopoguerra ed ha trovato negli interessi di Massimo Cresta e Sabato Visco uno degli studi esemplari, attraverso un'indagine socio-alimentare svoltasi nel '54 e ripetutasi nel '95 nel territorio del Cilento, tra cui il paese di Rofrano.

Il quadro mise in evidenza in primis un'Italia meridionale piuttosto povera, ma già nel 1995 il quadro era fortemente cambiato, e oggi? Quali cambiamenti ha apportato l'era dell'internet e della digitalizzazione?

L'associazione Gazania, con sede in Rofrano, si è posta la domanda; già da tempo si occupa del territorio promuovendolo in tutti i suoi aspetti naturalistici, storici e sociali (vedi il cammino di San Nilo) con attività di valorizzazione delle aree del Parco Nazionale del Cilento, Vallo di Diano ed Alburni, in questo caso ha scelto di eseguire una nuova indagine: un progetto ambizioso.

L'associazione Gazania la nuova indagine verrà svolta sulla scia di quanto fecero S. Visco e M. Cresta, individuando nella dieta mediterranea il patrimonio più noto del territorio di Rofrano (ricordiamo che i coniugi Keys elessero a

modello della dieta mediterranea i luoghi del Cilento^{1,2}).

Il presidente stesso dell'Associazione, Toni Vitale, dice delle finalità del progetto: "Partendo dalle considerazioni sulle ricerche condotte a Rofrano da Cresta e dagli studiosi che, nell'arco di più di quarant'anni l'hanno affiancato, si è resa evidente l'inopportunità di stabilire con disinvoltura nessi tra alimentazione tradizionale e salute, nonché di considerare quella che si definisce Dieta Mediterranea come una scelta delle popolazioni.

Appare più ragionevole affermare, alla luce di quanto esposto, che il territorio del Parco Nazionale del Cilento, Vallo di Diano ed Alburni rappresenta, dal punto di vista ambientale, socio-culturale ed economico- produttivo, un contesto congeniale per costruire e attuare una politica alimentare fondata sul coinvolgimento diretto delle comunità di riferimento e finalizzata ad incrementare la qualità della vita, come risposta all'arretratezza.

La Dieta Mediterranea diviene, in questo senso, un concetto suscettibile di decostruzione critica, prim'ancora che di applicazione. Si tratta al più di uno spazio in cui svolgere un processo di elaborazione creativa corale, che veda protagoniste le comunità. E' necessario che queste ultime, affinché la Dieta Mediterranea si trasformi in concreto strumento di sviluppo locale e di promozione della qualità della vita, se ne appropriino per testimoniarla, re-inventandola e praticandola come "poetica" di valori.

La costruzione di una nuova politica alimentare e nutrizionale, corrispondente alla declinazione cilentana del mangiare "mediterraneo", rappresenta la missione suggerita dalla Storia per realizzare il progresso del Cilento-Vallo di Diano ed Alburni. Quest'ul-

tima presenta ed indica anche un metodo esemplare, esortando le generazioni attuali a prendere il testimone da cittadini appassionati e visionari, prim'ancora che da formidabili scienziati. Prendersi cura delle comunità e dei territori, dando preminenza a quelli più marginali e bisognosi, rappresenta una scelta di futuro rispetto a realtà territoriali ed umane in cui anche chi resta sembra esser andato via, in cui la nostalgia può rivelarsi creativa, elevandosi a strategia di invenzione.

In realtà la tradizione che si recupera non è quella della fame, ma quella delle fantasie alimentari e della socialità e sacralità del cibo, certamente in un'ottica identitaria, ma anche attuale e diretta a promuovere qualità della vita."

Il progetto si sta avviando ed è accolto favorevolmente dalla popolazione, per lo sviluppo dello stesso è stata scelta la collaborazione scientifica con FoSAN- ente di ricerca no profit, le Università italiane, con capofila l'Università La Sapienza, e associazioni del territorio.

¹ V. TETI, "Il colore del cibo - Geografia, mito e realtà dell'alimentazione mediterranea", op. citata, pagg. 63 e ss.

² Negli Stati Uniti del Secondo Dopoguerra lo spauracchio per la medicina era rappresentato specificamente dalle malattie cardiovascolari, nei decenni successivi l'attenzione degli studiosi del settore si amplierà alle c.d. cronico- degenerative non trasmissibili (MNT). Vedi *supra* nota n 47, pag. 60.



**INQUINAMENTO DA PFAS
E CONSEGUENZE SULLA
SALUTE NEL LORO
UTILIZZO COME
IMPERMEABILIZZANTI NEI
CONTENITORI PER
ALIMENTI**

6 Ottobre 2022

ROMA

WWW.FOSAN.ORG



DAFNAE

Dipartimento di Agronomia, Animali,
Alimenti, Risorse naturali e Ambiente

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Con il patrocinio di



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie,
l'energia e lo sviluppo economico sostenibile

• Con il patrocinio
dell'Istituto
Superiore di
Sanità

PROGRAMMA

Inquinamento da PFAS: ambientale, agricolo ed allevamento

dott. Alberto Mantovani - ISS - *Contaminazione da PFAS delle filiere agroalimentari: un approccio One Health.*

prof. Antonio Masi UNI PADOVA - *L'inquinamento da PFAS nell'ambiente agrario.*

Uso dei PFAS: conseguenze sulla salute umana

dott. Vincenzo Cordiano ISDE - *Indagine sulla salute umana dell'esposizione a PFAS*

dott. Andrea Di Nisio UNI PADOVA - *Conseguenze dei PFAS sulla salute umana*

prof. Sergio Bernasconi UNI PARMA - *PFAS e salute in età evolutiva*

Uso dei PFAS nei MOCA e legislatura

dott.ssa Alessandra Mascioli ISPRA - *Le sostanze perfluoroalchiliche e l'approccio dei Criteri Ambientali Minimi*

dott. Leonello Attias - ISS - *PFAS, lo stato regolatorio nell'Unione Europea*

avv. Matteo Ceruti - avvocato Mamme no PFAS - *Contaminazione della catena alimentare da sostanze perfluoroalchiliche. Profili giuridici penali, amministrativi e costituzionali*

dott. Francesca Faraon - product manager aziendale (ospite non ai fini ECM) - *PFAS nei MOCA: approccio analitico dal contatto alimentare al fine vita*

Comitato scientifico:

presidente dott. Agostino Macrì - dott. Francesco Maria Bucarelli; dott. Vincenzo Cordiano;

dott. Alberto Mantovani; dott.ssa Laura Paganini

Contaminazione da PFAS delle filiere agroalimentari: un approccio One Health

Alberto Mantovani

Dip. Sicurezza alimentare, Nutrizione e Sanità pubblica veterinaria
Istituto Superiore di Sanità, Roma – alberto.mantovani@iss.it

Le sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) sono una grande “famiglia” che comprende, tra i composti più noti, gli acidi perfluoroalchilici carbossilati e sulfonati (PFSA); per tutte queste sostanze la eccezionale forza del legame C-F determina le speciali proprietà (*persistenza, resistenza al degrado, etc.*). Queste ne hanno motivato la diffusa produzione ed uso (tessuti, vernici, materiali da rivestimento etc.), che a loro volta hanno portato alla *peruasiva contaminazione* delle filiere agroalimentari.

Il rilascio nell’ambiente avviene in tutte le fasi: produzione, uso, smaltimento. La persistenza ne favorisce il trasporto a lunga distanza, soprattutto attraverso i *corpi idrici*. Infatti, l’acqua potabile può rappresentare una fonte sostanziale di espo-

sizione ai PFAS, in particolare a PFOA; inoltre, la contaminazione delle acque superficiali (fiumi e laghi) porta all’esposizione delle risorse ittiche (pesca e acquacoltura). Importante per le filiere agricole terrestri è l’uso di *fanghi* come fertilizzanti e concimi. Tipicamente la contaminazione è a *pelle di leopardo*: un rumore di fondo diffuso e “punti caldi” anche estesi, come in provincia di Vicenza.

Rispetto ai contaminanti liposolubili (PCB, diossine, etc.), i processi di bioaccumulo dei PFAS negli organismi viventi, compresi animali e piante produttori di alimenti, sono meno chiari. I PFAS sono comunque altamente biodisponibili, e nei tessuti sono associati a *proteine* (ad es. albumina

ONE HEALTH: CHE CI SIA CIASCUN LO DICE...

ONE HEALTH sta diventando una parola di *uso* comune,
Ma per fare sì che diventi parte del *senso* comune,

È meglio vedere cosa è veramente diventato il suo significato da quando (anni '70-80) significava soprattutto la **collaborazione medico-veterinaria** su **zoonosi** e **antibiotico-resistenza**

E'ovvio che questi problemi sono component importanti della One Health,
Ma accanto a questi **molto altro**, a cominciare dalle component ambientali

ONE HEALTH: la nuova definizione operativa adottata da WHO, FAO, OIE, UNEP (11/12/2021)

approccio **integrato e unificante** riconosce che la salute degli esseri umani, degli animali domestici e selvatici, delle piante e dell'ambiente in generale (compresi gli ecosistemi) **strettamente collegati e interdipendenti**.

Coinvolge molteplici settori, discipline e componenti della società

Sicurezza alimentare è largamente OH (Libro bianco 2000): va tutelata dai **CAMPI ALLA TAVOLA** dagli **organismi viventi** che producono alimenti a come i cibi vengono prodotti, preparati e consumati

E' l'approccio prioritario (EFSA ONE Conference giugno 2022) per caratterizzare **nelle componenti prioritare in quelle trascurate- valutare e gestire problemi complessi** che coinvolgono **ecosistemi, filiere agroalimentari, salute umana** Come i PFAS

<https://www.iss.it/web/iss-en>



sierica) e *fosfolipidi* di membrana. piuttosto che ai lipidi di deposito intracellulari. Pertanto, la preferenziale partizione nelle proteine sieriche sembra essere (almeno uno dei) meccanismi-chiave della persistenza e bioaccumulo negli organismi.

Nelle specie terrestri di interesse zootecnico possiamo facilmente avere un'esposizione aggregata (acqua, aria, suolo, mangimi/pascoli). Mentre vi sono differenze, ad es., nella distribuzione

tessutale, in tutte le specie i PFAS persistono *senza essere metabolizzati* (o solo minimamente). In generale, le concentrazioni sono molto maggiori nel *fegato* (e altri parenchimi) rispetto al tessuto muscolare; inoltre i PFAS passano nel *latte* e nelle *uova*. I dati sono, però, ancora troppo limitati per stimare i tempi di declino dei residui negli animali dopo la cessazione o la riduzione dell'esposizione.

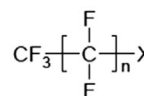
Gli alimenti vegetali sono vulnerabili alla con-

Un po' di chimica La Grande famiglia PFAS

La grande "famiglia" PFAS comprende:

- 1) sostanze perfluoroalchiliche, soprattutto acidi perfluoroalchilici (PFAA) quali carbossilati (PFCA) e sulfonati (PFSA), nonché perfluoroalcani sulfonamidi;
- 2) sostanze polifluoroalchiliche quali monomeri fluorotelomeri -alcoli (FTOH), olefine e ioduri- nonché gli acidi di eteri polifluoroalchilici. *Tutti* consistono di

- una **catena alchilica idrofobica**, R, di lunghezza variabile (tipicamente C4-C16) e un **gruppo idrofilico**, X. La parte idrofobica può essere **fluorinata** completamente [R=F(CF2)_n] or parzialmente. Quando la *fluorinazione è completa*, abbiamo le **sostanze perfluoroalchiliche propriamente dette**



Struttura generale dei PFAS

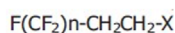
- La eccezionale forza del legame C-F determina le speciali proprietà di queste sostanze, che ne hanno motivato la diffusa produzione ed utilizzo

<https://www.iss.it/web/iss-en>



Proprietà

sostanze anfifiliche possono agire da tensioattivi, non ionici, cationici o anionici. Tra le sostanze anioniche gli acidi sulfonici perfluoroalcani (PFSA), tra cui il **perfluoro ottano sulfonato (PFOS)**, e gli acidi carbossilici perfluoroalchilici (PFCA), tra cui l'**acido perfluoro-ottanoico (PFOA)**



Fluorotelomeri

- PFAS parzialmente fluorinati (sostanze polifluoroalchiliche) che possono essere precursori delle sostanze perfluoroalchiliche come PFOS e PFOA,
- che rappresentano attualmente i contaminanti maggiormente preoccupanti per persistenza e tossicità

<https://www.iss.it/web/issen>



taminazione da PFAS, attraverso il trasferimento dal suolo e dall'acqua alle radici. A parità di contaminazione ambientale, l'accumulo è maggiore nei *tuberi* edibili, tuttavia contaminazioni importanti da PFAS sono state rilevate anche nella *frutta*

Secondo la valutazione di EFSA (2020), i principali veicoli di esposizione alimentare per PFOS, PFOA e altri due PFAS prioritari (PFNA e PFHxS) sono:

- *pesce e frutti di mare*, seguiti da *uova e derivati*; per PFOA sono molto importanti anche *acqua* e vegetali, tra cui la *frutta* e prodotti a base di frutta.

Inoltre, i materiali a contatto con gli alimenti danno probabilmente un contributo significativo, ma i dati sono ancora troppo limitati.

Nell'essere umano, l'emivita dei PFAS a cate-

Usi

tessuti, tappeti, vernici, materiali da rivestimento (anche materiali a contatti con alimenti, es., sacchetti da popcorn per microonde), equipaggiamenti militari e aerospaziali, schiume antiincendio, applicazioni industriali, (tensioattivi, emulsionanti), cosmetici e altri prodotti per la cura personale

- I PFAS sono 4700, tuttavia solo pochi hanno avuto –sinora– grandi volumi di produzione
- *Qualche numero sul volume di produzione* (EFSA 2018): nel 1970-2002 prodotte globalmente **122.500 t di PFOS**, di cui **26.500 classificate come rifiuti industriali**.

(2006) Stima della produzione globale annuale di PCFA: 4000-8000 t, di cui **3,600-5700 t PFOA-ammonio**

Produttori principali: USA e Belgio, importanti anche **Italia** e Giappone

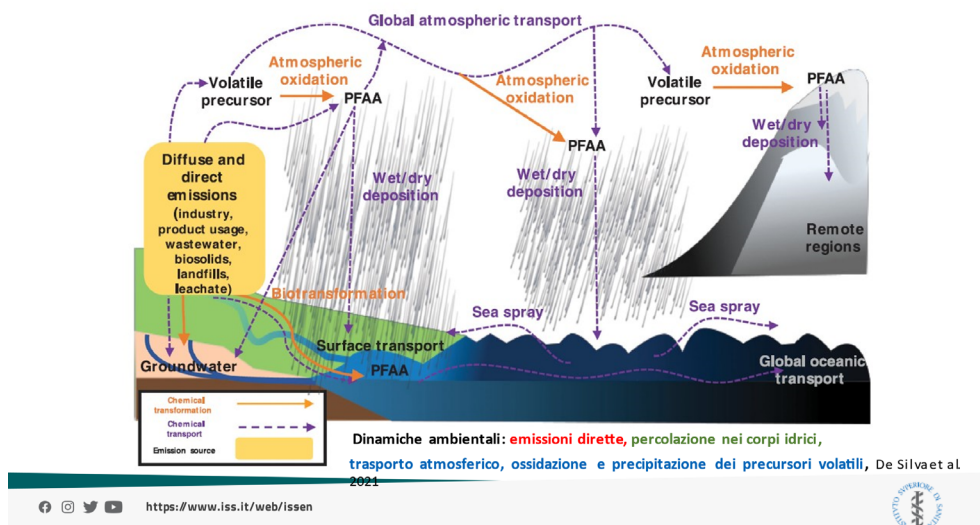
(EEA, 2019) potenziale emissione di PFAS **da oltre 100.000 siti in UE**



Image source: Jessica Bowman, American Chemistry Council

<https://www.iss.it/web/issen>





na corta (ad es. PFBA) varia da pochi giorni a un mese, per i composti a catena lunga (tra cui PFOS, PFOA, PFNA, e PFHxS) è dell'ordine di *diversi anni*. Nel 2020 EFSA ha definito una *dose tollerabile settimanale* (come per tutte le sostanze che bioaccumulano) di gruppo per l'esposizione ai quattro PFAS considerati (tra cui PFOS, PFOA, PFNA, e PFHxS, considerati come sovrapponibili dal pun-

to vista tossicologico: *4,4 nanogrammi/chilogrammo di peso corporeo alla settimana*.

La valutazione ha integrato i dati epidemiologici con i dati tossicologici sperimentali, evidenziando effetti a carico di *fegato, riproduzione, tiroide e soprattutto immunità*, nonché una maggiore suscettibilità dell'organismo in via di sviluppo (feti e bambini). L'effetto critico per determinare la

Destinacambientale

Il rilascio nell'ambiente avviene in tutte le fasi: produzione, uso, smaltimento

- Gli **impianti di trattamento delle acque reflue urbane e le discariche di rifiuti** rappresentano importanti fonti dirette di PFAS, soprattutto negli **ecosistemi acquatici**
- **Trasporto:** (sostanze **persistenti mobili, tossiche**): **fall-out atmosferico** anche a distanza considerato le fonti di emission
Trasporto **a lunga distanza** nei corpi idrici (uno o più PFAS identificati in oltre il 90% dei fiumi EU). Possibilità di contaminare l'acquapotabile
- Contaminazione a **pelle di leopardo**: un rumore di fondo diffuso e punti caldi, anche piuttosto estesi (comuni della provinciali di Vicenza)
- PFAS e **economia circolare**: uso di fanghi come fertilizzanti e concimi; riutilizzo di materiali con alti livelli di PFAS
emissioni di precursori volatili dagli incineritori (EEA, 2019)

<https://www.iss.it/web/issen>

Importanti eventi di contaminazione delle acque sotterranee e impatto sull'acqua potabile

L'acqua potabile può rappresentare una fonte sostanziale di esposizione ai PFAS

- Quando si cercano i PFAS nell'acqua potabile, vengono quasi **inevitabilmente trovati**
- L'acqua di rubinetto è un importante fonte per diversi PFAS, tra cui **PFOA** (EFSA, 2020)
- Vulnerabilità dei corpi idrici mostrata da diverse **emergenze ambientale**
 - Mega contaminazione in Michigan (intensità ed estensione)
 - Veneto: **180 km2 tra le province di Vicenza, Verona e Padova: 300 mila abitanti in trenta comuni**
 - molti altri siti in UE e altrove
- In molti casi **le acque superficiali (fiumi e laghi)** sono ugualmente interessate, con impatto sulle **risorse ittiche** (pesca e **acquacoltura**)



<https://www.iss.it/web/issen>



dose tollerabile è stato la *ridotta risposta immunitaria* ai vaccini nei bambini.

In base ai dati sui livelli di esposizione in Unione Europea, *consistenti porzioni* della popolazione generale *superano* la dose tollerabile settimanale con un *preoccupante impatto sulla salute*.

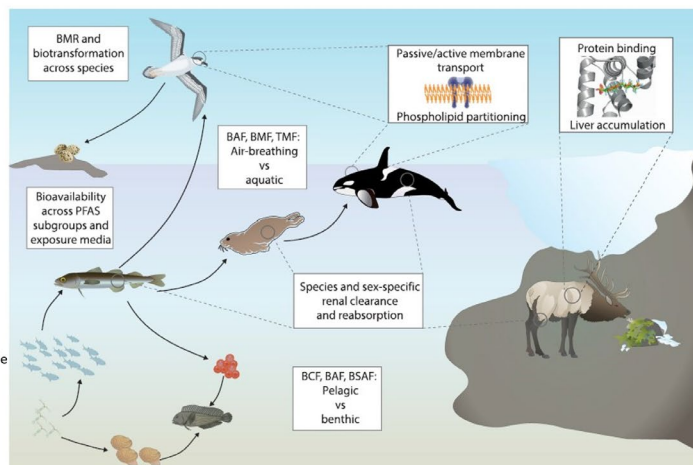
La riduzione della contaminazione alimentare da PFAS richiede azioni *dai campi alla tavola*:

- interventi su *acque potabili* e di impiego agroalimentare, *fertilizzanti, mangimi*, impianti di *acquacoltura*;
- piani di sorveglianza degli alimenti, definendo *livelli di attenzione e di allerta*; l'andamento temporale dei residui in alimenti "sentinella") è utile anche per valutare l'*efficacia* degli interventi.

Processi di bioaccumulo negli ecosistemi

Parametri
 BCF = fattore di bioconcentrazione (dall'acqua);
 BAF = fattore di bioaccumulo (organismo vs. acqua, comprendendo tutte le vie di esposizione: alimentazione, contatto...)
 BSAF = fattore di accumulo del biota-sedimento (organismi a contatto coi sedimenti)
 BMF = fattore di biomagnificazione (nelle catene trofiche);
 TMF = fattore di magnificazione trofica (in un organismo rapporto fra la concentrazione di una sostanza e il pasto nella catena trofica)
 BMR = metabolismo basale;
 TMF = fattore di magnificazione trofica [De Silva et al. 2021]

Con questi parametri è possibile identificare gli organismi indicatori in un dato ecosistema



<https://www.iss.it/web/issen>



Aspetti specifici del bioaccumulo

- Le catene trofiche di *uccelli e mammiferi marini* mostrano TMF con *curve di regressione più ripide*.
- Le catene trofiche *ittiche* mostrano TMF con curve di regressione *molto meno ripide*.
- PFOS e molti altri PFAS possono biomagnificarsi in misura elevata nelle catene trofiche di *vertebrati terrestri*: l'eliminazione attraverso lo scambio polmone-aria è trascurabile rispetto all'eliminazione efficace nell'acqua attraverso le *branchie*
- (Guerranti et al., 2017: progetto PREVIENI) scarso bioaccumulo di PFOA e PFOS in organismi a *livelli medio-bassi* delle catene trofiche (lombrichi, barbi, uova di folaga) in una oasi del WWF *a valle* di un sito inquinato (discarica di Bussi sul Tirino, PE) rispetto ad una oasi a monte dello stesso sito

Al contrario, metalli pesanti, contaminanti persistenti liposolubili (PBDE, PCB) e il metabolita ftalato MEHP mostravano un bioaccumulo evidente

<https://www.iss.it/web/issen>



Meccanismi di bioaccumulo

Per i contaminanti lipofili (ad es. Diossine, PCB, PNDE) la semplice *partizione tra lipidi e acqua* (indicata dal loro coefficiente di ripartizione ottanolo-acqua) fornisce un indicatore per la propensione al bioaccumulo. Questo *non è il caso* dei PFAS

- Rispetto ai contaminanti liposolubili, i processi di bioaccumulo dei PFAS sono tuttora meno compresi, ma la **preferenziale partizione nelle proteine sieriche** sembra essere (almeno uno dei) meccanismi-chiave
- I PFAS sono *biodisponibili* e PFAA a catena lunga possono accumularsi in specifici sistemi biologici a **livelli comparabili** all'accumulo lipidico ad es., di diossine e PCB
- A causa delle loro proprietà chimiche, i PFAA sono associati a **proteine (ad es. albumina sierica)** e ai **fosfolipidi di membrana** piuttosto che ai lipidi di deposito intracellulari

<https://www.iss.it/web/issen>



Bioaccumulo nelle catene trofiche acquatiche

La biomagnificazione è maggiore nelle catene acquatiche rispetto a quelle terrestri. Generalmente, il bioaccumulo di PFAS aumenta con l'aumentare della lunghezza della catena perfluoroalchilica e quindi dell'*idrofobicità*

- La maggior parte dei dati si riferisce a specie di pesci d'acqua dolce (*Teleostei*)
- I dati sono limitati per le specie marine: sono necessarie ulteriori ricerche per determinare se il bioaccumulo per le specie d'acqua dolce e marine segue gli stessi parametri
- Fattori di bioaccumulo dall'acqua all'aringa Baltico (*Clupea harengus*):
 - perfluoroalchil carbossilati (PFCA): aumentano da ~2,0 a 5,3 con l'aumentare della lunghezza della catena da 6 a 10 atomi di carbonio
 - perfluoroalchil solfonati (PFSA): aumentano da 3,3 a 4,1 con l'aumentare della lunghezza della catena da 6 a 8 atomi di carbonio



<https://www.iss.it/web/issen>



Nei vertebrati terrestri

(Death et al., 2021) a parte i «punti caldi», generalmente **basso apporto** di PFAS nelle catene agroalimentari terrestri. Tuttavia, (animali allevati e selvaggina) **esposizione aggregata** a PFAS attraverso l'acqua, l'aria o il mangime. Il contributo di queste esposizioni alle concentrazioni di PFAS negli alimenti è **meno studiata**.

- Differenze fra le specie nella **distribuzione tessutale** e nei **tempi di eliminazione**, osservate ma ancora non quantificabili.

Non nel metabolismo, perché i PFAS persistono negli organismi senza essere (o minimamente) metabolizzati

Aspetti generali:

Concentrazioni molto maggiori nel **fegato** (e altri parenchimi) rispetto al tessuto muscolare

Passaggio nel **latte e nelle uova**, nonché alla prole

Se cessa l'esposizione le concentrazioni di PFAS diminuiscono (ma dati troppo limitati per definire tempi di sospensione)

- Tossicità e biomarcatori precoci di effetto negli animali domestici: pochi dati

<https://www.iss.it/web/issen>



Bioaccumulo negli animali d'allevamento

Fonti importanti sono **l'acqua di abbeverata e i foraggi**: **il riuso in agricoltura di fanghi e reflui industriali e urbani** contribuisce indirettamente all'esposizione degli allevamenti

- acqua, suolo, aria o mangime:

il contributo di ciascun componente dell'esposizione **aggregata** a PFAS alle concentrazioni di PFAS negli alimenti di origine animale non è ben caratterizzata

Tuttavia, **tutte debbono essere considerate** in una valutazione dell'esposizione degli animali produttori di alimento

- **Esposizione degli animali al pascolo:**

Ingestione di suolo (nettamente maggiore negli ovini rispetto ai bovini: EFSA 2011)

Esposizione dei foraggi a **concimi e fertilizzanti con riuso di fanghi**

Contaminazione di fonti d'acqua e sedimenti: **percolazione ed esondazione** (osservati nelle emergenze con altri contaminanti Brescia-PCB- e Valle del Sacco-betaHCH)



<https://www.iss.it/web/issen>



Bioaccumulo al suolo e vegetale (1)

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

- L'assorbimento nel materiale organico aumenta **con la lunghezza della catena** tuttavia

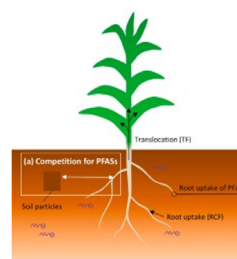
l'assorbimento da parte delle piante di PFAS a catena lunga è **limitato dalla frazione disponibile nell'acqua dei pori**.

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**



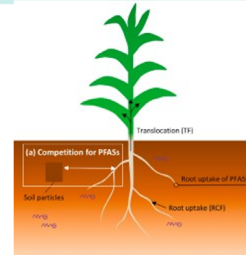
<https://www.iss.it/web/issen>



Bioaccumulo al suolo e vegetale (2)

Negli **ecosistemi naturali** è stata osservata la biomagnificazione (ad esempio *dal lichene al caribù al lupo*), **ma in misura minore** rispetto alle reti alimentari acquatiche che coinvolgono uccelli e mammiferi marini

- In presenza di una contaminazione del suolo è **possibile “mappare” il trasferimento agli alimenti vegetali e foraggi, integrando -One health-** La caratterizzazione della contaminazione quali PFAS, quantità, distribuzione
- Le caratteristiche agronomiche (es. sistemi di irrigazione, fertilizzanti)
- La mappatura delle colture presenti
- I tuberi possono essere indicatori (EFSA, 2020)



<https://www.iss.it/web/issen>



Tossicocinetica

I PFAS ingeriti vengono **prontamente assorbiti non vengono metabolizzati** dagli animali o dall'essere umano.

Si accumulano negli organi col tempo progressivamente.

Trasferimento materno alla prole sia prenatale (in utero) che postnatale (tramite l'allattamento al seno)

- Dopo l'assorbimento legame alle protein plasmatiche e distribuzione a diversi organi e tessuti: il bioaccumulo avviene soprattutto (ma non solo) nel fegato
- Nei roditori da laboratorio, l'emivita è **molto più breve che negli esseri umani**
- Nell'essere umano, l'emivita dei PFAS a catena corta (ad es. PFBA, PFBS e PFHxA) varia *da pochi giorni a ca. un mese*, per i composti a catena lunga (es. PFOS, PFOA, PFNA, PFDA, PFHxS) è **dell'ordine di diversi anni**
- Le lunghe emivite di questi PFAS derivano principalmente dalle loro interazioni *con vari trasportatori coinvolti nei processi di riassorbimento che avvengono a livello epatico, intestinale e renale*

<https://www.iss.it/web/issen>



PFAS nell'ambiente agrario

Ilaria Battisti, Antonio Masi

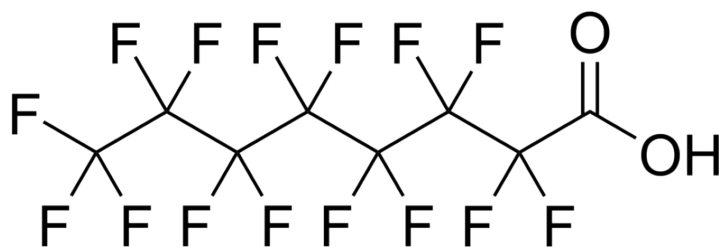
I PFAS sono sostanze la cui presenza e il significato ambientale sono stati affrontati solo in anni recenti. Sono considerati "sostanze emergenti", non ancora inclusi nei programmi di monitoraggio condotti ordinariamente a livello europeo e il cui destino, comportamento ed effetti eco-tossicologici non sono bencompresi. A causa della loro persistenza e tendenza ad accumularsi nell'ambiente, c'è crescente interesse per una loro regolamentazione, in funzione della loro eco-tossicità, dei potenziali effetti sulla salute e della percezione pubblica e/o dell'eventuale monitoraggio che ne segnali la loro presenza nei vari comparti ambientali.

In quanto composti inerti, i PFAS nel corpo umano così come nelle piante non hanno una grande tendenza a reagire con le componenti cellulari e non vengono degradati da enzimi. Proprio per la loro scarsa reattività, negli anni '50 è cominciato il loro impiego industriale su vasta scala, principalmente per rendere impermeabili ad acqua e grassi i materiali di rivestimento per tessuti, carta, contenitori alimentari e pentole.

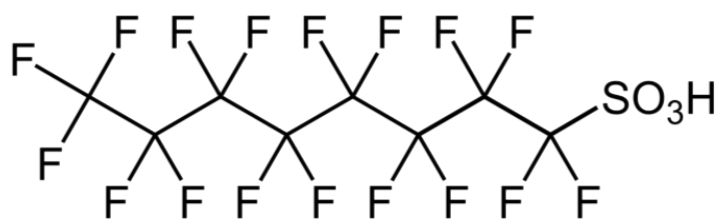
Sono stati impiegati anche per produrre vernici, pellicole fotografiche, schiume antincendio, detersivi per la casa, componenti per automobili, nell'aviazione e nel settore aerospaziale, nei cavi e cablaggi, negli erbicidi, nell'edilizia, nel settore dell'energia, nell'elettronica e in articoli medicali.

Per le loro caratteristiche chimiche, sono soggetti a bioaccumulo (ovvero, la continua assunzione di un inquinante porta al suo accumulo nell'organismo) e biomagnificazione (ovvero al trasferimento nella catena alimentare, dovuto al continuo nutrirsi di PFAS di piante o animali inquinati da parte di un predatore).

Sebbene siano state descritte oltre 4700 strutture chimiche diverse (dati OCSE, 2018) e nuove tipologie di molecole fluorurate vengono tuttora prodotte, nelle analisi destinate alla quantificazione e monitoraggio vengono spesso ricercati solo 10-15 tipi di molecole, solitamente con catene che variano tra i 4 e i 12 atomi di carbonio, comprendenti PFOA (acido perfluorooctanoico) e PFOS (acido perfluorooctansolfonico) che sono stati i più ampiamente studiati.



PFOA



PFOS

I PFAS sono molto interessanti per l'industria perché posseggono delle caratteristiche chimico-fisiche particolari: un composto perfluoroalchilico si comporta come una molecola anfifilica, cioè la sua struttura centrale, composta da atomi di carbonio e fluoro, presenta caratteristiche di idrofobicità e oleorepellenza, mentre la porzione terminale è idrofilica. Il legame covalente tra carbonio e fluoro è considerato il legame singolo più forte che esista in chimica organica: questo rende tali molecole estremamente resistenti, ad esempio alle alte temperature, a processi di fotolisi e alla biodegradazione; e per questo motivo sono a volte definite come "forever chemicals".

Questi composti hanno iniziato a diffondersi nell'ambiente a partire dagli anni '50; inizialmente, la fonte primaria di inquinamento era rappresentata dalle acque di scarico delle industrie, che finivano nei fiumi e nei corsi d'acqua. Queste molecole sono caratterizzate da una elevata mobilità in acqua; sono però incolori, insapori e inodori e non presentano una immediata tossicità, e probabilmente per questo sono stati ignorati per molto tempo. Di fatto, sono stati cercati come inquinanti solo dopo gli anni 2000. Analisi condotte nel 2007 su acque del fiume Po hanno dimostrato la presenza di PFAS a concentrazioni fino a 1300 ng/L. Successivamente sono stati rilevati PFAS anche nelle acque superficiali, sotterranee e nell'acqua potabile.

Per queste ragioni, i PFAS hanno attirato l'attenzione dell'opinione pubblica e degli organismi di controllo sanitario e ambientale. PFOA e PFOS possono essere trasportati da nell'acqua e nell'aria per poi raggiungere il suolo, inquinare il sottosuolo e la falda acquifera, e spostarsi con essa. Una volta immessi nell'ecosistema contaminano quindi l'acqua, diffondono e tendono ad accumularsi negli organismi viventi. Per effetto delle sue caratteristiche di stabilità chimica, lungo tempo di dimezzamento, arricchimento nel sangue, fattore di biomagnificazione, nell'uomo il PFOA ha mostrato un significativo potenziale di bioaccumulo.

In seguito alla Convenzione di Stoccolma del 2001 che prevedeva la graduale eliminazione e

diminuzione dell'uso dei Persistent Organic Pollutants (POP), ovvero sostanze identificate come nocive per la salute umana e per l'ambiente, molte aziende che utilizzavano o producevano PFAS hanno cominciato a cercare delle alternative a queste sostanze; ad esempio, sostanze aventi una catena per- o polifluorurata più corta. Tuttavia queste sostanze si sono rivelate non essere delle valide alternative perché sono dei potenziali precursori di PFAS a catena lunga, o non essere del tutto sicure in quanto sembrano avere proprietà (eco)tossicologiche e di bioaccumulo simili ai corrispettivi PFAS a catena lunga.

La maggior parte dei PFAS a catena corta (aventi cioè un numero di atomi di carbonio fluorurati inferiore a 6), sono molto solubili in acqua e in forma anionica, e per questo possono facilmente diffondere nell'ambiente acquatico.

PFAS sono stati ritrovati nell'aria, nel suolo, nell'acqua potabile, nelle falde acquifere, persino nel ghiaccio artico e nelle vette dell'Himalaya; a livello biologico, sono stati trovati in campioni vegetali diversi e in animali come uccelli, orsi polari, organismi marini. Concentrazioni preoccupanti nella Regione Veneto sono state segnalate dal Ministero della Salute nel 2013, e tra il 2015 e il 2016 l'Istituto Superiore di Sanità ha esteso la ricerca alle matrici d'interesse alimentare. I risultati di queste attività di monitoraggio hanno accertato la presenza di PFAS nelle uova, soprattutto in allevamenti di tipo familiare, dove gli animali sono allevati a terra e si nutrono di organismi che accumulano PFAS presenti nel suolo. La presenza di questi inquinanti nella carne e nel fegato di bovini è legata all'impiego di foraggi contaminati da PFAS. Circa un terzo dei campioni vegetali in foglia destinati all'alimentazione umana avevano livelli rilevabili di PFAS.

Una campagna di monitoraggio più ampia è stata condotta tra il 2016 e il 2017 su 600 campioni di origine vegetale (mele, pere, altra frutta, uva da vino, patate, radicchio, lattuga, pomodoro, asparago, cipolla, mais, altre verdure) e 600 campioni di origine animale (muscolo e fegato

di suini, bovini, avicoli, latte, uova e pesci di acqua dolce). I risultati hanno dimostrato che tra gli alimenti di origine vegetale solo alcuni (es. mais) risultavano contaminati da PFOA e a livelli estremamente bassi. Anche latte e carne (sia bovina che avicola) avevano livelli di contaminazione trascurabili, mentre livelli significativi sono stati osservati nel fegato e nelle uova provenienti da allevamenti a produzione familiare.

L'Autorità europea per la sicurezza alimentare (EFSA), in data 9 luglio 2020 ha pubblicato un parerescientifico in cui vengono indicati i rischi per la salute umana derivanti dalla presenza di queste sostanze negli alimenti, e viene definita una soglia di sicurezza di 4,4 nanogrammi per chilogrammi di peso corporeo alla settimana.

Le piante in generale dimostrano una buona capacità di accumulo di PFAS (Ghisi et al., 2019). Ad esempio, la loro presenza è stata descritta in piante di radicchio irrigate con acqua contaminata. Esiste una chiara relazione tra la lunghezza della catena e la sua concentrazione negli organi della pianta: all'aumentare della lunghezza della catena di carbonio diminuisce la concentrazione del PFAS nei tessuti radicali, mentre al diminuire della lunghezza della catena è maggiore il contenuto nelle parti aeree. Il tipo di gruppo funzionale sembra avere un ruolo importante nell'assorbimento radicale: le piante tendono infatti ad accumulare in modo diverso i PFAS contenenti

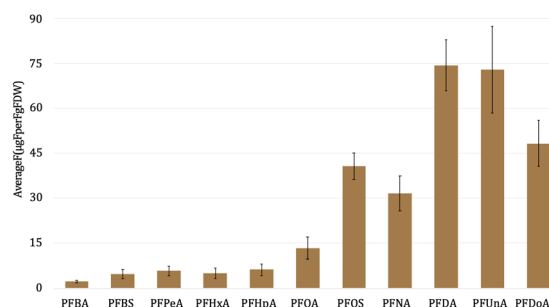
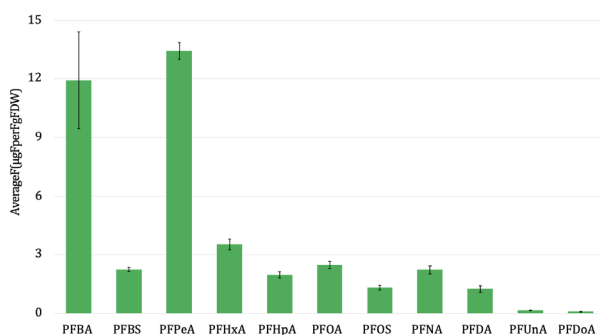
gruppi $-SO_3H$ (sulfonici) rispetto a quelli contenenti $-COOH$ (carbossilici). I composti C4-C6, che in tempi recenti hanno sostituito i C8 PFOA and PFOS in molti processi industriali, sembrano accumularsi in modo particolare in foglie e frutti.

Fattori che possono influenzare il contenuto di PFAS nelle produzioni agrarie

- Tipo di molecola
- Lunghezza della catena
- Qualità dell'acqua
- Tipo di irrigazione
- Caratteristiche del terreno
- Sostanza organica nel terreno
- Specie
- Varietà
- organo
- Nutrizione minerale
- Microrganismi?

A differenza dei PFAS a catena lunga, i PFAS a catena corta tendono ad essere più solubili in acqua e hanno un potenziale di assorbimento delle particelle inferiore. Queste caratteristiche fanno sì che i PFAS a catena corta abbiano un maggior potenziale di trasporto a lungo termine nelle acque.

Per quanto riguarda gli effetti sull'ambiente PFOA, PFOS e i PFAS a catena lunga sono generalmente più tossici rispetto agli analoghi a catena corta. Diversi studi hanno dimostrato che il potenziale di bioaccumulo risulta maggiore in alcune specie animali all'aumentare della lunghezza della catena di atomi di carbonio. In conclusione,



Contenuto di PFAS in foglie (sx) e radici (dx) di piante di salice allevate per una settimana in soluzione nutritiva contenente una miscela di molecole di PFAS a diversa lunghezza della catena ($4 < C < 12$: PFBA, PFBS, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFOS, PFNA, PFDA, PFUnA, PFDaA), e alla concentrazione di 100 ppb / molecola.

i PFAS possono avere diverse proprietà e devono essere valutati singolarmente.

Una volta entrati nei tessuti della pianta, queste molecole sono tuttavia in grado di modificare il metabolismo e la fisiologia della pianta: piante allevate in presenza di PFAS presentano alterazioni nel metabolismo e trasporto degli aminoacidi, dei carboidrati, degli acidi grassi, del metabolismo secondario; anche la fotosintesi e il trasporto idrico sono alterati; la germinazione dei semi risente della presenza di PFAS nel terreno circostante (Barnabas et al., 2022).

La capacità delle piante di assorbire ed accumulare PFAS suggerisce peraltro un loro potenziale utilizzo per il risanamento di spazi contaminati. Infatti, i metodi chimico-fisici impiegabili per depurare acque contaminate (es. scarichi industriali) non sono una opzione valida per il risanamento ambientale, dove le superfici interessate sono molto vaste e le concentrazioni generalmente basse. Allo stato attuale delle conoscenze, i processi degradativi del suolo non sembrano efficaci nel rimuovere questi inquinanti, ma non si può escludere che tecniche di biorisanamento possano essere applicabili in futuro.

Tecniche di fitoestrazione potrebbero essere una soluzione praticabile, in quanto è accertato che diverse piante cresciute in territori contaminati, ad esempio il salice, sono in grado di assorbire e accumulare PFAS all'interno dei vari organi. Le

biomasse ottenute da un impianto di fitodepurazione devono però essere opportunamente smaltite da impianti idonei, in quanto i PFAS resistono alle normali temperature di combustione del materiale vegetale; si ritiene che per la loro completa degradazione siano necessarie temperature oltre 1000°C (fonte: EPA; Mills et al. 2020).

Riferimenti bibliografici:

1. Ebinezer LB, Battisti I, Sharma N, Ravazzolo L, Ravi L, Trentin AR, Barion G, Panozzo A, Dall'Acqua S, Vameralli T, Quaggiotti S, Arrigoni G, Masi A (2022). Perfluorinated alkyl substances affect the growth, physiology and root proteome of hydroponically grown maize plants. *Journal of Hazardous Materials*, doi: 10.1016/j.jhazmat.2022.129512
2. Ghisi R, Vameralli T, Manzetti S, 2019. Accumulation of perfluorinated alkyl substances (PFAS) in agricultural plants: A review. *Environ. Res.* 169, 326–341, doi: 10.1016/j.envres.2018.10.023.
3. Mills, Marc A., D. Bless, K. Dasu, D. P. Sriwardena, AND A. Dinal. (2020). Thermal Treatment of PFAS in Environmental Media: A review of the state-of-the-science. Workshop: Thermal state of the Science, Cincinnati, OH. Available at <https://cfpub.epa.gov>

Indagine sulla salute umana dell'esposizione a PFAS

Vincenzo Cordiano

ISDE

Le sostanze perfluoroalchiliche o PFAS, grazie alle loro incredibili proprietà chimico-fisiche, sonostate ampiamente utilizzate dagli anni 1950 in almeno 200 applicazioni industriali e commerciali e per la fabbricazione di una miriade di prodotti di largo consumo e utilizzo, fra i quali: cosmetici e prodotti per l'igiene personale; pulizia di tappeti, pavimenti e detersivi in genere; trattamenti impermeabilizzanti e/o coloranti di pelli e tessuti; contenitori di alimenti, ai quali gli involucri cedono facilmente le PFAS; pellicole fotografiche; schiume antincendio; scioline; ritardanti di fiamma in vernici e solventi; cromatura dei metalli e come antidetonante nei carburanti, pesticidi o coformulanti (Buck et al. 2011; J P Giesy e Kannan 2001; John P. Giesy e Kannan 2002; Trier, Granby, e Christensen 2011; Minoia et al. 2008; Vi. Cordiano e Bertola 2018). L'applicazione industriale più nota è probabilmente il Teflon®, materiale presente nelle nostre cucine in quanto costituisce il rivestimento antiaderente delle pentole. Il Teflon®, chiamato dai chimici politetrafluoroetilene o PTFE, è un marchio registrato della DuPont che per decenni ha comprato il PFOA, necessario ma non indispensabile per la sua sintesi, dalla 3M, un'altra multinazionale americana. La DuPont cominciò a produrre PFAS in proprio solo nel 2002, dopo che la 3M aveva annunciato nel 2000 di sospen-

dere "volontariamente" la produzione di PFOA e PFOS, le due molecole che l'Environment Protection Agency degli Stati Uniti (USEPA, meglio nota come EPA) stava per mettere sotto osservazione a causa della loro pericolosità ambientale (Tromba 2017).

L'acido perfluorottanoico (PFOA) e l'acido perfluorooottansulfonico (PFOS) sono le due molecole più note di una classe di molecole perfluorurate, la cui numero si aggirerebbe almeno sui 4700 composti, stando ad una stima recente dell'OECD¹; di questi almeno tremila sono stati sintetizzati intenzionalmente dall'uomo, il resto essendo costituito da molecole formatesi durante la produzione dei precedenti e/derivanti dalla loro interazione con l'ambiente nel quale sono immessi.

Fra le altre proprietà più importanti derivanti dal legame C-F sono l'assenza di biodegradabilità, l'inerzia chimica e termica, la tendenza ad accumularsi negli organismi superiori. Se alcune di queste proprietà sono alla base del successo industriale di queste sostanze, sono anche la causa delle preoccupazioni che hanno portato a classificarle come sostanze PBT (persistenti, bioaccumulanti e tossiche), ad inserire il PFOS nella convenzione di Stoccolma dei POP (Persistent Organic Pollutants, o inquinanti organici persistenti) e a imporre limitazioni e restrizioni all'utilizzo delle PFAS nei paesi industrializzati (ECHA 2014).

¹ [http://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=ENV-JM-MONO\(2018\)7&doclanguage=en](http://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=ENV-JM-MONO(2018)7&doclanguage=en)

Il Teflon® fu la prima PFAS ad essere sintetizzata fortuitamente in laboratorio: non contiene nella sua molecola PFOA, o altre PFAS, il quale può rimanere però come residuo nella pellicola antiaderente. Anche se le minime tracce di PFOA eventualmente presenti potrebbero essere cedute agli alimenti, le padelle antiaderenti non rappresentano la fonte più importante di esposizione alle PFAS per gli esseri umani.

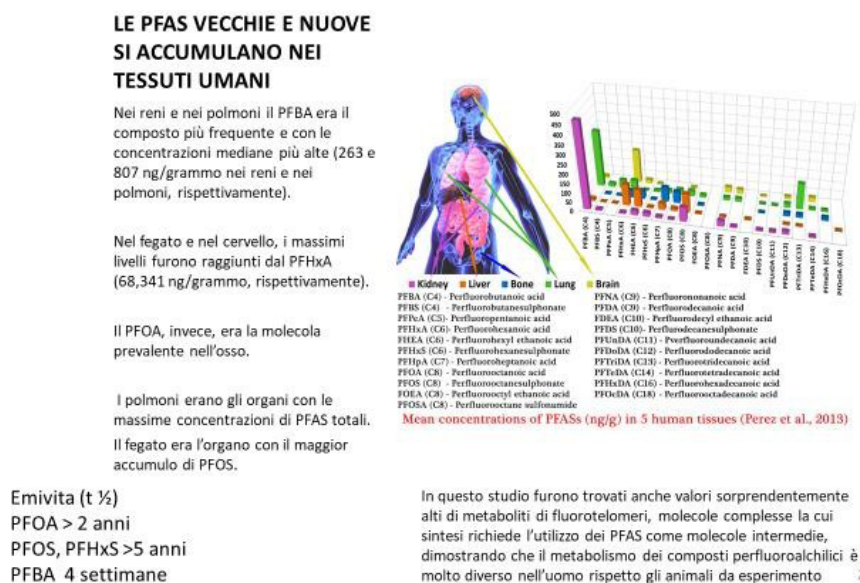
Le principali vie di esposizione degli esseri umani sono l'acqua potabile e gli alimenti contaminati, soprattutto: uova, pesci e frattaglie; la polvere di casa; i cibi preconfezionati; i numerosi prodotti di consumo, a partire da cosmetici e prodotti per l'igiene personale e della casa, con i quali veniamo quotidianamente a contatto (V. Cordiano, Bertola, e Cavasin 2019; Buck et al. 2011; Mastrantonio et al. 2014; Tromba 2017). Le PFAS, in generale, sono ben assorbite per via orale, non sono metabolizzate e sono eliminate principalmente con le urine, molto di meno con le feci. Ma a livello dei reni, soprattutto nei maschi, le PFAS vengono quasi completamente riassorbite e ritornano nel sangue. Si spiega così l'elevata capacità di accumulo nei tessuti umani

e animali e la loro persistenza nei tessuti animali. La figura 1 mostra l'accumulo differenziale di 21 PFAS nei tessuti in uno dei pochi studi autoptici sugli esseri umani (Pérez et al. 2013)

Anche la cute permette il passaggio delle PFAS, ma ha un'importanza minore; tuttavia, potrebbe rappresentare un'importante via di ingresso nel corpo per i nuotatori professionisti, o per chiunque passi molte ore in piscina, qualora l'acqua in cui nuotano per ore fossero contaminate (Martinez et al. 2023).

Come conseguenza del loro utilizzo pluridecennale per la produzione di un numero così grande di prodotti, e dell'immissione incontrollata nell'ambiente da parte delle industrie che le producono o le utilizzano, le PFAS sono state ritrovate anche in ambienti remoti, per esempio sull'Everest, nell'Artico e nell'Antartide, dove vengono trasportate per via aerea e per mezzo delle acque oceaniche, nella fossa del Giappone, a ottomila metri di profondità nell'oceano, nelle profondità delle quali dove rimarranno probabilmente per sempre, nonché in tutte le specie animali e vegetali esaminate (MacInnis et al. 2017; Yeung et al. 2017). Le PFAS si trovano in tutte le

Figura 1 – Accumulo differenziale delle PFAS nei tessuti umani, studio autoptico di (Pérez et al. 2013)



matrici ambientali: acqua, aria, terra, sedimenti, polvere di casa e degli uffici, fanghi reflui dagli impianti di depurazione civili e industriali, che spesso assumono il nome di biosolidi o "amendanti agricoli" e sono sparsi a dosi massicce su terreni agricoli, contribuendo così a perpetuare la contaminazione ambientale (Esparza et al. 2011; Ahrens et al. 2015; Karásková et al. 2016; Su et al. 2016; Banzhaf et al. 2017).

Le PFAS sono anche definite inquinanti globali ed emergenti.

Globali perché sono oramai presenti letteralmente in tutto il globo terracqueo, poli compresi, sull'Everest a ottomila metri di altezza. Le PFAS si annidano dovunque, nelle nostre abitazioni e negli edifici. Le loro concentrazioni ambientali aumentano spaventosamente in seguito a disastri causati direttamente dall'uomo, come l'abbattimento delle torri gemelle negli USA l'11 settembre 2001 (Trasande et al. 2017), oppure naturali, come il terremoto in Giappone che provocò lo tsunami cui seguì la lesione della centrale di Fukushima (Yamazaki et al. 2015).

"La significativa presenza di elementi di origine antropica correlati processi industriali con-

figura una situazione di potenziale rischio per la salute umana in relazione alla non prevedibile contaminazione delle acque per rilascio di altri composti chimicamente affini alle sostanze in oggetto o di diversa natura chimica", dichiara l'Istituto Superiore di Sanità.

Le PFAS, infatti, sono classificabili fra gli interferenti endocrini (Rosenmai et al. 2016) (figura 2), una famiglia molto numerosa di sostanze chimiche, naturali e artificiali, che alterano il buon funzionamento delle ghiandole produttrici di numerosi ormoni nel nostro corpo.

In particolare, l'acido perfluottanoico (PFOA) è classificato come possibile cancerogeno dalla IARC. Le PFAS non sono biodegradabili e si bioaccumulano nell'ambiente e nei tessuti umani, con livelli rilevabili nel sangue e in altri tessuti, infatti, le PFAS sono facilmente assorbite per ingestione o inalazione e, una volta in circolo, possono agire come interferenti endocrini, portando a gravi conseguenze sistemiche. L'analisi degli studi epidemiologici sull'uomo è resa difficoltosa per numerosi motivi: variabilità delle popolazioni esposte e dell'intensità dell'esposizione, numero di

Figura 2 – I recettori PPAR ed effetti su vari organi e tessuti derivanti dalla loro attivazione (Ahmadian et al. 2013)

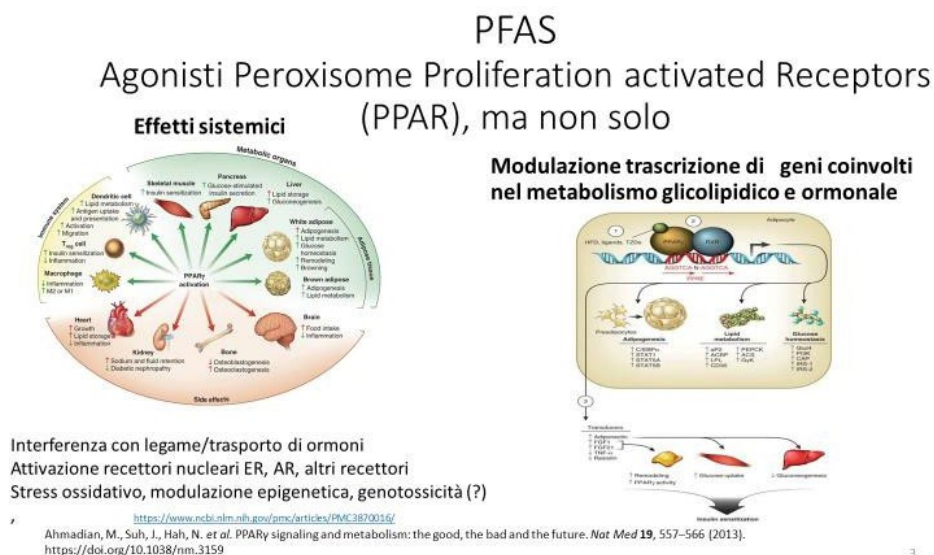
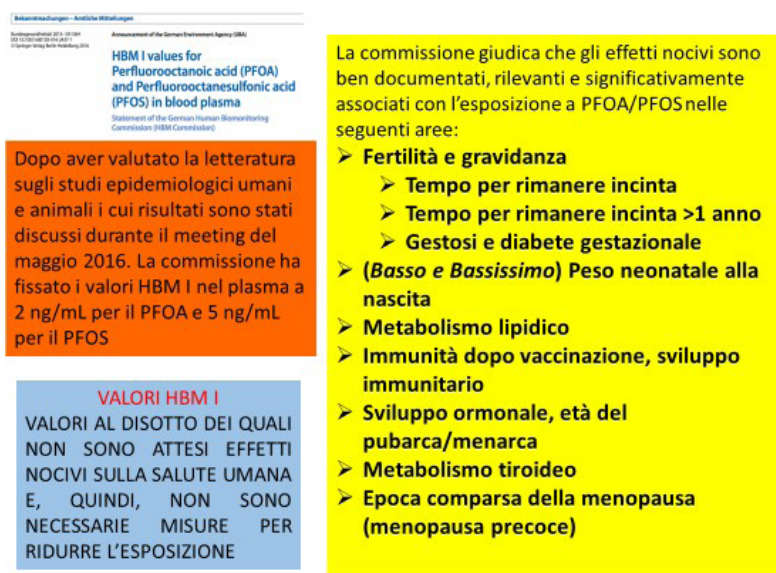


Figura 3 – Malattie e condizioni per le quali esiste un aumento del rischio qualora si superino concentrazioni ematiche di 2 mg/mL per il PFOA e di 5 ng/mL per il FOS (Hölzer, Lilienthal, e Schümann 2021)



<https://link.springer.com/article/10.1007/sf00103-016-2437-1>

5

molecole prese in considerazione ecc. Sebbene i numerosi studi compiuti non sempre abbiano ottenuto risultati concordanti riguardo agli effetti clinici dell'esposizione umana alle PFAS, le prove più convincenti sono state fornite riguardo ai seguenti outcome: ipercolesterolemia, malattie della tiroide, basso peso alla nascita, preeclampsia, cancro del rene, cancro dei testicoli, ridotta risposta ad alcuni vaccini, epatopatie. Evidenze meno solide suggeriscono un'associazione anche con aumentata mortalità neonatale, malformazioni congenite, neurotossicità, immunotossicità, ipovitaminosi D, osteoporosi maschile, neoplasie del sistema emolinfopoietiche.

La tossicità delle PFAS deriva dalla loro natura di interferenti endocrini che sono in grado di attraversare la placenta. Le PFAS attivano i PPAR, una classe di recettori nucleari ubiquitaria chemodulano soprattutto il metabolismo glicolipidico (fig. 2) (Ahmadian et al. 2013). Sono noti, tuttavia, altri meccanismi di tossicità PPAR-indipendenti. Queste molecole, assieme alle altre centinaia di sostanze tossiche trasmesse dalla madre al feto, interferiscono con la normale pro-

grammazione dello sviluppo fetale potendo causare (o concorrere a causare) patologie materne tipo preeclampsia o diabete gravidico e fetali (aborti ricorrenti, ritardo di crescita, malformazioni congenite). L'esposizione alle PFAS può continuare durante il periodo dell'allattamento sia al seno che con le formule di latte artificiale, se per ricostituirle si usa acqua contaminata (Guerranti et al. 2013).

Il risultato dell'alterazione del normale programma di sviluppo del bambino in epoca prenatale e nei primi 1000 giorni di vita è l'aumento del rischio di malattie metaboliche e degenerative tipiche dell'età adulta (diabete, aterosclerosi, malattie cardiovascolari /infarto, ictus cerebrali, aumento del colesterolo, tumori, ecc) (fig. 3) (Street et al. 2018). Nei soggetti maggiormente esposti, per motivi professionali o perché residenti da lungo tempo nelle zone più contaminate, è stato segnalato anche un aumento del rischio di contrarre tumori del rene o dei testicoli. L'unica PFAS ad essere classificata come possibilmente cancerogena per l'uomo è il PFOA, mentre il PFOS è considerato cancerogeno per alcuni animali di laboratorio.

Figura 4 – L'area rossa indica la zona del Veneto i cui residenti sono stati esposti per decenni all'acqua potabile e agli alimenti contaminati da PFAS



PFAS in Veneto

Studi condotti sulla popolazione contaminata da PFAS in tre provincie del Veneto (studio ISDE –ENEA e studi «istituzionali»)

Fra tutte le malattie \sopra elencate, i dati accumulatisi negli anni consentono di affermare che esiste un'associazione causale almeno per ipocolesterolemia e complicanze cardiovascolari ad essa correlate; immunotossicità; epatopatie; cancro del rene (EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM) et al. 2018). Per molte di queste condizioni e malattie, un eccesso di prevalenza o incidenza è stato osservato anche in Veneto, nella popolazione esposta per decenni alle PFAS immesse nell'ambiente dall'unica ditta produttrice nel Nord-Est d'Italia, ora fallita (fig. 4) (Mastrantonio et al. 2018; Batzella et al. 2022; Canova et al. 2020; 2021; Gallo et al. 2022; Pitter et al. 2020; Zare Jeddi et al. 2021)

Bibliografia

Ahmadian, Maryam, Jae Myoung Suh, Nasun Hah, Christopher Liddle, Annette R Atkins, Michael Downes, e Ronald M Evans. 2013. «PPAR γ signaling and metabolism: the good, the bad and the future». *Nature medicine* 19 (5). <https://doi.org/10.1038/nm.3159>.

Batzella, Erich, Paolo Girardi, Francesca Russo,

Gisella Pitter, Filippo Da Re, Tony Fletcher, e Cristina Canova. 2022. «Perfluoroalkyl Substance Mixtures and Cardio-Metabolic Outcomes in Highly Exposed Male Workers in the Veneto Region: A Mixture-Based Approach». *Environmental Research* 212 (Pt A): 113225. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113225>.

Buck, Robert C, James Franklin, Urs Berger, Jason M Conder, Ian T Cousins, Pim de Voogt, Allan Astrup Jensen, Kurunthachalam Kannan, Scott A Mabury, e Stefan PJ van Leeuwen. 2011.

«Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances in the Environment: Terminology, Classification, and Origins». *Integrated Environmental Assessment and Management* 7 (4): 513–41. <https://doi.org/10.1002/ieam.258>.

Canova, Cristina, Giulia Barbieri, Maryam Zare Jeddi, Massimo Gion, Aline Fabricio, Francesca Daprà, Francesca Russo, Tony Fletcher, e Gisella Pitter. 2020. «Associations between Perfluoroalkyl Substances and Lipid Profile in a Highly Exposed Young Adult Population in the Veneto Region». *Environment International* 145 (dicembre): 106117. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106117>.

- Canova, Cristina, Andrea Di Nisio, Giulia Barbieri, Francesca Russo, Tony Fletcher, Erich Batzella, Teresa Dalla Zuanna, e Gisella Pitter. 2021. «PFAS Concentrations and Cardiometabolic Traits in Highly Exposed Children and Adolescents». *International Journal of Environmental Research and Public Health* 18 (24): 12881. <https://doi.org/10.3390/ijerph182412881>.
- Cordiano, Vincenzo, e Francesco Bertola. 2018. «Le sostanze perfluoroalchiliche (PFAS). Introduzione con cenni sulle caratteristiche chimiche, sui principali effetti tossici e sugli studi epidemiologici». *Il Cesalpino* 46: 37-41. <http://www.omceoar.it/docs/cesalpino/Cesalpino%2046.pdf>.
- Cordiano, Vincenzo, Francesco Bertola, e Cavasin. 2019. «Position Paper ISDE su Le sostanze perfluoroalchiliche (PFAS)». <https://www.isde.it/wp-content/uploads/2019/05/2019.04.09-Position-Paper-PFAS.pdf>.
- ECHA. 2014. «Annex XV Restriction Report. Proposal for a Restriction. Perfluorooctanoic acid (PFOA), PFOA salts and PFOA - related substances». 17 ottobre 2014. <http://echa.europa.eu/documents/10162/e9cddee6-3164-473d-b590-8fcf9caa50e7>.
- EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM), Helle Katrine Knutsen, Jan Alexander, Lars Barregård, Margherita Bignami, Beat Brüschweiler, Sandra Ceccatelli, et al. 2018. «Risk to Human Health Related to the Presence of Perfluorooctane Sulfonic Acid and Perfluorooctanoic Acid in Food». *EFSA Journal* 16 (12). <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2018.5194>.
- Gallo, Elisa, Claudio Barbiellini Amidei, Giulia Barbieri, Aline S. C. Fabricio, Massimo Gion, Gisella Pitter, Francesca Daprà, et al. 2022. «Perfluoroalkyl Substances and Thyroid Stimulating Hormone Levels in a Highly Exposed Population in the Veneto Region». *Environmental Research* 203 (gennaio): 111794. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111794>.
- Giesy, J P, e K Kannan. 2001. «Global Distribution of Perfluorooctane Sulfonate in Wildlife». *Environmental Science & Technology* 35 (7): 1339-42.
- Giesy, John P., e Kurunthachalam Kannan. 2002. «Perfluorochemical Surfactants in the Environment». *Environmental Science & Technology* 36 (7): 146A-152A.
- Guerranti, Cristiana, Guido Perra, Simonetta Coriolini, e Silvano E Focardi. 2013. «Pilot Study on Levels of Perfluorooctane Sulfonic Acid (PFOS) and Perfluorooctanoic Acid (PFOA) in Selected Foodstuffs and Human Milk from Italy». *Food Chemistry* 140 (1-2): 197-203. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.12.066>.
- Hölzer, Jürgen, Hellmuth Lilienthal, e Michael Schümann. 2021. «Human Biomonitoring (HBM)-I Values for Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Perfluorooctane Sulfonic Acid (PFOS) - Description, Derivation and Discussion». *Regulatory Toxicology and Pharmacology: RTP* 121 (aprile): 104862. <https://doi.org/10.1016/j.rtp.2021.104862>.
- MacInnis, John J., Katherine French, Derek C. G. Muir, Christine Spencer, Alison Criscitello, Amila O. De Silva, e Cora J. Young. 2017. «Emerging Investigator Series: A 14-Year Depositional Ice Record of Perfluoroalkyl Substances in the High Arctic». *Environmental Science. Processes & Impacts* 19 (1): 22-30. <https://doi.org/10.1039/c6em00593d>.
- Martinez, Brian, Nicole M. Robey, Bianca F. Da Silva, Heather Ditz, William J. Sobczak, Katherine Y. Deliz Quiñones, e John A. Bowden. 2023. «Swimming with PFAS in Public and Private Pools». *Chemosphere* 310 (gennaio): 136765. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136765>.
- Mastrantonio, Marina, Edoardo Bai, Paolo Crosignani, e Vincenzo Cordiano. 2014. «Le sostanze perfluoroalchiliche . Un altro caso di inquinate universale». *Il Cesalpino* 39: 3-7. <http://www.omceoar.it/cgi-bin/docs/cesalpino/Il%20Cesalpino%20n.39.pdf>.
- Mastrantonio, Marina, Edoardo Bai, Raffaella Uccelli, Vincenzo Cordiano, Augusto Screpan-

- ti, e Paolo Crosignani. 2018. «Drinking Water Contamination from Perfluoroalkyl Substances (PFAS): An Ecological Mortality Study in the Veneto Region, Italy». *European Journal of Public Health* 28 (1): 180–85. <https://doi.org/10.1093/eurpub/ckx066>.
- Minoia, C., E. Leoni, C. Sottani, G. Biamonti, S. Signorini, e M. Imbriani. 2008. «[Perfluorooctane sulfonic acid and perfluorooctanoic acid]». *Giornale Italiano Di Medicina Del Lavoro Ed Ergonomia* 30 (4): 309–23.
- Pérez, Francisca, Martí Nadal, Navarro-Ortega, Francesc Fabrega, José L. Domingo, Barcelo Damià, e Marinella Farré. 2013. «Accumulation of perfluoroalkyl substances in human tissues». *Environment International* 59.
- Pitter, Gisella, Maryam Zare Jeddi, Giulia Barbieri, Massimo Gion, Aline S. C. Fabricio, Francesca Daprà, Francesca Russo, Tony Fletcher, e Cristina Canova. 2020. «Perfluoroalkyl Substances Are Associated with Elevated Blood Pressure and Hypertension in Highly Exposed Young Adults». *Environmental Health: A Global Access Science Source* 19 (1): 102. <https://doi.org/10.1186/s12940-020-00656-0>.
- Rosenmai, A. K., C. Taxvig, T. Svingen, X. Trier, B. M. A. van Vugt-Lussenburg, M. Pedersen, L. Lesné, B. Jégou, e A. M. Vinggaard. 2016. «Fluorinated Alkyl Substances and Technical Mixtures Used in Food Paper-Packaging Exhibit Endocrine-Related Activity in Vitro». *Andrology* 4 (4): 662–72. <https://doi.org/10.1111/andr.12190>.
- Street, Maria, Sabrina Angelini, Sergio Bernasconi, Ernesto Burgio, Alessandra Cassio, Cecilia Catellani, Francesca Cirillo, et al. 2018. «Current Knowledge on Endocrine Disrupting Chemicals (EDCs) from Animal Biology to Humans, from Pregnancy to Adulthood: Highlights from a National Italian Meeting». *International Journal of Molecular Sciences* 19 (6): 1647. <https://doi.org/10.3390/ijms19061647>.
- Trasande, Leonardo, Tony T. Koshy, Joseph Gilbert, Lauren K. Burdine, Teresa M. Attina, Akhgar Ghassabian, Masato Honda, et al. 2017. «Serum Perfluoroalkyl Substances in Children Exposed to the World Trade Center Disaster». *Environmental Research* 154 (aprile): 212–21. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.01.008>.
- Trier, Xenia, Kit Granby, e Jan H. Christensen. 2011. «Polyfluorinated Surfactants (PFS) in Paper and Board Coatings for Food Packaging». *Environmental Science and Pollution Research International* 18 (7): 1108–20. <https://doi.org/10.1007/s11356-010-0439-3>.
- Tromba, Cinzia. 2017. «Inquinamento da PFAS in Veneto. Dopo gli USA tocca all'Italia», fasc. 5–6 (novembre): 232–36. http://www.epiprev.it/materiali/2017/EP5-6/EP5-6_232_att6.pdf.
- Yamazaki, Eriko, Nobuyoshi Yamashita, Sachi Taniyasu, Yasumasa Miyazawa, Toshitaka Gamo, Hui Ge, e Kurunthachalam Kannan. 2015. «Emission, Dynamics and Transport of Perfluoroalkyl Substances from Land to Ocean by the Great East Japan Earthquake in 2011». *Environmental Science & Technology* 49 (19): 11421–28. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b01687>.
- Yeung, Leo W. Y., Clifton Dassuncao, Scott Mabury, Elsie M. Sunderland, Xianming Zhang, e Rainer Lohmann. 2017. «Vertical Profiles, Sources, and Transport of PFASs in the Arctic Ocean». *Environmental Science & Technology* 51 (12): 6735–44. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b00788>.
- Zare Jeddi, Maryam, Teresa Dalla Zuanna, Giulia Barbieri, Aline S. C. Fabricio, Francesca Daprà, Tony Fletcher, Francesca Russo, Gisella Pitter, e Cristina Canova. 2021. «Associations of Perfluoroalkyl Substances with Prevalence of Metabolic Syndrome in Highly Exposed Young Adult Community Residents-A Cross-Sectional Study in Veneto Region, Italy». *International Journal of Environmental Research and Public Health* 18 (3): 1194. <https://doi.org/10.3390/ijerph18031194>.

Ruolo dell'inquinamento da PFAS sulla fertilità dell'uomo

Andrea Di Nisio¹, C. Foresta²

¹Università di Padova, Dipartimento di Medicina - ²Fondazione Foresta ONLUS, Padova

Riassunto

Le sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) sono composti utilizzati principalmente per rendere resistenti ai grassi e all'acqua diversi tipi di materiali come tessuti, tappeti, rivestimenti, ecc. I PFAS sono composti costituiti da una catena alchilica idrofobica parzialmente o interamente fluorata di varia lunghezza, da 4 a 12 atomi di carbonio. Le molecole di PFAS più frequentemente individuate nelle acque per il consumo umano dalle Autorità competenti per il territorio sono l'Acido perfluorooctanoico (PFOA) e Perfluorooctansulfonato (PFOS), entrambe a 8 atomi di carbonio. Le principali fonti di assimilazione per la popolazione sono rappresentate dall'assunzione con la dieta e l'acqua potabile. L'ingestione di queste sostanze determina un loro rapido assorbimento orale, non sono metabolizzate e pertanto restano circolanti e veicolate dalle proteine plasmatiche, in particolare dall'albumina. L'emivita di PFOA e PFOS è rispettivamente di 3,5 e 4,8-5,4 anni.

Desti particolare preoccupazione l'esposizione a queste sostanze in età fetale poiché è ampiamente dimostrato che esse agiscono come interferenti endocrini, portando quindi ad alterazioni dello sviluppo e danni alla salute, tanto in età neonatale quanto in età adulta. In particolare è stato dimostrato come l'azione simil-estrogenica dei PFAS interferisca col sistema tiroideo e steroideo, portando a un ritardo dello sviluppo sessuale con conseguenti alterazioni gonadiche. Il tumore del testicolo rappresenta una delle conseguenze degli interferenti androgenici sul funzionamento testicolare e nelle popolazioni esposte, con meccanismi di interferenza analoghi, è stato riportato un aumento dell'infertilità per minore produzione di spermatozoi, una riduzione della produzione di testosterone, un aumento di casi di criptorchidismo e di ipospadia, come osservato anche in modelli animali.

Abstract

Perfluoroalkyl substances (PFAS) are compounds used mainly to make different types of materials such as fabrics, carpets, coatings, etc. resistant to fats and water. PFAS are compounds made up of a partially or fully fluorinated hydrophobic alkyl chain of various lengths, from 4 to 12 carbon atoms. The PFAS molecules most frequently identified in water for human consumption by the competent authorities for the area are Perfluorooctanoic acid (PFOA) and Perfluorooctane sulfonate (PFOS), both with 8 carbon atoms. The main sources of assimilation for the population are represented by dietary intake and drinking water. The ingestion of these substances determines their rapid oral absorption, they are not metabolized and therefore remain circulating and carried by plasma proteins, in particular by albumin. The half-lives of PFOA and PFOS are 3.5 and 4.8-5.4 years, respectively.

Exposure to these substances in fetal age is of particular concern since it is widely demonstrated that they act as endocrine disruptors, thus leading to developmental alterations and damage to

health, both in neonatal age and in adulthood. In particular, it has been shown that the estrogen-like action of PFAS interferes with the thyroid and steroid system, leading to a delay in sexual development with consequent gonadal changes. Testicular cancer represents one of the consequences of androgenic interferers on testicular functioning and in exposed populations, with similar interference mechanisms, an increase in infertility has been reported due to lower sperm production, a reduction in testosterone production, an increase in cases of cryptorchidism and hypospadias, as also observed in animal models.

Parole chiave: #interferenti endocrini, #fertilità, #PFAS, #inquinamento ambientale

Introduzione

L'infertilità riguarda un numero sempre più crescente di coppie e la sua prevalenza è diversa nei vari paesi del mondo. Nei paesi occidentali, circa una coppia su cinque ha difficoltà a procreare per vie naturali. Si considera che il 40% delle cause di infertilità di coppia riguardano la componente maschile, l'altro 40% la componente femminile ed un 20% invece è di natura mista. Diverse patologie andrologiche possono causare infertilità maschile: patologie del testicolo, ostacoli nel trasporto spermatico lungo le vie escrettrici, alterazioni genetiche, varicocele, la mancata discesa di uno o di entrambi i testicoli nel sacco scrotale (criptorchidismo), tumori testicolari e infezioni.

Dati recenti hanno mostrato un allarmante peggioramento della salute riproduttiva come ad esempio per l'uomo una riduzione, negli ultimi cinquant'anni, del numero e della qualità di spermatozoi. Per quanto riguarda questo progressivo declino della fertilità, si sospetta che un ruolo importante sia da imputare all'esposizione, soprattutto durante la vita fetale, a sostanze definite "interferenti endocrini" ovvero agenti derivanti prevalentemente da rifiuti industriali, insetticidi, fungicidi ed erbicidi, con attività simili agli ormoni o che interferiscono con essi.

Allo stesso modo, la riduzione della fertilità potrebbe essere legata all'esposizione di sostanze nocive quali polveri sottili, ossido di carbonio e metalli pesanti (come cadmio e piombo), presenti nell'aria, nell'acqua e in molti cibi. In alcuni periodi critici e sensibili dello sviluppo biologico

come lo sviluppo intrauterino, l'infanzia e l'adolescenza, il sistema riproduttivo è particolarmente vulnerabile alle interferenze provenienti dall'ambiente. Infatti la finestra più sensibile per l'esposizione agli interferenti endocrini è durante le fasi critiche dello sviluppo, come il periodo fetale e la pubertà.

Gli interferenti endocrini (EDCs) costituiscono una vasta categoria di sostanze o miscele di sostanze, che alterano la funzione del sistema endocrino, causando effetti avversi sulla salute di un organismo, oppure della sua progenie.

Essi sono in grado di legarsi ai recettori di vari ormoni, ad esempio ai recettori degli ormoni sessuali o degli ormoni tiroidei, o eventualmente interferire in vario modo e tramite differenti meccanismi, con sintesi, secrezione, trasporto, legame, azione, ed eliminazione degli stessi negli organismi viventi. Fra queste sostanze si ricordano: idrocarburi policiclici aromatici, benzene, diossina, ftalato, perfluorati, bisfenolo A (Comitato Nazionale per la Biosicurezza, le Biotecnologie e le Scienze della Vita, 2016).

The dirty dozen

The 12 worst endocrine disruptors (EWG)

Endocrine disrupter chemicals (EDC) is "any chemical with the potential to alter hormonally mediated signals in plants or animals"

Bisphenol-A (BPA)	Dioxin	Atrazine	Phthalates (PS)
Perchlorate	Fire retardants	Lead	Mercury
Arsenic	Per-fluorinated chemicals (PFAS)	Organo-phosphates (OP)	Cadmium

Questi composti, in virtù delle loro caratteristiche chimico-fisiche, possono causare gravi danni agli organismi esposti: nel caso di dosi minime non esprimono effetti di tossicità acuta i danni non saranno immediatamente percepibili, portando, nel caso di vaste esposizioni ambientali, a conseguenze a livello di popolazione a lungo termine. Queste interferenze possono provocare **difetti alla nascita** e altri **disturbi dello sviluppo**.

Nel 2012, il programma ambiente delle Nazioni Unite e il WHO hanno presentato un aggiornamento sullo stato dell'arte dell'inquinamento da interferenti endocrini per sottolineare l'urgenza di un intervento sanitario che prenda in considerazione anche queste sostanze come possibili fattori di rischio esogeni per la salute umana.

Nel 2016, su richiesta della Presidenza del Consiglio dei Ministri, il Comitato Nazionale di Biosicurezza, Biotecnologie e Scienza della Vita ha fornito un approfondimento circa il ruolo degli interferenti endocrini come **rischio per la salute dei cittadini**, e quindi come problema di Sanità pubblica e di prevenzione.

Lo stato delle conoscenze e delle attività nel settore degli interferenti endocrini è riassumibile nei seguenti punti:

- Aumentata incidenza di molteplici **patologie endocrine** nell'uomo. Identificazione di numerose sostanze a interferenza endocrina connesse a specifiche patologie in studi di laboratorio
- Una sempre maggior percentuale di maschi presenta una **ridotta qualità del liquido seminale**, che riduce di conseguenza le loro possibilità di avere figli
- L'incidenza di malformazioni genitali, quali il **criptorchidismo** e l'**ipospadia**, è aumentata considerevolmente negli anni
- In molti Paesi occidentali è aumentata l'incidenza di nati pre-termine e/o con basso peso alla nascita
- I tassi globali di tumori endocrino-correlati (mammella, endometrio, ovaie, prostata, testicolo e tiroide) sono in aumento negli ultimi 40-50 anni

- Più di 800 sostanze chimiche sono note interferire con recettori ormonali, sintesi ormonale o attivazione di ormoni. Tuttavia, solo una piccola frazione di queste sostanze è stata studiata approfonditamente per comprenderne gli effetti in organismi viventi. L'Unione Europea ha selezionato **564 sostanze sospettate di essere interferenti endocrini**. Di queste, 147 possono essere persistenti nell'ambiente o prodotte in grandi volumi; solo di 66 sostanze è stato provato che possono agire come interferenti endocrini (categoria 1) mentre di 52 c'è solo qualche prova che siano potenziali interferenti endocrini (categoria 2) (European Commission).



Profilo di salute della popolazione Veneta residente nell'area interessata dalla contaminazione idropotabile da PFAS Report 2018 (dati fino al 2017)



Risultati: prevalenza di alcune condizioni di rischio e malattie croniche cardiovascolari

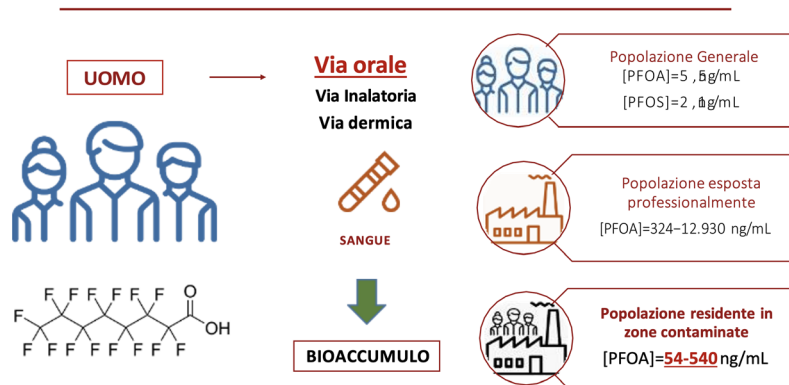
Nei 23 Comuni delle aree A e B si rileva un modesto ma statisticamente significativo eccesso di prevalenza per alcune condizioni e malattie dell'area cardiovascolare: l'ipertensione (+22% in entrambi i sessi), Diabete mellito (+14% negli uomini e +16% nelle donne), Cardiopatie ischemiche (+5% negli uomini e +6% nelle donne), Malattie cerebrovascolari (+22% negli uomini, +18% nelle donne)

	Maschi			Femmine		
	n (Area)	Prevalenza (Regione) SPR	CI 95%	n (Area)	Prevalenza (Regione) SPR	CI 95%
Iperensione arteriosa	11817	18.5%	1.22 (1.20 - 1.24)	12807	18.9%	1.22 (1.19 - 1.24)
Diabete mellito	4436	7.4%	1.14 (1.11 - 1.17)	3724	5.7%	1.16 (1.12 - 1.19)
Cardiopatie ischemiche	2584	4.7%	1.05 (1.01 - 1.10)	1256	2.1%	1.06 (1.00 - 1.12)
Malattie cerebrovascolari	1701	2.7%	1.22 (1.17 - 1.28)	1642	2.4%	1.18 (1.13 - 1.24)

Reporto standardizzato di prevalenza (SPR) per alcune condizioni di rischio e malattie cardio-vascolari, per sesso in 23 comuni (aree A e B) interessati dalla contaminazione da PFAS vs. riferimento regionale, anno 2017. (Fonte: elaborazioni su dati archivio ACG Veneto)

Va considerato che la gran parte delle sostanze chimiche attualmente in commercio non sono addirittura mai state testate per i loro possibili effetti di interferenti endocrini; questa mancanza di informazioni introduce una significativa incertezza circa il reale impatto di queste sostanze sul sistema endocrino umano. Inoltre, gli EDCs vengono trasportati globalmente attraverso processi sia naturali che commerciali, rendendo l'esposizione a queste sostanze un problema globale. Ricordiamo infine che le fonti di esposizione agli EDCs sono attraverso ingestione (sia acqua che alimenti), inalazione e contatto diretto. A tal proposito, i bambini hanno una maggior esposizione rispetto agli adulti, ad esempio per via del frequente contatto mani-bocca e per il maggior tasso metabolico.

I PFAS nella popolazione



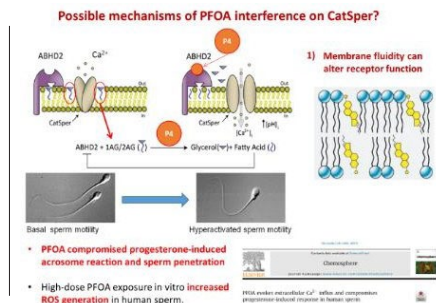
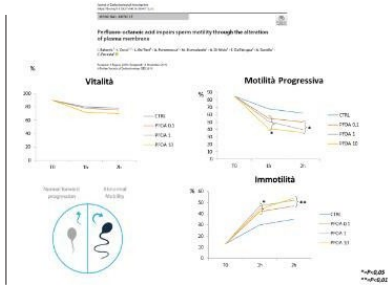
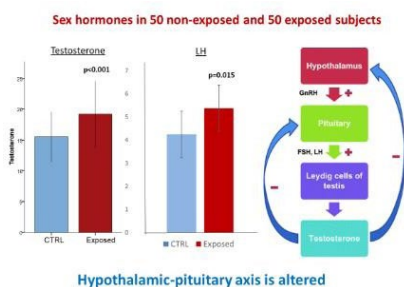
Di Nisio and Foresta, 2019; Conder et al., 2008; Calafat et al., 2007; Ingelido et al., 2018; DGR 619 del 21/05/2018;

Emblematico è il recente caso dell'inquinamento da sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) individuato nelle falde acquifere del vicentino, in Veneto. Tuttavia, l'inquinamento da PFAS interessa anche altre regioni nel territorio nazionale. L'evidenza di una situazione di potenziale rischio ecologico e sanitario nel bacino del fiume Po ha portato quindi il 10 gennaio 2011 alla stipula di una convenzione tra Il Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare e L'Istituto di Ricerca sulle Acque del CNR per "La realizzazione di uno studio del Rischio Ambientale e Sanitario associato alla Contaminazione da sostanze perfluoro-alchiliche (PFAS) nel Bacino del Po e nei principali bacini fluviali italiani".

Desta particolare preoccupazione l'esposizione a queste sostanze in età fetale poiché è ampiamente dimostrato che esse agiscono come interferenti endocrini, portando quindi ad alterazioni

dello sviluppo e danni alla salute, tanto in età neonatale quanto in età adulta (Skakkebaek et al. 2002). In particolare è stato dimostrato come l'azione simil-estrogenica dei PFAS interferisca col sistema tiroideo e steroideo (Lau et al. 2012), portando a un ritardo dello sviluppo sessuale con conseguenti alterazioni gonadiche.

Il tumore del testicolo (Vieira et al. 2013) rappresenta una delle conseguenze degli interferenti androgenici sul funzionamento testicolare e nelle popolazioni esposte, con meccanismi di interferenza analoghi, è stato riportato un aumento dell'infertilità per minore produzione di spermatozoi, una riduzione della produzione di testosterone, un aumento di casi di criptorchidismo e di ipospadia, come osservato anche in modelli animali (Barry et al. 2013; Biegel et al. 1995; Shi et al. 2007; Wan et al. 2011, revisionati in Foresta et al. 2018, Di Nisio & Foresta 2019).



Una recente pubblicazione del gruppo del prof. Foresta ha dimostrato il meccanismo d'azione attraverso cui i PFAS riducono l'attività del testosterone, inibendone il legame al suo specifico recettore, oltre a riportare una riduzione della qualità del liquido seminale e una maggior frequenza di alterazioni antropometriche in una popolazione di giovani maschi esposti rispetto a un campione di controllo (Di Nisio et al. 2019).

In aggiunta agli effetti sul sistema endocrino-riproduttivo maschile, sono riportate significative alterazioni riproduttive anche nel genere femminile: studi animali hanno dimostrato che il PFOA induce modificazioni della funzione ovarica e dello sviluppo della ghiandola mammaria.

Dati appena pubblicati dal gruppo del prof. Foresta hanno dimostrato che i PFAS interferiscono inoltre con il recettore della vitamina D, inducendo una ridotta risposta delle cellule scheletriche alla vitamina D stessa, che si manifesta con una minor mineralizzazione ossea (Di Nisio et al. 2020a). Questi risultati, oltre a chiarire i meccanismi attraverso i quali i PFAS interferiscono con l'attività di questo importante ormone, suggeriscono un possibile ruolo per questi inquinanti nella patogenesi dell'osteoporosi, la principale patologia correlata ai ridotti livelli di vitamina D. La densità dell'osso valutata in 117 giovani maschi di età compresa tra 18 e 21 anni esposti all'inquinamento da PFAS, e confrontata con quelli ottenuti in un analogo gruppo di controllo di giovani non esposti a questo inquinamento, era significativamente inferiore ai controlli (24% e 10% rispettivamente) (Di Nisio et al. 2020b).

Conclusioni

L'inquinamento da PFAS sta determinando alterazioni cliniche ben documentate negli ultimi anni, sia da studi scientifici che da studi epidemiologici. Per quanto le politiche ambientali di riduzione delle concentrazioni acquifere di questi inquinanti siano funzionali alla riduzione del rischio di esposizione nella popolazione

esposta, l'elevata emivita dei PFAS, ma anche di altri EDCs, presuppone un'esposizione a lungo termine in soggetti esposti, posteriore anche all'eliminazione delle fonti di inquinamento.

Considerando la rapidità con cui le sopracitate patologie endocrine sono aumentate negli ultimi decenni si può escludere la possibilità che vi siano fattori genetici dietro ad esse. Di converso, fattori ambientali o altri fattori non genetici, ivi inclusi gli stili di vita, possono avere un ruolo ma sono difficili da identificare in maniera univoca. Ad oggi numerosi studi sperimentali in laboratorio supportano l'idea che l'esposizione chimica contribuisca allo sviluppo di patologie endocrine. Pertanto bisogna mirare a ridurre l'esposizione a queste sostanze. Laddove le politiche di prevenzione hanno ridotto o perfino annullato alcuni EDCs, questo ha contribuito a una riduzione della frequenza di alterazioni endocrine nella popolazione. Tuttavia, nonostante sostanziali progressi nella comprensione degli EDCs e dei loro meccanismi, vi sono ancora numerose incertezze e gap da colmare. Un approccio integrato e coordinato è indispensabile per definire il ruolo degli interferenti endocrini nel declino della salute endocrina e riproduttiva.

Bibliografia

- Barry V, Winkvist A, Steenland K. Perfluorooctanoic acid (PFOA) exposures and incident cancers among adults living near a chemical plant. *Environ Health Perspect.* 2013, 121(11-12):1313-8.
- Biegel LB, Liu RC, Hurtt ME, Cook JC. Effects of ammonium perfluorooctanoate on Leydig cell function: invitro, in vivo, and ex vivo studies. *Toxicol Appl Pharmacol.* 1995; 134:1825
- Comitato Nazionale per la Biosicurezza, le Biotecnologie e le Scienze della Vita. INTERFERENTI ENDOCRINI, AMBIENTE E MALATTIE DELL'UOMO. Presidenza del Consiglio dei Ministri, 2016.
- Di Nisio A, Foresta C. Water and soil pollution as determinant of water and food quality/conta-

- mination and its impact on male fertility. *Reprod Biol Endocrinol*. 2019 Jan 6;17(1):4. doi: 10.1186/s12958-018-0449-4. PMID: 30611299; PMCID: PMC6321708.
- Di Nisio A, Sabovic I, Valente U, Tescari S, Rocca MS, Guidolin D, Dall'Acqua S, Acquasaliente L, Pozzi N, Plebani M, Garolla A, Foresta C. Endocrine Disruption of Androgenic Activity by Perfluoroalkyl Substances: Clinical and Experimental Evidence. *J Clin Endocrinol Metab*. 2019 Apr 1;104(4):1259-1271. doi: 10.1210/jc.2018-01855. PMID: 30403786.
- Di Nisio A, Rocca MS, De Toni L, Sabovic I, Guidolin D, Dall'Acqua S, Acquasaliente L, De Filippis V, Plebani M, Foresta C. Endocrine disruption of vitamin D activity by perfluoro-octanoic acid (PFOA). *Sci Rep*. 2020 Oct 8;10(1):16789. doi: 10.1038/s41598-020-74026-8. PMID: 33033332; PMCID: PMC7545187.
- Di Nisio A, De Rocco Ponce M, Giadone A, Rocca MS, Guidolin D, Foresta C. Perfluoroalkyl substances and bone health in young men: a pilot study. *Endocrine*. 2020 Mar;67(3):678-684. doi: 10.1007/s12020-019-02096-4. Epub 2019 Sep 29. PMID: 31565782.
- European Commission, Endocrine Disruptors, Which substances are of concern? https://ec.europa.eu/environment/chemicals/endocrine/strategy/substances_en.htm
- Foresta C, Tescari S, Di Nisio A. Impact of perfluorochemicals on human health and reproduction: a male's perspective. *J Endocrinol Invest*. 2018 Jun;41(6):639-645. doi: 10.1007/s40618-017-0790-z. Epub 2017 Nov 17. PMID: 29147953.
- Lau C. Perfluoroalkyl acids: recent research highlights. *Reprod Toxicol*. 2012 Jul;33(4):405-409. doi: 10.1016/j.reprotox.2012.03.002. Epub 2012 Mar 9. PMID: 22429996.
- Shi Z, Zhang H, Liu Y, Xu M, Dai J. Alterations in gene expression and testosterone synthesis in the testes of male rats exposed to perfluorodecanoic acid. *Toxicol Sci*. 2007; 98:206215
- Skakkebaek NE. Endocrine disrupters and testicular dysgenesis syndrome. *Horm Res*. 2002;57 Suppl 2:43. doi: 10.1159/000058100. PMID: 12065926.
- Vieira VM, Hoffman K, Shin HM, Weinberg JM, Webster TF, Fletcher T. Perfluorooctanoic acid exposure and cancer outcomes in a contaminated community: a geographic analysis. *Environ Health Perspect*. 2013 Mar;121(3):318-23. doi: 10.1289/ehp.1205829. Epub 2013 Jan 8. PMID: 23308854; PMCID: PMC3621179.
- Wan HT, Zhao YG, Wong MH, Lee KF, Yeung WS, Giesy JP, et al. Testicular signaling is the potential target of perfluorooctanesulfonate-mediated subfertility in male mice. *Biol Reprod*. 2011; 84:1016-1023

PFAS e salute in età evolutiva

Sergio Bernasconi

Prof. Ordinario di Pediatria Università di Parma

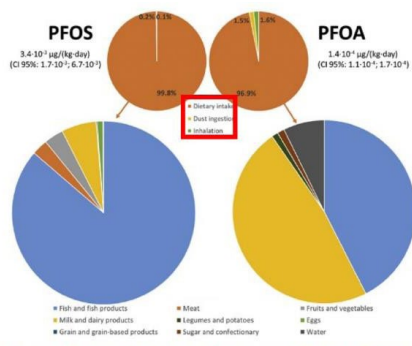


Fig. 2. Total PFOS and PFOA exposure: Main pathways (dietary intake, dust ingestion, and air inhalation) and contribution of each food category to the dietary intake.

La presenza di PFAS nei vari periodi dell'età evolutiva (dal cordone ombelicale alla prima infanzia fino alla pubertà e all'adolescenza) è stata documentata da studi epidemiologici condotti in Paesi europei ed extraeuropei. Negli USA quasi tutti i bambini e adolescenti studiati presentano quantità dosabili di PFAS nel sangue in concentrazione maggiore che nell'adulto, soprattutto nelle prime età della vita, perché molte di queste sostanze sono in grado di attraversare la placenta e accumularsi nel feto ed il neonato le può successivamente assorbire tramite il latte materno. Va inoltre ricordato che l'intake gior-

naliero è più elevato nei bambini poiché, in rapporto al peso corporeo, richiedono una maggiore quantità calorica rispetto all'adulto. Nei mesi successivi alla nascita un'importante fonte di contaminazione, oltre a quella alimentare (cibo e acqua), è rappresentata dalla polvere domestica e nelle età seguenti un ruolo significativo svolgono i contenitori di cibi confezionati.

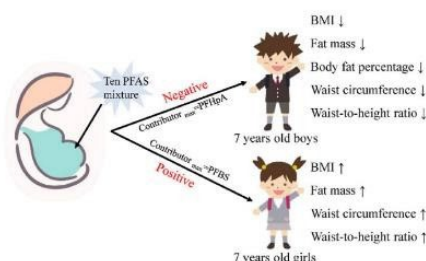
Partendo da queste evidenze, negli ultimi anni, numerosi studi sono stati indirizzati a valutare le possibili conseguenze sullo stato di salute della popolazione pediatrica. Un primo risultato condiviso è quello di una diminuita risposta alle

PFAS E OBESITA'

Prenatal exposure to per- and polyfluoroalkyl substances and childhood adiposity at 7 years of age

Shanyu Zhang¹, Xiaoning Lei^{2,3}, Yan Zhang⁴, Rong Shi⁵, Qianlong Zhang⁶, Yu Gao⁷, Tao Yuan⁸, Jiong Li^{1,3}, Ying Tian^{1,3,9}

Chemosphere 307 (2022) 136077



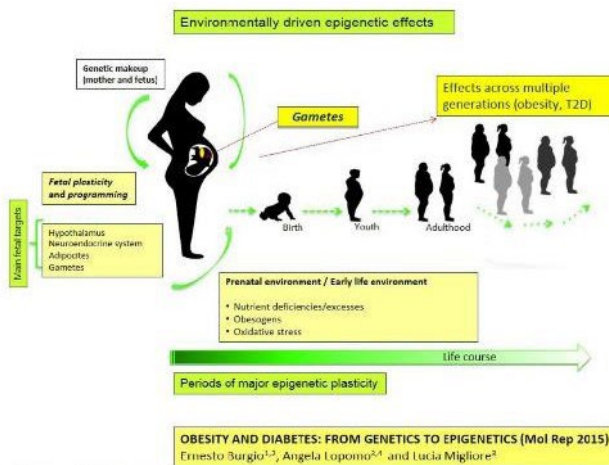


Figura 2. Fonte Burgio E., Lopomo A., Migliore L. Obesity and diabetes: from genetics to epigenetics. Mol Biol Rep. 2015 Apr;42(4):799-818. doi: 10.1007/s11033-014-3751-z. PMID: 25253098

vaccinazioni contro tetano, epatite B e difterite dovuta ad un meccanismo immuno-soppressivo che potrebbe, secondo alcune ricerche, aumentare la suscettibilità a malattie infettive.

Risultati di particolare interesse, anche se necessitano di ulteriori approfondimenti, provengono dagli studi sul periodo prenatale. Sta emergendo il ruolo che i PFAS possono esercitare sui meccanismi epigenetici, in modo particolare sulla metilazione del DNA che può persistere per molti anni dopo la nascita e rappresentare di conseguenza un meccanismo di rischio per lo sviluppo

di differenti condizioni patologiche. Inoltre, si stanno evidenziando possibili collegamenti tra PFAS neurosviluppo e modificazioni comportamentali collegate a deficit di attenzione e iperattività (ADHD) soprattutto nelle femmine.

In conclusione, anche se molti dati si devono considerare preliminari è importante che nelle fasce di età a maggior rischio (soprattutto il periodo fetale e quello dei primi anni di vita) vengano attivati tutti gli accorgimenti necessari per impedire o almeno limitare al massimo il possibile contatto con le varie fonti di inquinamento.



"Investire precocemente in salute: azioni e strategie nei primi mille giorni di vita"
 Documento di indirizzo per genitori, operatori sanitari e policy maker, per la protezione e promozione della salute dei bambini e delle generazioni future

Predisposto dal Tavolo tecnico in materia di tutela e promozione della salute nei primi 1000 giorni di vita: dal concepimento ai due anni di età, istituito presso la Direzione generale della prevenzione sanitaria con DD 26 luglio 2016 e prorogato con DD 20 luglio 2017

Fattore di rischio 3ST.10.2: ESPOSIZIONE A INTERFERENTI ENDOCRINI

ESITI/EFFETTI POSSIBILI	AZIONI/INTERVENTI PER MINIMIZZARE I FATTORI DI RISCHIO E PROMUOVERE LA SALUTE
<ul style="list-style-type: none"> - Alterata produzione di ormoni sessuali (estrogeni e testosterone) con alterazione del metabolismo dei grassi del fegato, con possibile predisposizione alla sindrome metabolica (diabete e obesità) da interferenti endocrini - Conseguenze per la salute e della fertilità da PFOS e PFOA (composti perfluorati) - Effetti genotossici e cancerogeni da IPA (Idrocarburi policiclici aromatici) - Parto pretermine - Basso peso alla nascita - Riduzione della circonferenza cranica - Alterazione dello sviluppo dell'apparato respiratorio - Dispinesia testicolare: ipospadia/criptorchidismo, ridotta qualità del seme nell'adulto, aumentato rischio di tumori testicolari - Alterazioni funzionali del genoma 	<p>Agenti inquinanti chimici, in particolare composti volatili organici - VOC, sostanze perfluoroalchiliche - PFAs, idrocarburi policiclici aromatici - IPA, Ftalati</p> <p>FUTURI GENITORI:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Conoscere il Decalogo per il cittadino "Conosci, riduci, previeni gli interferenti endocrini" del Ministero dell'Ambiente e ISS - Porre attenzione alla scelta e all'uso dei prodotti per la cura del corpo e per la pulizia della casa - Evitare l'uso di insetticidi - Usare correttamente i materiali a contatto con gli alimenti nelle fasi di produzione e preparazione - Ridurre l'esposizione a inquinanti chimici: composti volatili organici (VOC), IPA, Ftalati, specialmente nel primo trimestre di gravidanza, ma anche durante tutto il periodo gestazionale e il parto <p>OPERATORI COINVOLTI:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Promuovere il Decalogo per il cittadino "Conosci, riduci, previeni gli interferenti endocrini" del Ministero dell'Ambiente e ISS - Promuovere la consultazione dei siti informativi istituzionali - Informare sui rischi connessi all'esposizione a inquinanti chimici: VOC, IPA, Ftalati, durante tutto il periodo gestazionale e il parto - Informare sui rischi materni e feto-neonatali derivanti dall'esposizione agli interferenti endocrini - Informare sulle precauzioni da attuare nella quotidianità per limitare il contatto con le sostanze nocive, presenti anche in oggetti di uso quotidiano, per consentire di adottare scelte e comportamenti consapevoli per la riduzione dei rischi

INTERFERENTI ENDOCRINI

- GENITORI:**
- Consultare il Decalogo per il cittadino e per l'infanzia "Conosci, riduci, previeni gli interferenti endocrini" del Ministero dell'Ambiente e ISS
 - Consultare l'opuscolo "L'aria della nostra casa, come migliorarla?" (ISS) per informarsi sulle diverse sorgenti di inquinamento e sulle azioni utili a evitare l'esposizione
 - Evitare l'uso di insetticidi
 - Evitare materassi per lettini con rivestimento o telo impermeabile non conforme alle norme vigenti e comunque evitare rivestimenti per materassi in PVC morbido contenente DEHP
 - Utilizzare fodere in fibre non trattate per fascioli e/o passeggini rivestiti in PVC morbido contenente DEHP
 - In generale, evitare che i bambini entrino in contatto con la bocca con oggetti in PVC

Le sostanze perfluoroalchiliche e l'approccio dei Criteri Ambientali Minimi

Alessandra Mascioli

Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto Inquinamento Atmosferico presso il Ministero della Transizione Ecologica – mascioli.alessandra@mite.gov.it

Uno strumento di politica attiva con il quale intervenire per approcciare l'obiettivo della riduzione delle sostanze pericolose immesse in ambiente, tra le quali le sostanze perfluoroalchiliche, sono gli appalti pubblici verdi, vale a dire "l'approccio in base al quale le Amministrazioni Pubbliche integrano i criteri ambientali in tutte le fasi del processo di acquisto, incoraggiando la diffusione di tecnologie am-

I "Criteri Ambientali Minimi": le fonti normative

- ❖ COM (2003)302 "Politica integrata dei Prodotti – sviluppare il concetto di ciclo di vita ambientale" invita gli SM a dotarsi di piani d'azione per gli appalti pubblici verdi (Green Public Procurement)
- ❖ Legge finanziaria 2007 (L. 27 dicembre 2006 n. 296, art. 1, commi 1126, 1127, 1128)
- ❖ Decreto Ministro dell'Ambiente, di concerto con il Ministri dell'Economia e delle Finanze e dello Sviluppo Economico del 11 aprile 2008 di adozione del **'Piano per la sostenibilità ambientale dei consumi nel settore della Pubblica Amministrazione (PAN GPP)**, revisionato con D.M. 10 aprile 2013, in corso di revisione
- ❖ DM di adozione dei documenti "Criteri Ambientali Minimi"
- ❖ L. 221/2015, art. 18 "Applicazione di criteri ambientali minimi negli appalti pubblici per le forniture e negli affidamenti di servizi" (integrazione al codice appalti pubblici previgente)
- ❖ D.lgs. 50/2016, art. 34 "Criteri di sostenibilità energetica ed ambientale"

Il Piano di azione nazionale sugli appalti pubblici verdi

- ❖ Art. 1, commi 1126, 1127, 1128 della L. 27 dicembre 2006, n. 296 (Legge finanziaria 2007)
"È autorizzata la spesa di 50.000 euro per finanziare l'attuazione e il monitoraggio di un **«Piano d'azione per la sostenibilità ambientale dei consumi nel settore della pubblica amministrazione»**, predisposto dal Ministero dell'ambiente e della tutela del territorio e del mare, di concerto con i Ministri dell'economia e delle finanze e dello sviluppo economico, d'intesa con le regioni e le province autonome di Trento e di Bolzano, e sottoposto alla approvazione dalla CONSIP Spa.

Il Piano prevede l'adozione di misure volte all'integrazione delle esigenze di sostenibilità ambientale nelle procedure di acquisto di beni e servizi delle amministrazioni competenti, sulla base dei seguenti criteri:

- a) riduzione dell'uso delle risorse naturali;
 - b) sostituzione delle fonti energetiche non rinnovabili con fonti rinnovabili;
 - c) riduzione della produzione di rifiuti;
 - d) riduzione delle emissioni inquinanti;
 - e) riduzione dei rischi ambientali
- (ex c. 1126, art. 1, L. n. 296/2006)

Il Piano di azione nazionale sugli appalti pubblici verdi

- ❖ Decreto Ministro dell'Ambiente, di concerto con il Ministri dell'Economia e delle Finanze e dello Sviluppo Economico del 11 aprile 2008 di adozione del 'Piano per la sostenibilità ambientale dei consumi nel settore della Pubblica Amministrazione (PAN GPP)', revisionato con D.M. 10 aprile 2013;

Art. 2 "Criteri ambientali minimi": rappresentano le misure volte all'integrazione delle esigenze di sostenibilità ambientale nelle procedure d'acquisto

I "Criteri Ambientali Minimi": definizione

Tali criteri sono definiti "minimi" in quanto sono requisiti di base, superiori alle previsioni di legge, per **qualificare gli appalti come "preferibili dal punto di vista della sostenibilità ambientale" (verdi)**, in relazione all'offerta di mercato.

Altrimenti sono definiti minimi poiché non pregiudicano la facoltà delle stazioni appaltanti di introdurre requisiti ambientali più "sfidanti".

I CAM sono i "requisiti ambientali" definiti per le diverse fasi di definizione della procedura di gara (oggetto dell'appalto, specifiche tecniche, clausole contrattuali, criteri premiali, requisiti di selezione della capacità tecnico-professionale dei candidati)

Ogni criterio ha un mezzo per la dimostrazione della conformità (esempio: prove analitiche da parte di laboratori con gli accreditamenti pertinenti)

D. lgs. 50/2016, art. 34 "Criteri di sostenibilità energetica ed ambientale"

1. Le stazioni appaltanti contribuiscono al conseguimento degli obiettivi ambientali previsti dal Piano d'azione per la sostenibilità ambientale dei consumi nel settore della pubblica amministrazione **attraverso l'inserimento, nella documentazione progettuale e di gara, almeno delle specifiche tecniche e delle clausole contrattuali contenute nei criteri ambientali minimi** adottati con decreto del Ministro dell'ambiente e della tutela del territorio e del mare e conformemente, in riferimento all'acquisto di prodotti e servizi nei settori della ristorazione collettiva e fornitura di derrate alimentari, anche a quanto specificamente previsto all'articolo 144.

2. I criteri ambientali minimi definiti dal decreto di cui al comma 1, in particolare i **criteri premianti**, sono tenuti in considerazione anche ai fini della stesura dei documenti di gara per l'applicazione del criterio dell'offerta economicamente più vantaggiosa, ai sensi dell'articolo 95, comma 6. ... *omissis*...

3. L'obbligo di cui ai commi 1 e 2 si applica per gli affidamenti di qualunque importo, relativamente alle categorie di forniture e di affidamenti di servizi e lavori oggetto dei criteri ambientali minimi adottati nell'ambito del citato Piano d'azione.

I CAM, le prospettive ai sensi della legge delega

art. 1, comma 2, lett. f) della legge 21 giugno 2022, n. 78 recante "Delega al Governo in materia di contratti pubblici"

quale principio e criterio direttivo dell'emananda disciplina in materia di contratti pubblici stabilisce anche ... *omissis* ...la

"previsione di misure volte a garantire il rispetto dei criteri di responsabilità energetica e ambientale nell'affidamento degli appalti pubblici e dei contratti di concessione, in particolare attraverso la definizione di criteri ambientali minimi, da rispettare obbligatoriamente, differenziati per tipologie ed importi di appalto e valorizzati economicamente nelle procedure di affidamento Omissis". "

bientali e lo sviluppo di prodotti validi sotto il profilo ambientale, attraverso la ricerca e la scelta dei risultati e delle soluzioni che hanno il minore impatto possibile sull'ambiente lungo l'intero ciclo di vita".

In Italia gli appalti pubblici verdi sono obbligatori in tutte le categorie di appalto in cui sono adottati, con Decreto del Ministro della Transizione Ecologica, i Criteri Ambientali Minimi (CAM).

Le stazioni appaltanti, infatti, nei limiti e per gli effetti di quanto previsto nel vigente codice dei contratti pubblici, sono tenute ad introdurre i CAM nella documentazione progettuale e di gara per ciascuna categoria di prodotti, di servizi e di lavori di cui sono oggetto, al fine di conseguire gli obiettivi ambientali previsti nel Piano d'azione nazionale

I pericoli 'emergenti'

- ❖ L'Agenzia internazionale per la ricerca sul cancro: PFAS potenziali cancerogeni (Pfoa, Gruppo 2B) ed interferenti endocrini
- ❖ >5.000 molecole censite della famiglia dei perfluoroalchilici (a catena lunga e catena corta)
- ❖ Contenuto di fluoro: indicatore della possibile presenza di PFAS
- ❖ Metodica analitica 'Emissioni di raggi gamma indotta da particelle' : determina la quantità totale di fluoro in un prodotto (indizio di indiretta presenza nel prodotto di sostanze fluorurate)
- ❖ Istituto Nazionale Fisica Nucleare: su 7 piatti, 2 bicchieri, 2 coperchi lunch box biodegradabili e compostabili. Piatti fino a 2.030 ppm; 1 bicchiere 470 ppm. Sostanze perfluoroalchiliche conferiscono proprietà impermeabilizzanti da oli e grassi, maggiore capacità di resistenza con i liquidi e pietanze umide e calde (proprietà proprie dei polimeri non biobased)
- ❖ Università di Notre Dame, istituto chimica e biochimica: su 19 piatti compostabili media di 1670 ppm di fluoro, eq. circa a 2000 ppm di PFAS totali

* Rivista divulgativa "Il Salvagente", ed. giugno 2021

I pericoli 'emergenti'

- ❖ Biodegradable Packaging Institute (BPI) - USA, uno dei principali enti certificatori che valuta le dichiarazioni di compostabilità dei produttori, nello standard per la certificazione di compostabilità ha inserito il limite di 100 ppm di fuoro totale per la certificazione di "compostabile"
- ❖ Danimarca ne ha proibito l'uso in imballaggi e nei materiali a contatto con gli alimenti in carta e cartone
- ❖ Italia: Criteri ambientali minimi ?
- ❖ È necessario sviluppare test di cessione dei Pfas o anche del fluoro in funzione del tipo di alimento, del tempo di contatto, dell'acidità o di altri parametri
- ❖ USA: "PFAS Strategic Roadmap" ottobre 2021. L'EPA proporrà un "PFAS National Drinking Water Regulation" entro l'autunno 2022;
- ❖ Direttiva 2020/2184/CE concernente la qualità delle acque destinate al consumo umano

PFAS Totale	0,50	µg/l	Per «PFAS – totale» si intende la totalità delle sostanze per- e polifluoro alchiliche.
Somma di PFAS	0,10	µg/l	Per «somma di PFAS» si intende la somma di tutte le sostanze per- e polifluoro alchiliche ritenute preoccupanti per quanto riguarda le acque destinate al consumo umano di cui all'allegato III, parte B, punto 1.

per la sostenibilità ambientale dei consumi nel settore della pubblica amministrazione.

L'intervento proposto è mirato a fornire un quadro di riferimento generale, anche di tipo tecnico- giuridico, in materia di Criteri Ambientali Minimi, ponendo in evidenza in quali categorie di appalto sono già presenti restrizioni sulle sostanze perfluoroalchiliche,

la modalità della verifica della conformità dei prodotti ai requisiti richiesti, su quali ulteriori categorie di appalti si intende approcciare – ed in che modo –il tema legato alla presenza di tali sostanze negli additivi utilizzati in determinati materiali ed oggetti a contatto con gli alimenti e il relativo rischio di migrazione.

Criteri ambientali minimi - servizi di distribuzione automatica degli alimenti (non adottato)

► Clausole contrattuali

4.2.1 Tipologie e caratteristiche ambientali dei prodotti presenti all'interno dei distributori per alimenti

Imballaggi primari dei prodotti alimentari

Gli imballaggi sono progettati per ridurre l'ingombro dei prodotti ed il consumo di materia, riportano in etichetta le indicazioni sul corretto conferimento in funzione del materiale di cui sono costituiti, sono conformi alla normativa sui materiali e gli oggetti a contatto con gli alimenti e non contengono interferenti endocrini o altre sostanze con le classificazioni o con gli effetti indicati nelle lett. a), b), c), d), e), oltre che nella lett. f), dell'art. 57 del Regolamento (CE) n. 1907/2006.

Verifica: Il rispetto del requisito è verificato *in situ* e su base documentale.... *Omissis*... Il direttore dell'esecuzione del contratto può richiedere documentazione supplementare per la verifica della conformità sul criterio degli imballaggi, come ad esempio la certificazione "compostabile CIC" per attestare la rispondenza degli imballaggi alla norma tecnica UNI EN 13432. Il direttore dell'esecuzione del contratto si riserva di far sottoporre a prove analitiche da parte di laboratori accreditati o di enti di ricerca gli imballaggi e gli altri oggetti a contatto con gli alimenti messi a disposizione dal gestore, al fine di verificare la presenza di talune sostanze pericolose oppure, ad esempio, al fine di valutare l'eventuale livello di migrazione delle sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) o di altre sostanze nocive negli alimenti in essi contenuti. Qualora dovessero emergere criticità, l'esecutore del servizio si attiva lungo le proprie catene di fornitura per trovare soluzioni alternative.

PFAS, lo stato regolatorio nell'Unione Europea

Leonello Attias, Tiziana Catone, Ida Marcello

Le sostanze poli- e per-fluoroalchiliche (PFAS) sono un gruppo di migliaia di sostanze chimiche sintetiche, il cui uso è ampiamente diffuso in molti settori. Queste sostanze destano preoccupazione sia dal punto di vista sanitario sia ambientale in considerazione delle loro caratteristiche intrinseche, *i.e.*, mobilità ed elevata persistenza nell'ambiente, capacità di bioaccumulo e tossicità che possono tuttavia variare significativamente a seconda del tipo di composto.

A livello internazionale, l'Organizzazione per la Cooperazione e lo Sviluppo Economico (OCSE; *Organization for Economic Co-operation and Development*, OECD), per facilitare lo scambio di informazioni relative alla loro produzione, uso, emissioni e possibili sostituti ha realizzato un portale che attualmente identifica 4730 PFAS (<https://www.oecd.org/chemicalsafety/portal-perfluorinated-chemicals/>).

In Europa, numerosi PFAS sono soggetti a restrizioni ai sensi del Regolamento (CE) n. 1907/2006 (REACH) e di altre disposizioni settoriali specifiche (ad esempio nel settore alimentare e in quello ambientale) e sono in corso

numerose divieti di produzione e/o restrizioni di PFAS.

Inoltre, la Convenzione di Stoccolma sugli inquinanti organici persistenti (*Persistent Organic Pollutant-POP*), adottata nel maggio del 2001 nell'ambito del Programma delle Nazioni Unite per l'ambiente (UNEP) di cui l'UE e i suoi Stati membri sono parte, prevede numerose azioni le cui disposizioni sono state recepite nella legislazione dell'UE dal Regolamento (CE) n. 850/2004 (Regolamento POP), allo scopo di ridurre al minimo le emissioni globali di PFAS nell'ambiente.

Alcuni PFAS (ad es. PFOS e PFOA) sono già banditi o sottoposti a drastiche restrizioni d'uso ma, a causa della loro persistenza, risultano presenti come contaminanti ambientali. Recentemente, la produzione a livello globale ha visto un incremento della sostituzione dei PFAS a catena lunga con quelli a catena più corta o con sostanze non fluorurate. Infatti, gli effetti indesiderati dei PFAS a catena lunga sulla salute umana e sull'ambiente sono stati valutati per primi e riconosciuti preoccupanti per la salute e l'ambiente. La sostituzione con i PFAS a catena corta è avvenuta

Regolamento 1272/2008 (CLP)		
PFOS acido perfluorottano sulfonico (PFOS) [1] perfluorotano sulfonato di sodio [2] perfluorotano sulfonato di ammonio [3] perfluorotano sulfonato di etile [4]	607-624-00-4	Class. 2 Repr. 1B POP 2019/2023 allegato 1 parte A List. 1 Acute Tox. 4 4+ Acute Tox. 4 * STOT RE 1 Aquatic Chronic 2
PFCA acido perfluorottanoico (PFOTA) Qualsiasi sostanza composta (compresi i suoi sali e i polimeri) avente, come uno degli elementi costitutivi, un gruppo perfluoropropil lineare o ramificato con la formula CF ₃ (C ₂ F ₄) _n dove n è uguale a un altro atomo di carbonio. Qualsiasi sostanza composta (compresi i suoi sali e i polimeri) avente, come uno degli elementi costitutivi, un gruppo perfluorometil lineare o ramificato con la formula CF ₂ -(C ₂ F ₄) _n dove n è uguale a un altro atomo di carbonio. Acido perfluorottanoico (PFOTA) + i suoi sali (ad es. sodio) (PFOSA) + ammonio (PFOS)	607-704-00-2	Class. 2 Repr. 1B Candidate List 2019/2023 art. 5(9) - PBT List. 1 Acute Tox. 4 4 Acute Tox. 4 STOT RE 1 (Bov) REACH Allegato XVII : 30 STOT RE 1 (Bov) REACH Allegato XVII : 48 Acido perfluorottanoico (PFOTA) e suoi sali
Acido perfluorotetanoico (PFTEA) + i suoi sali (ad es. sodio) (PFTEA) + ammonio (PFTEA)	607-728-00-4	Class. 2 Repr. 1B Perfluorotetran-2-olo acid and its sodium and ammonium salts List. 1 Acute Tox. 4 4 Acute Tox. 4 STOT RE 1 (Bov) STOT RE 1 (Bov) Eye Dam. 1 Eye Dam. 1 Eye Dam. 1
perfluoroalchilcarbossilato di ammonio (APFO)	607-703-00-2	Class. 2 Repr. 1B Candidate List 2019/2023 Art. 5(9) - Repr. Art. 5(9) PBT List. 1 Acute Tox. 4 4 Acute Tox. 4 STOT RE 1 (Bov) STOT RE 1 (Bov) Eye Dam. 1 Eye Dam. 1
Acido nonafluorododecanoico (NFDA) [1] nonafluorododecanoato di ammonio [2] nonafluorododecanoato di sodio [3] Perfluorododecanoico acido (PFDA)	607-720-00-4	Class. 2 Repr. 1B Linear and branched perfluorocarboxylic acids of the formula C ₉ F ₁₇ -1-C ₁₀ -OOH where n = 1-8, 9, 10, 11, 12, or 13 (9-13 PFCA) REACH Allegato XVII : 64 List. 1 STOT RE 1 (Bov) STOT RE 1 (Bov) Eye Dam. 1 Eye Dam. 1
1,3,6,8,11,14,17,20,23,26,29-tetrafluorooctano-1-ol (1,3,6,8,11,14,17,20,23,26,29-TFPO)	MAC Decision 2012/2000 1 (Bov) MAC Decision 2019/2023 1 (Bov)	Repr. 1B 2017 RE Perfluorotetran-2-olo acid and its salts No. 4, No. 8 List. 1 STOT RE 2 (Bov), Repr. 1 Aquatic Chronic 1

Le sostanze per le quali non è disponibile una classificazione armonizzata, sono auto-classificate in ottemperanza al CLP (art.4), dai responsabili della immissione in commercio.

Le azioni europee sui PFAS

- **Giugno 2019** – il Consiglio d'Europa ha chiesto alla Commissione Europea di sviluppare un piano d'azione per eliminare tutti gli usi non essenziali dei PFAS, in particolare quelli a catena lunga.
- **Dicembre 2019** – durante l'ultimo Consiglio europeo del 2019 l'Olanda ha manifestato l'intenzione di preparare un Dossier di Restrizione sui PFAS ad eccezione di quelli utilizzati in usi essenziali.
- **Luglio 2020** – il Parlamento europeo emana la risoluzione sulla Strategia Chimica (Chemical Strategy) nella quale è richiesto un intervento per assicurare una eliminazione graduale di tutti gli usi non essenziali dei PFAS e di accelerare lo sviluppo di alternative sicure e non persistenti per tutti gli usi dei PFAS.

Strategia dell'UE per il suolo «Suoli sani a vantaggio delle persone, degli alimenti, della natura e del clima»

Questo documento strategico elenca le decisioni prese dalla Commissione europea che vieterà, ai sensi del regolamento REACH, tutti gli usi non essenziali delle sostanze per e polifluoroalchiliche, evitandone l'emissione nell'ambiente e nel suolo, e svilupperà un quadro strategico per la bioplastica e la plastica "biodegradabile" o "compostabile" entro il 2022.

Nella strategia per il suolo viene preannunciata la Soil Health Law in quanto, allo stato attuale, non si ha una direttiva né un regolamento per il suolo ma nella strategia ne è stata discussa la necessità in quanto i siti contaminati sono molti e di nuovi ne vengono trovati ogni anno.

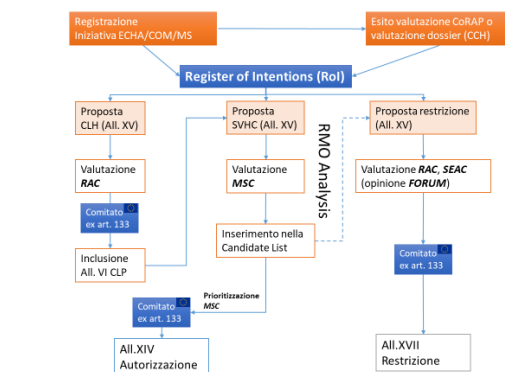
Lo sviluppo della Soil Health Law prevede disposizioni giuridicamente vincolanti per quanto riguarda

- l'identificazione dei siti contaminati;
- la presenza di un inventario e di un registro dei siti contaminati
- la bonifica dei siti che rappresentano un rischio significativo per la salute umana e l'ambiente entro il 2050

https://environment.ec.europa.eu/publications/soil-strategy-2030_en
<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/IT/TXT/PDF/?uri=CELEX-52021DC0699&from=EN>
<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=celextxt:52021S0322>

nuta in virtù del fatto che questi sono meno bio-accumulabili e tossici di quelli con catena C₈, ma comunque mobili (caratteristica legata ad elevata solubilità in acqua e bassi valori di pKa) e persistenti nell'ambiente. Considerando inoltre, per alcuni composti, la difficoltà nella rimozione dalle acque contaminate, appare importante intervenire a livello europeo limitandone comunque la produzione e l'immissione sul mercato.

Per questo motivo nuove proposte di restrizione sono state presentate, in particolare cinque Stati Membri (Paesi Bassi, Germania, Norvegia,



Danimarca e Svezia stanno lavorando a una proposta di restrizione destinata a coprire un'ampia gamma di usi dei PFAS e che verrà presumibilmente presentata all'ECHA nel gennaio 2023. Anche ECHA ha presentato una proposta finalizzata a bandire l'immissione sul mercato, l'uso e l'esportazione di tutti i PFAS nelle schiume antincendio sottolineando in particolare l'impossibilità di controllare in modo adeguato gli effetti generati dall'uso di PFAS nelle schiume. La decisione finale è prevista per gennaio 2023.

Restrizione PFAS REACH e PFAS

I Paesi Bassi, la Germania, la Norvegia, la Danimarca e la Svezia stanno preparando una proposta di restrizione per coprire un'ampia gamma di usi dei PFAS, a sostegno delle dichiarazioni rese al Consiglio Ambiente nel dicembre 2019. Si prevede che presenteranno la proposta all'ECHA nel gennaio 2023.

Una restrizione così ampia ai sensi di REACH che copra tutti i PFAS come gruppo è considerata sarebbe l'opzione preferita, al fine di limitare il maggior numero possibile di usi (non essenziali). Ciò avrebbe il maggiore impatto sulla riduzione al minimo dell'esposizione umana e ambientale ai PFAS ed includerebbe anche PFAS e usi attualmente sconosciuti, impedendo la **depravolevole sostituzione** di PFAS ristretti con altri PFAS.



Regolamento sui contaminanti alimentari

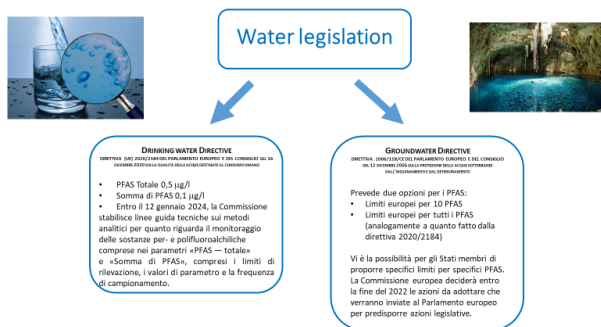
L'ECHA ha stabilito una nuova soglia di sicurezza per le principali sostanze perfluoroalchiliche, o PFAS, che si accumulano nell'organismo umano. La soglia, una dose settimanale tollerabile di gruppo (DST) di 4,4 nanogrammi per chilogrammo di peso corporeo alla settimana, viene specificata in un *parere scientifico* sui rischi per la salute umana derivanti dalla presenza di queste sostanze negli alimenti.

I quattro PFAS su cui si è incentrata la valutazione dell'ECHA sono l'acido perfluorottanoico (PFOA), l'acido perfluorottansolfonico (PFOS), l'acido perfluorononanoico (PFNA) e l'acido perfluoroesano sulfonico (PFHxS).

Dalla valutazione condotta dall'ECHA è emerso che parte della popolazione europea supera da DST.

La direzione generale della Commissione Salute e Sicurezza (DG SANTE) della Commissione Europea (responsabile della politica dell'UE per la sicurezza alimentare e la salute) si avvarrà della consulenza scientifica dell'ECHA nell'assumere decisioni circa le modalità più opportune per tutelare i consumatori dall'esposizione ai PFAS tramite l'alimentazione. Una decisione da parte della Commissione europea è attesa entro la fine del 2022.

<https://www.efsa.europa.eu/it/news/efsa-food-pfas-assesses-risks-and-sets-tolerable-intake>



Convenzione di Stoccolma sugli inquinanti organici persistenti (POPs)

La Convenzione di Stoccolma sugli inquinanti organici persistenti (Persistent Organic Pollutants - POPs) è stata adottata nel maggio 2001 al termine di tre anni di negoziati svolti nell'ambito del Programma delle Nazioni Unite per l'ambiente (UNEP). L'Unione europea e i suoi Stati membri sono parti della Convenzione le cui disposizioni sono state recepite nella legislazione dell'Unione europea dal regolamento (CE) n. 850/2004 del Parlamento europeo e del Consiglio, del 29 aprile 2004 ("regolamento POP"), relativo agli inquinanti organici persistenti e che modifica la direttiva 79/117/CEE.

L'obiettivo generale della Convenzione di Stoccolma è proteggere la salute umana e l'ambiente dagli inquinanti organici persistenti (POP). La Convenzione fa esplicitamente riferimento all'approccio di precauzione illustrato al principio 15 della dichiarazione di Rio sull'ambiente e lo sviluppo del 1992. Questo principio è reso operativo nell'articolo 8 che stabilisce le regole relative all'inclusione di sostanze chimiche supplementari negli allegati della Convenzione.

L'Italia, che l'ha firmata il 23 maggio 2001, l'ha ratificata con la Legge n. 93 del 12 luglio 2022, e messa in forza il 19 luglio 2022 (il giorno successivo alla pubblicazione in Gazzetta Ufficiale <https://www.gazzettaufficiale.it/eli/gu/2022/07/18/16656/gpd/>)

Contaminazione della catena alimentare da sostanze perfluoroalchiliche.

Profili giuridici penali, amministrativi e costituzionali

Matteo Ceruti

avvocato, legale di parte civile nel processo avanti la Corte d'Assise di Vicenza matteo.ceruti@rovigoavvocati.it

Vedere articolo nella rivista, sezione: legislatura ambientale ed alimentare

Traendo spunto dalla nota vicenda, scoperta nell'estate del 2013, relativa alla massiccia presenza di PFAS nelle acque sotterranee, superficiali e potabili, dei territori di diversi Comuni della provincia di Vicenza, Verona e Padova, e dell'accertata contaminazione di prodotti alimentari vegetali ed animali provenienti dalla cosiddetta "area rossa", sono stati dunque esaminati alcuni aspetti di ordine penalistico, connessi in particolare al delitto dell'art. 439 del Codice penale che punisce l'avvelenamento di acque e di sostanze alimentari.

Vengono affrontati taluni profili di ordine giuridico - amministrativo connessi alla prevenzione ed alla gestione del rischio da contaminazione da PFAS dei prodotti alimentari, vegetali ed animali, inerenti in particolare alle tematiche dei controlli e sorveglianza, nonché dell'adozione delle misure di prevenzione e precauzione.

Altro tema di valore è quello della disciplina della trasparenza amministrativa e dell'accesso alle informazioni ambientali di cui al decreto legislativo n. 195/2005 applicata alla materia della contaminazione della catena alimentare.

Il tutto tenendo conto della necessaria interpretazione della normativa vigente in senso conforme agli artt. 9 e 41 della Costituzione, recentemente riformati ad opera della legge costituzionale n. 1/2022.



MONITORAGGIO DEGLI ALIMENTI E ACCESSO ALL'INFORMAZIONE AMBIENTALE

Per quattro anni la popolazione che vive nella zone del Veneto contaminate dalle sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) ha inutilmente chiesto alla Regione del Veneto di conoscere in dettaglio gli esiti del monitoraggio degli alimenti eseguiti dalle autorità.

L'associazione Greenpeace ed alcune persone aderenti al Comitato Mamme No Pfas, dopo aver inutilmente ottenuto ragione dal difensore civico, di fronte alla conferma del rifiuto a consegnare gli esiti completi del monitoraggio degli alimenti (anche in termini di geolocalizzazione delle matrici campionate) e notizie sulle azioni precauzionali intraprese, si sono rivolti al Tribunale amministrativo regionale del Veneto, che con sentenza della sezione II in data 08.04.2021 n.464 ha riconosciuto il diritto di accesso ai dati del monitoraggio .

I PROFILI PENALI. IL DELITTO DI AVVELENAMENTO DI ACQUE O SOSTANZE ALIMENTARI

La contestazione più significativa per il tema del convegno, ed anche la più rilevante per il processo in ragione dell'importante pena edittale prevista, è quello di avvelenamento di acque e di sostanze alimentari punito dall'art. 439 del Codice penale.

Art. 439 - Avvelenamento di acque o di sostanze alimentari.

[I]. Chiunque avvelena acque o sostanze destinate all'alimentazione, prima che siano attinte o distribuite per il consumo, è punito con la reclusione non inferiore a quindici anni.

[II]. Se dal fatto deriva la morte di alcuno, si applica l'ergastolo ; e, nel caso di morte di più persone, si applica la pena [di morte] (abrogato).

LA CONTAMINAZIONE DA PFAS NEL VENETO

La vicenda che ha fatto esplodere l'interesse nel nostro Paese per le sostanze perfluoroalchiliche : la scoperta nell'estate del 2013, a seguito di ricerche sperimentali su potenziali inquinanti "emergenti" effettuate da CNR-IRSA su incarico del Ministero dell'Ambiente , della massiccia presenza di PFAS nelle acque sotterranee e superficiali in Comune di Trissino, con contaminazione delle acque potabili, nei territori di una trentina di Comuni delle province di Vicenza, Verona e Padova.

Una contaminazione vastissima sia dal punto vista ambientale , che antropico. Infatti siamo in presenza della compromissione della seconda più grande falda idrica d'Europa, con un' area interessata dall'inquinamento da sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) pari a circa 180 km² che coinvolge una popolazione stimata di 350 mila abitanti.

LE NOVITA' COSTITUZIONALI

Si deve, infine, tener conto della necessaria interpretazione della normativa vigente in senso conforme agli artt. 9 e 41 della Costituzione italiana, recentemente riformati ad opera della legge costituzionale n. 1 dell'11 febbraio 2022.

Art. 9

[I] La Repubblica promuove lo sviluppo della cultura e la ricerca scientifica e tecnica.

[II] Tutela il paesaggio e il patrimonio storico e artistico della Nazione.

[III] Tutela l'ambiente, la biodiversità e gli ecosistemi, anche nell'interesse delle future generazioni. La legge dello Stato disciplina i modi e le forme di tutela degli animali .

Art. 41

[I] L'iniziativa economica privata è libera.

[II] Non può svolgersi in contrasto con l'utilità sociale o in modo da recare danno alla salute, all'ambiente , alla sicurezza, alla libertà, alla dignità umana.

[III] La legge determina i programmi e i controlli opportuni perché l'attività economica pubblica e privata possa essere indirizzata e coordinata a fini sociali e ambientali .

IL PROCESSO PENALE IN CORSO

Il processo, pendente avanti alla Corte d'Assise presso il Tribunale di Vicenza, iniziato l'1 luglio 2021, con udienze a cadenza quasi settimanale, salvo i rinvii dovuti alla pandemia ; ad oggi stiamo proseguendo con l'esame dei testimoni del P.M.

Il processo vede imputate 15 persone, amministratori e dirigenti di Miteni s.p.a. e delle società controllanti la stessa società dal 2002 al 2013 (ossia Mitsubishi Corporation e ICI-International Chemical Investors), per il reato di avvelenamento delle acque destinate all'alimentazione di cui all'art. 439 c.p. e di disastro cosiddetto innominato di cui all'art. 434 c.p.

Ulteriori imputazioni riguardano i reati di smaltimento abusivo di rifiuti (art. 256, comma 2 d.lgs. 152/2006) e di inquinamento ambientale (art. 452-bis c.p.) per aver smaltito abusivamente ed inquinato in modo significativo e misurabile le acque sotterranee con PFAS di nuova generazione (GENX e C6O4), oltre che il reato di bancarotta (art. 223, comma 2 legge fallimentare) in sostanza connessa al mancato accantonamento di risorse finanziarie destinate alla bonifica, dal 2015 al fallimento dell'azienda avvenuto a novembre 2018.

GLI ASPETTI AMMINISTRATIVI: MONITORAGGI E INDAGINE EPIDEMIOLOGICA

A seguito della scoperta della contaminazione idro-potabile da sostanze perfluoroalchiliche (PFAS), avvenuta nella primavera del 2013, la Regione del Veneto ha intrapreso una serie di interventi volti a tutelare la salute della popolazione esposta. In particolare, si è provveduto al controllo sanitario delle persone interessate dalla contaminazione, alla predisposizione di misure di abbattimento della concentrazione di tali sostanze nell'acqua potabile, nonché all'elaborazione di piani di campionamento e studi di monitoraggio. Tuttavia non è stata condotta l'indagine epidemiologica pur prevista e deliberata con DGR Veneto n. 661 del 17 maggio 2016.

In riferimento alle filiere agroalimentari, negli anni 2016-2017, la Regione Veneto ha promosso un monitoraggio della contaminazione alimentare da PFAS condotto con l'Istituto superiore di sanità (ISS), l'Istituto zooprofilattico sperimentale delle Venezie e l'Agenzia per la prevenzione e protezione ambientale del Veneto (Arpav), nella zona a maggiore impatto: 'zona rossa'. L'ISS ha poi trasmesso nel 2019 alla Regione Veneto una relazione sul monitoraggio svolto.

PFAS nei MOCA: approccio analitico dal contatto alimentare al fine vita

Francesca Faraon

Mérieux NutriSciences Italia, Via Fratta 25, 31023 Resana (TV) Italia TELEFONO +39 0423 7177

Presenting author: francesca.faraon@mxns.com

Introduzione

I PFAS sono riconosciuti come contaminanti ubiquitari, per questo, ai fini della tutela della salute umana, è importante monitorarne la presenza in diversi comparti: alimenti, packaging, matrici ambientali. La contaminazione è storicamente legata all'acqua, ma un approfondimento sul packaging è doveroso in quanto i PFAS vengono intenzionalmente aggiunti per le loro proprietà "utili" (sono idrorepellenti e antigrasso) anche nei materiali a contatto con gli alimenti, da cui possono migrare nel cibo.

Inquadramento legislativo

La problematica è affrontata in maniera non armonizzata in Europa e nel Mondo.

Negli Stati Uniti, dove la contaminazione ha avuto risvolti problematici simili a quelli che si sono vissuti in Veneto e in Italia, l'approccio verso la matrice acqua è quello più completo: EPA ha in programma una Roadmap strategica iniziata già negli anni passati, che si prolungherà nel 2021-2024 ed ha indicato degli "health advisory levels" come limiti di riferimento per la presenza di PFAS nelle acque. Per quanto riguarda i consumer goods e il packaging, nei diversi Stati ci sono leggi specifiche o disegni di legge che bandiscono l'utilizzo di PFAS intenzionalmente aggiunti.

In Cina esistono metodi ufficiali per l'analisi di PFOS e PFOA nei materiali a contatto con gli alimenti, che verranno probabilmente presto implementati con l'aggiunta di altre molecole, ma non esistono leggi specifiche.

In Australia una recente analisi epidemiologica ha alzato l'attenzione dell'opinione pubblica su questi argomenti, ma non ci sono regolamentazioni specifiche riguardo l'uso di PFAS.

L'Europa ha introdotto i PFAS tra i Persistent Organic Pollutants e ristretto l'utilizzo e la commercializzazione di alcune molecole, ma presenta una situazione variegata a seconda della matrice considerata.

Nel caso dell'acqua ad uso umano la Direttiva europea 2020/2184 [1] affronta la questione dei contaminanti emergenti, sostanze scarsamente o per nulla normate in maniera armonizzata in Europa, ma che pongono serie preoccupazioni in termini di sicurezza a causa della loro presenza ubiquitaria e degli studi che ne confermano la pericolosità per la salute. Riguardo i PFAS, propone come limite la somma di PFAS $< 0,50 \mu\text{g}/\text{l}$. La Commissione stessa si dà il termine del 12 gennaio 2024 per stabilire le linee guida tecniche sui metodi analitici per quanto riguarda il monitoraggio delle sostanze per- e polifluoro alchiliche comprese nei parametri «PFAS – totale» e «somma di PFAS», compresi i limiti di rilevazione, i valori di parametro e la frequenza di campionamento.

Riguardo gli alimenti, quest'anno è uscita una raccomandazione di monitoraggio UE 2022/1431 e una bozza di Regolamento che prevede limiti di 0,1 µg/kg per specifici PFAS in alcuni tipi di alimenti, oltre a linee guida per la determinazione analitica con LOQ di 0,001 µg/kg. Ci si aspetta quindi che anche nel mondo "food", a breve, il monitoraggio della presenza di PFAS diventi più routinario.

Per quanto riguarda il packaging, non esistono limitazioni specifiche armonizzate in Europa (ad esclusione delle limitazioni sugli articoli derivanti dal Regolamento REACH), ma singole azioni degli Stati: nel 2020 la Danimarca è il primo paese EU a bandire i composti organici fluorurati in carta e cartone a contatto alimentare (reference limit 20 µg/g di carta) [3] e quest'anno l'Olanda bandisce i 4 PFAS oggetto della recente opinione EFSA in carta a contatto alimentare [4].

In Europa i PFAS sono presi in considerazione anche dalla Strategia Chimica per la Sostenibilità [5], una costola del Green Deal Europeo, uscita dopo la "Farm to Fork", che dedica un intero articolo a questi contaminanti, auspicando l'impegno della Commissione per bandire i PFAS per gli usi non essenziali, avere un approccio di gruppo e trovare a livello europeo soluzioni per la bonifica e sostituti più sicuri.

Focus sui materiali a contatto con gli alimenti

Al di là di specifiche leggi sui PFAS, il mondo dei MOCA è regolamentato in maniera generale dal Reg. Quadro 1935/2004. Esso, nel cruciale art. 3 recita:

I materiali e gli oggetti, compresi i materiali e gli oggetti attivi e intelligenti, devono essere prodotti conformemente alle buone pratiche di fabbricazione affinché, in condizioni d'impiego normali o prevedibili, essi non trasferiscano ai prodotti alimentari componenti in quantità tale da:

- costituire un pericolo per la salute umana;
- comportare una modifica inaccettabile della composizione dei prodotti alimentari;
- comportare un deterioramento delle loro caratteristiche organolettiche.

È nel punto a. che si cela un riferimento alla necessità di monitorare la presenza di sostanze pericolose, come sono del resto riconosciuti i PFAS. Questo regolamento vale per tutti i materiali a contatto con gli alimenti e per tutta Europa.

I PFAS nei MOCA infatti sono presenti, e possono esserlo in due modi:

- intenzionalmente aggiunti (IAS): perché vengono appositamente utilizzati per le loro proprietà antiaderenti e idrorepellenti
- non intenzionalmente aggiunti (NIAS): per-

Strategia chimica per la sostenibilità



GREEN DEAL

Chemicals Strategy for Sustainability
Towards a Toxic-Free Environment



Impegno della Commissione per:

- Bandire i PFAS nelle schiume antincendio e in altri usi, consentendoli solo dove sono essenziali
- Avere un **approccio di gruppo** verso i PFAS e regolamentarli con una opportuna legislazione in tutte le matrici (inclusi i beni di consumo)
- Avere un **approccio globale** alla questione
- Trovare a livello europeo **soluzioni per la bonifica e sostituti** più sicuri

ché possono trovarsi nei materiali a causa di contaminazioni non intenzionali, come nell'acqua utilizzata in produzione, per contaminazione ambientale, per contaminazione delle materie prime.

La preoccupazione si presenta anche nel caso di packaging considerati "sostenibili", e questo ci porta a monitorare che la scelta di sostenibilità sia sempre accoppiata a quella della sicurezza. I PFAS potrebbero infatti essere intenzionalmente aggiunti nella carta (oggi spesso sostituito della plastica nei MOCA monouso), oppure essere presenti non intenzionalmente aggiunti nei materiali riciclati (difficile individuare eventuali contaminazioni dell'originario materiale post-consumo o durante i processi di riciclo), o nella biomassa naturale utilizzata per i prodotti bio-based. La presenza di PFAS sia come IAS che come NIAS ci fa riflettere sia per una possibile contaminazione cumulativa non prevedibile, sia per una eventuale contaminazione a seconda del destino di fine vita (es. contaminazione di prodotti riciclati, contaminazione di compost e quindi di colture agricole).

Del resto è provato che la migrazione dei PFAS dai MOCA agli alimenti è possibile e reale, e viene anzi accelerata da alcune condizioni: riscaldamento, assenza di barriera funzionale nel packaging, cibi ricchi di proteine, cibi acidi, ecc.)

Il mondo del packaging "sostenibile" anche in mancanza di leggi ha tentato di regolamentarsi:

- la norma 13432:2000 prevede come pass-level per la compostabilità industriale degli imballaggi la presenza di F<100 mg/Kg;
- A partire da ottobre 2021, i titolari della certificazione europea Seedling di European Bioplastics devono presentare un'autodichiarazione che confermi che nessun PFAS è stato aggiunto intenzionalmente al materiale o al prodotto certificato, né utilizzato in alcuna fase del processo produttivo;
- La recente legge Danese impone come limite 20 µg/g di F organico in carta e cartone, ritenendo che sotto tale limite la contaminazione possa considerarsi di tipo ambientale e nonintenzionale.

In effetti la comunità scientifica dei MOCA è piuttosto allineata sul fatto che vadano considerati come intenzionalmente aggiunte solo concentrazioni superiori a tale limite. È inoltre concorde che la tecnica analitica da utilizzare in un caso piuttosto che in un altro possa fare la differenza, in quanto non tutte le molecole con legami F-C sono da considerarsi PFAS.

L'approccio all'analisi

Il laboratorio è un osservatorio privilegiato, soprattutto quando può valutare la presenza di

PFAS nei MOCA: sia intenzionalmente aggiunti che non



Analisi sul packaging monouso

- US Consumer Report, Marzo 2022
- Studio su contenitori take-away
- 118 packaging differenti da 24 aziende
- **Fluoruro organico presente** (TOF>100 mg/kg in 20% dei campioni)
- **PFAS esaminati con uno screening target di 30 molecole sono stati trovati in pochissimi campioni**

Bag for cookies	●
Wrapper for sandwich	●
Bag for cookies	●
Bag for chicken nuggets	●
Wrapper for Whopper	●
Fibre bowl/tray	●
Bag for pita chips	●
Wrapper for mini Pita	●
Wrapper Pita	●

● Under 20 mg/kg
 ● 20 mg/kg - 100 mg/kg
 ● Over 100 mg/kg



14

questi contaminanti nei campioni di acqua provenienti da diverse parti d'Italia e da molti diversificati clienti. Lo è ancora di più se, vista l'estrema ubiquitarità e mobilità chimica di questi contaminanti, è in grado di testare la loro presenza anche negli alimenti e nei materiali a contatto con gli alimenti.

Si è già accennato al fatto che attualmente non esiste una legislazione armonizzata che regoli la presenza nei PFAS nel packaging alimentare. Esistono invece due differenti regolamenti per gli alimenti e per le acque ad uso umano.

Nell'attuale draft sugli alimenti i limiti arrivano anche a 0,1 microgrammi/chilogrammo.

Come non pensare che in tutti i comparti (alimentare, acque, packaging) sarà indispensabile ragionare su limiti e molecole, visto che l'origine stessa dei PFAS non intenzionalmente aggiunti in un comparto potrebbe derivare da un altro? - negli alimenti e nel packaging dall'acqua, o, al contrario, negli alimenti dal packaging e dall'acqua, ecc.

L'analisi in mancanza di un metodo condiviso

Lo standard è un riferimento che consente di basarsi su elementi comuni, che rende comparabile l'analisi, che garantisce dei punti fermi. In mancanza di questo, ci possono essere svantaggi e vantaggi

PFAS negli alimenti: bozza di Regolamento

SANTE/11183/2018 - ultima bozza

- **DRAFT - Commission Regulation (EU) amending the Regulation (EC) 1881/2006** - riguardo i livelli massimi di sostanze perfluoroalchiliche in certi alimenti.



4 analiti da monitorare

La somma dei 4

DRAFT - Regulation (EC) 1881/06
 La determinazione di questi analiti in alcuni alimenti sarà obbligatoria

PFOS	Acido perfluorottansulfonico
PFOA	Acido perfluorottanoico
PFNA	Acido perfluorononaico
PFHxS	Acido perfluoroesansulfonico



10

legati alla scelta dei metodi, si devono fare magari, compromessi tra selettività e inclusività.

Per i PFAS, l'approccio con metodo LC-MS/MS, può essere un vantaggio in termini di sensibilità e selettività [6]: questa tecnica può aiutare a rilevare e quantificare con precisione i livelli di PFAS a bassa concentrazione. Ma quali molecole scegliere in un panorama di contaminazione così ampio? Le liste utilizzate e proposte dai vari laboratori possono tenere in considerazione le leggi regionali, piuttosto che le molecole che hanno destato maggiore preoccupazione a causa di inquinamenti sito-specifici.

Altre tecniche danno un'indicazione della quantità totale fluoruri organici, rischiando però delle sovrastime.

L'approccio del nostro laboratorio è quello di prendere in considerazione l'analisi del fluoro organico totale in caso si voglia ricercare PFAS intenzionalmente aggiunti: gli LOQ sono maggiori ma sufficienti per identificare questo tipo di contaminazione.

Nel caso si voglia verificare la presenza di PFAS non intenzionalmente aggiunti è necessario arrivare a LOQ più bassi, per questo si può optare per una analisi targeted con strumenti come LC-HRMS Orbitrap, su uno screening di molecole scelte sulla base della specifica situazione o del materiale. Nel caso, a seguito delle recenti (e in arrivo) disposizioni legislative alimentari, si riscontrasse la presenza di PFAS in un alimento, la scelta di effettuare l'analisi del packaging sulle stesse molecole target dell'alimento potrebbe aiutare a capire se la contaminazione deriva dal packaging.

Si tratta quindi di un compromesso tra specificità e sensibilità, ma in futuro molto probabilmente si andrà nella direzione di una analisi targeted ad alta sensibilità su un numero molto alto di molecole nello screening (studi EPA sono in corso proprio in questa direzione).

Conclusioni

I PFAS sono composti per i quali riscontriamo un problema di ubiquitarità e di "chemical mobili-

ty": la mobilità delle sostanze chimiche rilasciate nell'ambiente governa la loro biodisponibilità per gli organismi e la loro ripartizione tra i comparti ambientali e rappresenta quindi un legame diretto tra inquinamento ambientale ed ecotossicità. Ciò che preoccupa inoltre, è anche l'effetto cumulativo dell'impatto di queste sostanze, prima di tutto tra quelle intenzionalmente e non intenzionalmente aggiunte, non ultimo l'eventuale adsorbimento su altri contaminanti ambientali che possono fungere da carrier, come le microplastiche. [7]

Il laboratorio è un osservatorio privilegiato e un luogo di sperimentazione di metodi e può investire sulla migliore delle tecnologie esistenti per arrivare a limiti di concentrazioni molto basse.

Di fronte a contaminanti che pongono una sfida in termini di metodo di analisi, in cui l'Europa stessa nel legiferare si pone l'obiettivo futuro di condividere un metodo unitario idoneo (es. per il monitoraggio dei contaminanti ubiquitari in acqua), il laboratorio non può che cercare la strada che ritiene più affidabile e, appena individuato il metodo condiviso, orientarsi su quello, al fine di ottenere risultati rappresentativi e comparabili.

Bibliografia

- [1] Direttiva (UE) 2020/2184 del Parlamento europeo e del Consiglio del 16 dicembre 2020 concernente la qualità delle acque destinate al consumo umano
- [2] Commission Recommendation (EU) 2022/1431 of 24 August 2022 on the monitoring of per-fluoroalkyl substances in food
- [3] Denmark, Lovtidende A, Order No. 681 of May 25, 2020, Executive Order on Food Contact Materials and Penal Code for Violation of Related EU Acts
- [4] "Warenwetregeling verpakkingen en gebruiksartikelen" active from July 1st, 2022
- [5] COMMUNICATION FROM THE COMMISSION TO THE EUROPEAN PARLIAMENT, THE COUNCIL, THE EUROPEAN ECONOMIC AND SOCIAL COMMITTEE

AND THE COMMITTEE OF THE REGIONS Chemicals Strategy for Sustainability Towards a Toxic-Free Environment, 14/10/2020

- [6] Measuring total PFASs in water: The trade-off between selectivity and inclusivity, Carrie A. McDonough, Jennifer L. Guelfo, Christopher P. Higgins - Current Opinion in

Environmental Science & Health, Elsevier-February 2019

- [7] A review on per- and polyfluorinated alkyl substances (PFASs) in microplastic and food-contact materials, Badreddine Barhoumi, Sylvia G. Sander, Imma Tolosa - Environmental Research 15 April 2022.

Finito di stampare nel mese di dicembre 2022
presso la tipografia The Factory Srl
per conto di "Nuova Cultura"
p.le Aldo Moro n. 5, 00185 Roma
www.nuovacultura.it
per ordini: ordini@nuovacultura.it

[Int_978883365529_20,5x28,5col_MP03]