

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



**Sostanze Per- e PoliFluoroAlchiliche (PFAS)
nella filiera alimentare:
fonti di contaminazione e
panoramica sulla presenza
negli alimenti**

Per and Poly-FluoroAlkyl Substances (PFAS)

Definizione OECD (<https://www.oecd.org/chemicalsafety/portal-perfluorinated-chemicals/terminology-per-and-polyfluoroalkyl-substances.pdf>)

PFASs are defined as fluorinated substances that contain at least one **fully fluorinated methyl or methylene carbon atom (without any H/Cl/Br/I atom attached to it)**, i.e. with a few noted exceptions, any chemical with at least a perfluorinated methyl group ($-\text{CF}_3$) or a perfluorinated methylene group ($-\text{CF}_2-$) is a PFAS.

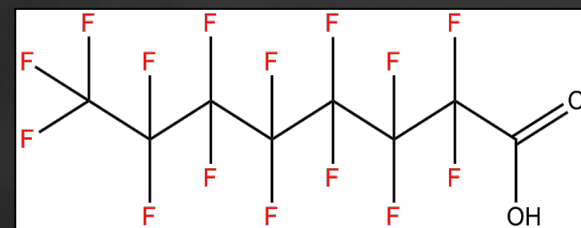
Alta stabilità
termica e chimica

Presenti negli oggetti di tutti
i giorni. E non solo
(UBIQUITARI)

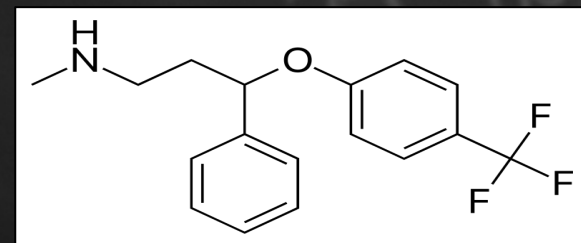
Idrofobici
lipofobici

Resistenti alla
degradazioni ambientali
- persistenti (POPs)

Correlati a diverse
malattie



PFOA



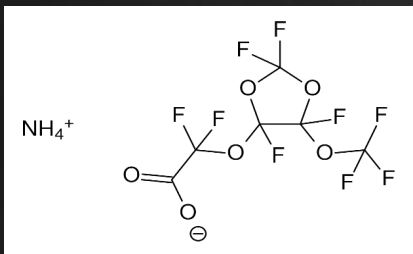
Fluoxetina
(PROZAC)

Quanti e che tipologia di PFAS esistono?

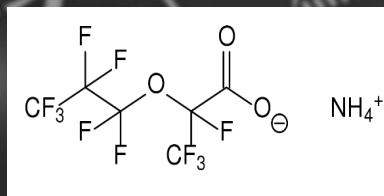
Legacy PFASs

- PFCA
- PFSA
- FTS
- FHpPA
- FOUEA
- FOSAA
- FOSA
- PFECHS
- PAP
- PFPi
- FTAc
-

More than 10000 PFAS (EPA CompTox dashboard)

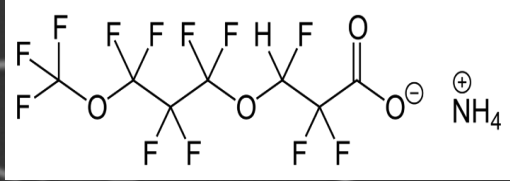


cC6O4

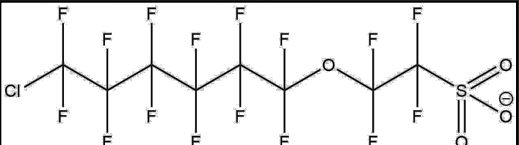


GenX

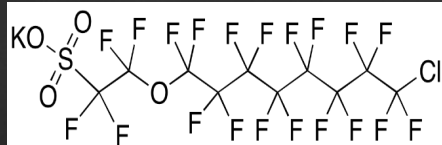
Emerging PFASs



ADONA

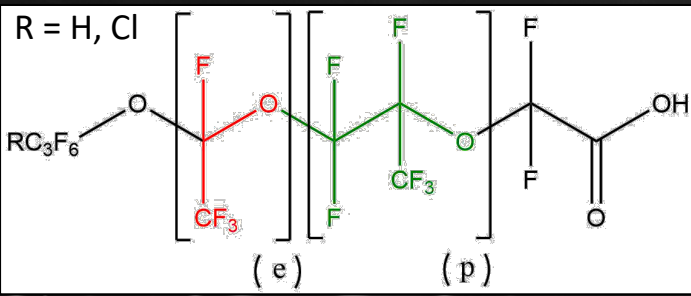


6:2-CIPFESA (9Cl-PF3ONS)



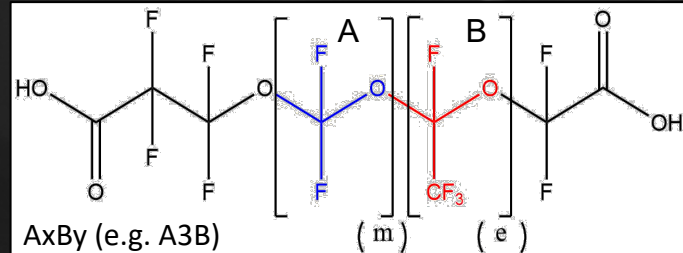
8:2-CIPFESA (11Cl-PF3OUds)

F-53B



CIPFPECA-n(e),n(p) (e.g. CIPFPECA-2,1)
HPFPECA-n(e),n(p) (e.g. HPFPECA-2,1)

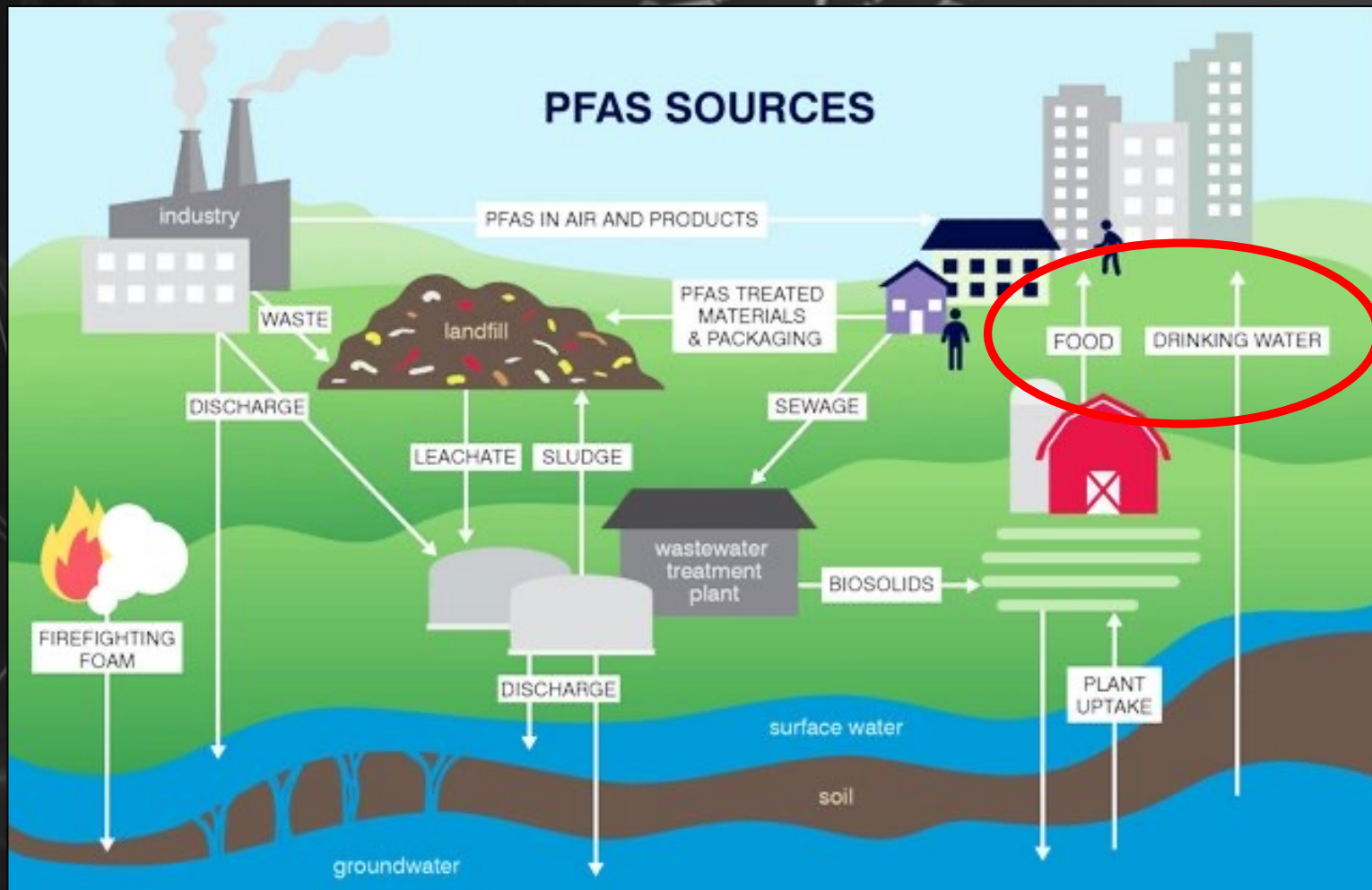
PFPECA^{a, b, c}



(PFPEdCA)^b

^a S. Moretti, et al., Chemosphere, 2023, 312:137214
^b Washington et al. Science. 2020, 368(6495): 1103–1107
^c J. P. McCord et al. Environmental Science & Technology Letters 2020 7(12): 903–908

Fonti di contaminazione



Da non sottovalutare l'impatto che ha avuto e sta avendo l'errato (abusivo) smaltimento dei rifiuti!

- ✓ Schenker et al., Environmental Science & Technology 42 (10):3710-3716
- ✓ Young et al., Rev Environ Contam Toxicol 208:1-109
- ✓ Wang Y. et al., Soil & Environmental Health, Volume 1, Issue 1, 2023, 100004
- ✓ Coffin E.T. et al., Current Opinion in Environmental Science & Health, Volume 31, 2023, 100418
- ✓ McMahon P. B. et al., Environ. Sci. Technol. 2022, 56, 4, 2279-2288
- ✓ Garg A. et al, Chemical Engineering Journal, Volume 453, Part 2, 2023, 139964

Legislazione

REGOLAMENTO (UE) 2023/915 DELLA COMMISSIONE del 25 aprile 2023

| 4.2 | Sostanze perfluoroalchiliche | Tenore massimo (µg/kg) | | | | | Somma di PFOS, PFOA, PFNA e PFHxS |
|-----------|--|------------------------|------|------|-------|-----|-----------------------------------|
| | | PFOS | PFOA | PFNA | PFHxS | | |
| 4.2.1 | Carni e frattaglie commestibili (*) | | | | | | |
| 4.2.1.1 | Carni di bovini, suini e pollame | 0,30 | 0,80 | 0,20 | 0,20 | 1,3 | |
| 4.2.1.2 | Carni di ovini | 1,0 | 0,20 | 0,20 | 0,20 | 1,6 | |
| 4.2.1.3 | Frattaglie di bovini, ovini, suini e pollame | 6,0 | 0,70 | 0,40 | 0,50 | 8,0 | |
| 4.2.1.4 | Carne di selvaggina, ad eccezione della carne di orso | 5,0 | 3,5 | 1,5 | 0,60 | 9,0 | |
| 4.2.1.5 | Frattaglie di selvaggina, ad eccezione delle frattaglie di orso | 50 | 25 | 45 | 3,0 | 50 | |
| 4.2.2 | Prodotti della pesca (*) e molluschi bivalvi (*) | | | | | | |
| 4.2.2.1 | Carne di pesci | | | | | | |
| 4.2.2.1.1 | Muscolo di pesce, ad eccezione dei prodotti di cui ai punti 4.2.2.1.2 e 4.2.2.1.3 Muscolo dei pesci di cui ai punti 4.2.2.1.2 e 4.2.2.1.3, se destinato alla produzione di alimenti per lattanti e bambini nella prima infanzia | 2,0 | 0,20 | 0,50 | 0,20 | 2,0 | |

| | | | | | |
|--|-----|-----|-----|------|-----|
| Muscolo dei seguenti pesci, se non destinato alla produzione di alimenti per lattanti e bambini nella prima infanzia: aringa del Baltico (<i>Clupea harengus membras</i>) palamita (specie <i>Sarda</i> e <i>Orcynopsis</i>) bottatrice (<i>Lota lota</i>) spratto (<i>Sprattus sprattus</i>) passera (<i>Platichthys flesus</i> e <i>Glyptocephalus cynoglossus</i>) cefalo (<i>Mugil cephalus</i>) suri/sugarelli (<i>Trachurus trachurus</i>) luccio (specie <i>Esox</i>) platessa (specie <i>Pleuronectes</i> e <i>Lepidopsetta</i>) sardina (specie <i>Sardina</i>) spigola (specie <i>Dicentrarchus</i>) | 7,0 | 1,0 | 2,5 | 0,20 | 8,0 |
|--|-----|-----|-----|------|-----|

| | | | | | | |
|-----------|---|-----|------|------|------|-----|
| 4.2.2.1.3 | Muscolo dei seguenti pesci, se non destinato alla produzione di alimenti per lattanti e bambini nella prima infanzia: acciuga (specie <i>Engraulis</i>) barbo (<i>Barbus barbus</i>) abramide (specie <i>Abramis</i>) salmerino (specie <i>Salvelinus</i>) anguilla (specie <i>Anguilla</i>) lucio/perca (specie <i>Sander</i>) pesce persico (<i>Perca fluviatilis</i>); triotto rosso (<i>Rutilus rutilus</i>) sperlano (specie <i>Osmerus</i>) coregone (specie <i>Coregonus</i> diverse dalle specie di cui al punto 4.2.2.1.2) | 35 | 8,0 | 8,0 | 1,5 | 45 |
| 4.2.2.2 | Crostacei e molluschi bivalvi | 3,0 | 0,70 | 1,0 | 1,5 | 5,0 |
| 4.2.3 | Uova | 1,0 | 0,30 | 0,70 | 0,30 | 1,7 |



Legislazione

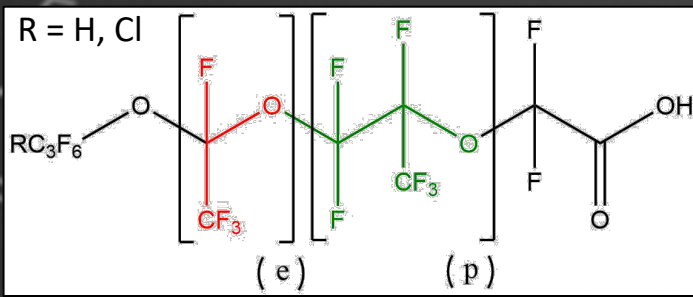
Solamente 4 su oltre 10000? Il caso ADV

Sostanze recente trovate in campioni di acqua^a, suolo^b e recentemente in campioni di biota^{c, d}

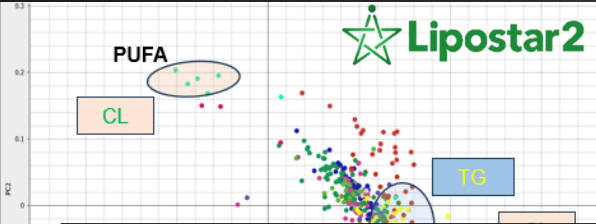
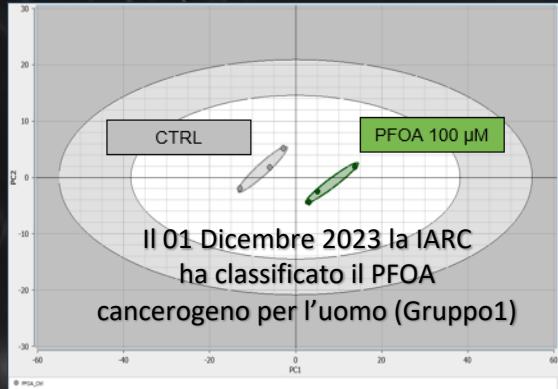
Fegato (pool) somma di CIPFPECA + HPFPECA: 13 µg/kg

Uova tartaruga (*caretta caretta*) somma di CIPFPECA : max 1.60 µg/kg

PFOA stesso campione: 0.05 µg/kg



PFPECA



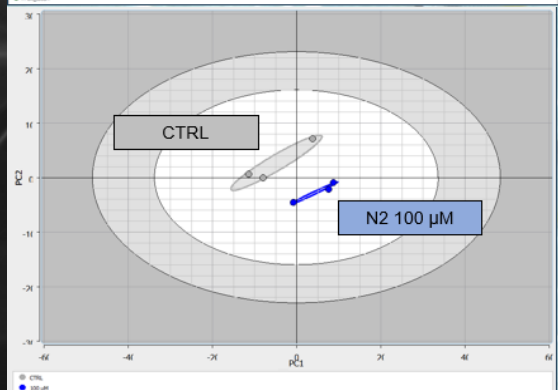
Public Version – Confidential Business Information (CBI) is redacted

2021

TECHNICAL SUPPORT DOCUMENT:
INTERIM SPECIFIC GROUND WATER QUALITY CRITERION FOR
CHLOROPERFLUOROPOLYETHER CARBOXYLATES
(CAS Numbers 220182-27-4, 220207-15-8, 330809-92-2, and 329238-24-6)

for PFOA) were 1730 to >3000 mg/kg, as also shown in Table 6. Comparison of the oral LD50 values for these three PEAS indicates that CIPFPECAs are approximately 5 to 50 times more

New Jersey Department of Environmental Protection
Ground Water Quality Standard for Chloroperfluoropolyether Carboxylates (CIPFPECAs)
CASRN#: 220182-27-4, 220207-15-8, 330809-92-2, and 329238-24-6
JANUARY 2022



Criterion (µg/L) =
$$\frac{\text{Reference Dose} \times \text{Average Adult Weight} \times \text{Conversion Factor} \times \text{Relative Source Contribution}}{\text{Assumed Daily Water Consumption} \times \text{Uncertainty Factor}}$$

Criterion for CIPFPECAs (µg/L) =
$$\frac{2.8 \times 10^{-2} \text{ mg/kg/day} \times 80.0 \text{ kg} \times 1000 \text{ µg/mg} \times 0.2}{2.4 \text{ L/day} \times 1} = 0.0019 \text{ µg/L}$$

which is rounded to **2 ng/L (0.002 µg/L)**

^a J. P. McCord et al. Environmental Science & Technology Letters 2020 7(12): 903–908
^b Washington et al. Science. 2020, 368(6495): 1103–1107
^c S. Moretti et al., Chemosphere, 2023, 312:137214
^d S. Moretti et al. Environmental Pollution, Volume 343, 2024, 123257

Dati in Italia

I dati in Italia sono...
O meglio non sono in quanto:



- Il Piano nazionale per i Contaminanti Ambientali comprendente PFAS e' entrato in vigore solamente nel 2023 (ancora i dati non sono disponibili)
- Alcuni monitoraggi o studi eseguiti non sono stati resi pubblici o pubblicati

Pool fegato di cinghiale (*Sus scrofa*): PFPECA^a

| Analyte e,p ^a | Formula | Molecular Weight | Substance used for quantification ^b | Estimated concentration µg kg ⁻¹ (wet weight basis) ^c | (%) ^e |
|--|-------------|------------------|--|--|------------------|
| ClPFPECA-1,0 | C7HClF12O4 | 411.9 | ClPFPECA-0,1 | ND ^d | - |
| ClPFPECA-0,1 (N2) | C8HClF14O4 | 461.9 | ClPFPECA-0,1 | 1.6 | 12 |
| ClPFPECA-2,0 | C9HClF16O5 | 527.9 | ClPFPECA-1,1 | 0.84 | 6.4 |
| ClPFPECA-1,1 (M3) | C10HClF18O5 | 577.9 | ClPFPECA-1,1 | 0.76 | 5.8 |
| ClPFPECA-2,1 | C12HClF22O6 | 693.9 | ClPFPECA-1,2 | 0.32 | 2.4 |
| ClPFPECA-0,2 (N3) | C11HClF20O5 | 627.9 | ClPFPECA-0,2 | 1.6 | 12 |
| ClPFPECA-1,2 (M4) | C13HClF24O6 | 743.9 | ClPFPECA-1,2 | 0.07 | 0.5 |
| ClPFPECA-0,3 (N4) | C14HClF26O6 | | ClPFPECA-0,3 | 0.14 | 1.0 |
| ClPFPECA-2,2 | C15HClF28O7 | 764.9 | ClPFPECA-0,3 | ND ^d | - |
| ClPFPECA-0,4 (N5) | C17HClF32O7 | | ClPFPECA-0,4 | ND ^d | - |
| HPFPECA-1,0 | C7H2F12O4 | 378.0 | ClPFPECA-0,1 | 0.14 | 1.1 |
| HPFPECA-0,1 | C8H2F14O4 | 428.0 | ClPFPECA-0,1 | 0.23 | 1.8 |
| HPFPECA-2,0 | C9H2F16O5 | 494.0 | ClPFPECA-1,1 | 1.7 | 13 |
| HPFPECA-1,1 | C10H2F18O5 | 544.0 | ClPFPECA-1,1 | 2.7 | 20 |
| HPFPECA-2,1 | | | ClPFPECA-1,2 | 0.68 | 5.2 |
| HPFPECA-0,2 | C9H2F16O5 | 594.0 | ClPFPECA-0,2 | 1.8 | 14 |
| HPFPECA-1,2 | | | ClPFPECA-1,2 | 0.57 | 4.3 |
| HPFPECA-0,3 | | | ClPFPECA-0,3 | 0.12 | 0.9 |
| HPFPECA-2,2 | | | ClPFPECA-0,3 | ND ^d | - |
| HPFPECA-0,4 | | | ClPFPECA-0,4 | ND ^d | - |
| ∑ ClPFPECA _s (N2, N3, N4, N5, M3, M4) | | | | 4.1 | 31 |
| ∑ ClPFPECA _s | | | | 5.3 | 40 |
| ∑ ClPFPECA _s + HPFPECA _s | | | | 13 | 100 |

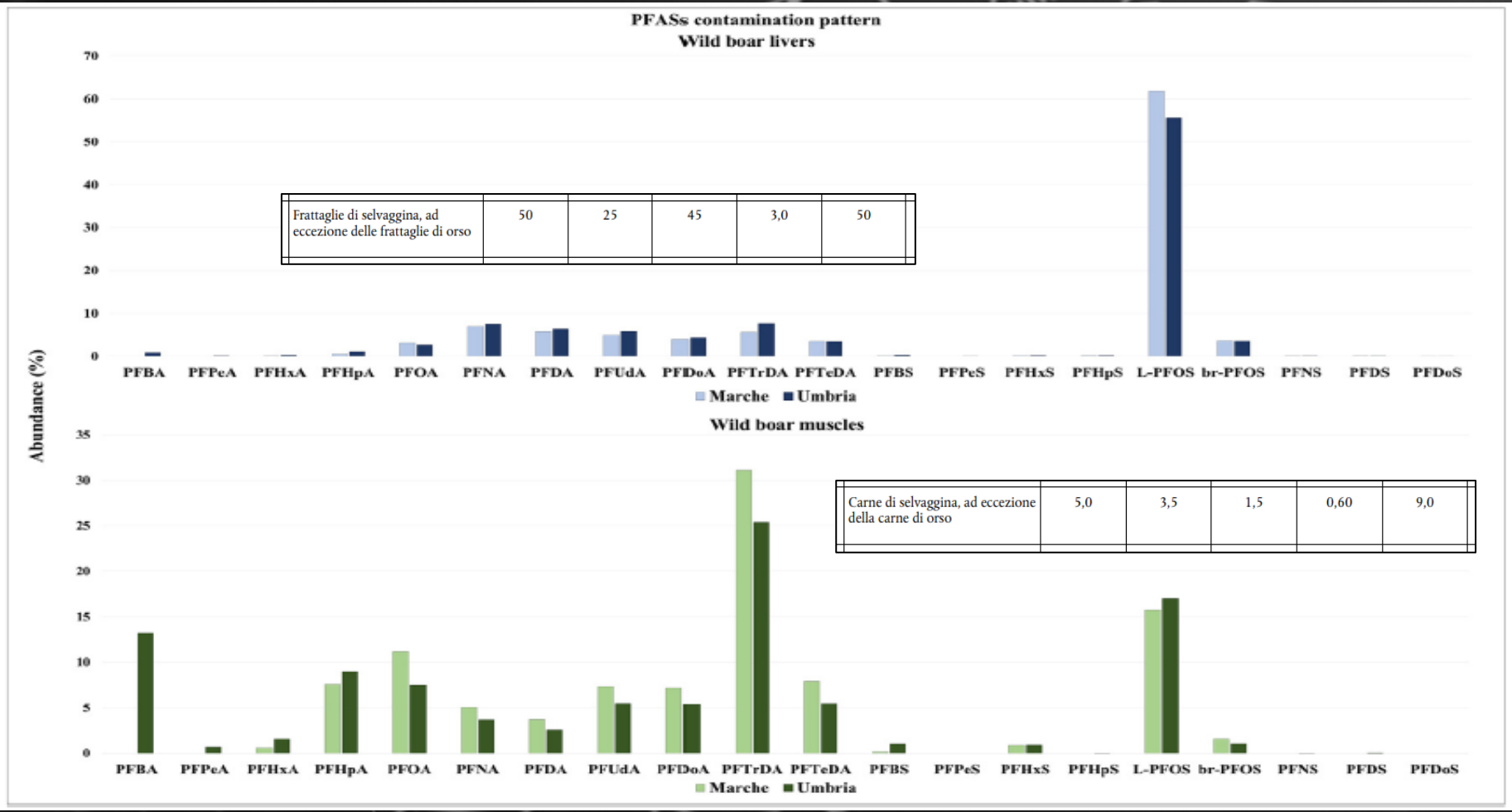
Rilevati anche nelle uova di tartaruga *caretta caretta* a circa 0.3 ppb di mediana (limite PFOA 0.3 ppb)^b

^a S. Moretti et al., Chemosphere, 2023, 312:137214

^b S. Moretti et al. Environmental Pollution, Volume 343, 2024, 123257

Dati in Italia

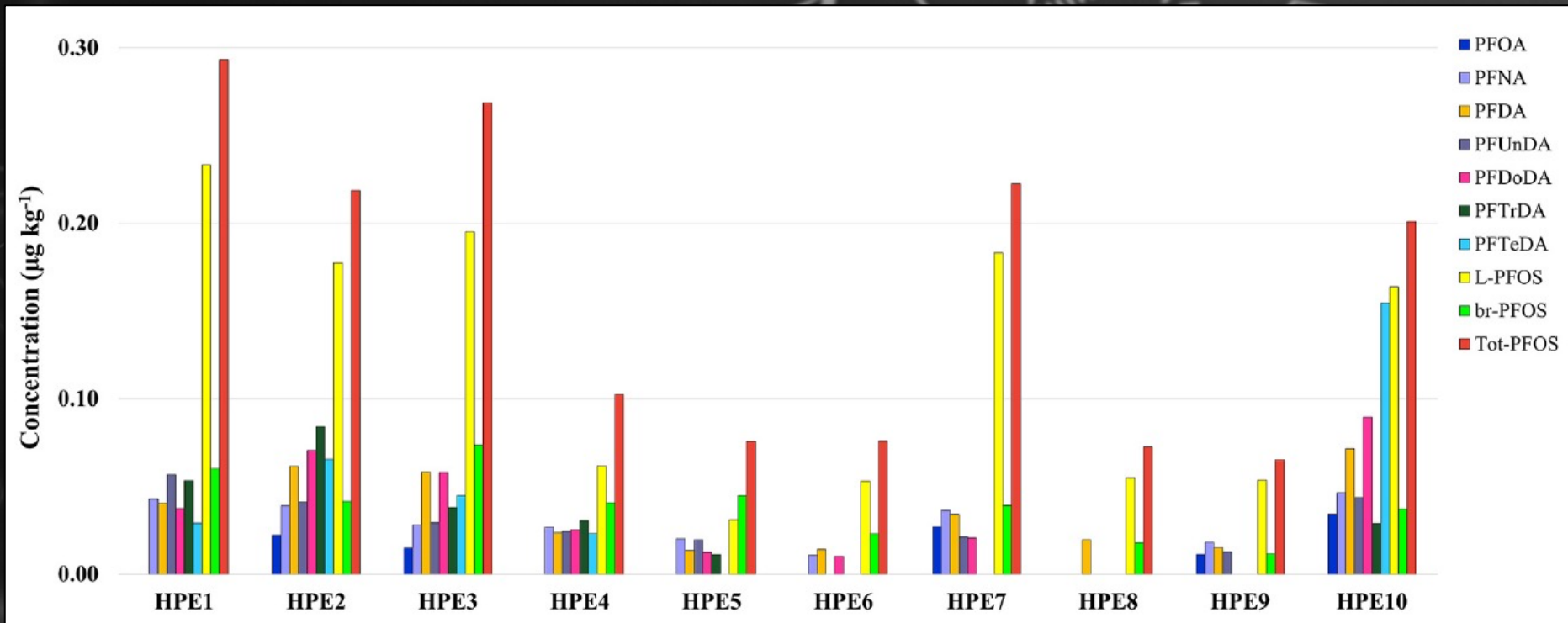
Fegato e muscolo di cinghiale (*Sus scrofa*): n=26



- La media delle concentrazioni di PFOS sia nel muscolo che nel fegato sono fuori i limiti di legge
- Stesso trend in Germania che a differenza dell'Italia, ha sconsigliato il consumo di fegato di cinghiale

Dati in Italia

Uova da produzione privata^a



- Rilevati PFAS a catena compresa tra C4 e C14 a concentrazioni variabili
- Il maggior contributo alla somma totale di PFAS e' in tutti i campioni dato dal PFOS (concentrazione compresa tra 0.065 e 0.29 µg/kg)
- Seguono il PFTeDA e il PFTTrDA
- La somma totale dei PFAS e' compresa tra 0.093 e 0.60 µg/kg
- La somma dei 4 PFAS normati varia tra 0.073 e 0.34 µg/kg (limite 1.7 µg/kg)
- Gazzotti et al. tourlo di uova da produzione privata piu' contaminato^b

^a T. Stecconi et al., Talanta. 2024 Jan 1;266(Pt 2):125054. doi: 10.1016/j.talanta.2023.125054. Epub 2023 Aug 7. PMID: 37611367

^b Gazzotti et al, Food Chem. 362(2021), 130178, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130178>

Dati in Italia

Dati PERFOOD (campionamento 2010)

| Total results (ng/kg) | Sausages (hot dogs) | Fish fingers | Precooked hamburger meat | Liver pate | Yoghourt | Ice cream chocolate / milk | Mayonnaise | Baby milk powder |
|-----------------------|---------------------|--------------|--------------------------|------------|----------|----------------------------|------------|------------------|
| PFOA | 11 | | | 10 | | | | |
| PFNA | | | 6 | | | | | 106 |
| PFDA | | | 7 | 10 | | | | 9 |
| PFUdA | | | | | | | | 12 |
| PFHxS | 8 | | | | | | | |
| L-PFOS | 16 | | 21 | 48 | 17 | 14 | 9 | 15 |
| Br-PFOS | | | 8 | 15 | | | | 6 |
| Tot-PFOS | 16 | | 29 | 63 | 17 | 14 | 9 | 21 |
| FOSA | | 3 | | 3 | | | | |

| Total results (ng/kg) | Seafood crustaceans | Seafood molluscs | Hen eggs - industrial | Hen eggs - organic origin | Butter 1 | Butter 2 | Butter 3 | Butter 4 |
|-----------------------|---------------------|------------------|-----------------------|---------------------------|----------|----------|----------|----------|
| PFBA | | | 92 | 95 | | | | |
| PFOA | 36 | 21 | | 6 | 37 | | 55 | 50 |
| PFNA | 16 | 21 | | | | | | |
| PFDA | 51 | 107 | | | 19 | | 25 | 18 |
| PFUdA | 168 | 807 | | | | | | |
| PFDoA | 198 | 451 | | | | | | |
| PFTTrDA | 552 | 1999 | | | | | | |
| PFTeDA | 139 | 264 | | | | | | |
| PFHxS | | | | | | | | 69 |
| L-PFOS | 396 | 523 | 10 | 11 | 42 | 68 | 23 | 264 |
| Br-PFOS | 47 | 204 | 3 | 5 | 21 | 26 | 10 | 90 |
| Tot-PFOS | 443 | 727 | 13 | 15 | 64 | 94 | 33 | 354 |
| PFDS | 11 | 13 | | | | | | |
| FOSA | 199 | 292 | | | | | | 24 |

Dati in Italia

Dati PERFOOD (campionamento 2010)

| Total results (ng/kg) | aubergine_I | beans_I | cabbage_I | carrot_I | cauliflower_I | chycorey_I | courgettes_I | cucumber_I | lettuce_I | onions_I | pepper_I | potato_I | tomato_I |
|-----------------------|-------------|---------|-----------|----------|---------------|------------|--------------|------------|-----------|----------|----------|----------|----------|
| PFHXA | | 3.7 | 5.7 | | | 6.7 | | | | 9.9 | 12.2 | | 8.9 |
| PFHPA | | 6.6 | | | | | | | | | | 4.3 | 4.3 |
| PFOA | | | | 55.6 | | 10.4 | | 38.3 | | 49.5 | 51.6 | | 23.7 |
| PFDA | 8.9 | | | | | | | | | | | | |
| PFOSlin | | | | 7.3 | | | | | 7.1 | 50.2 | | | |

| Total results (ng/kg) | Cheese | Seafood | Freshwater fish | Poultry | Pork | Rabbit | Bovine | Liver | Hen eggs | Preserved pork meat | Preserved skimmed milk | Preserved whole milk | Beer | Wine |
|-----------------------|--------|---------|-----------------|---------|------|--------|--------|-------|----------|---------------------|------------------------|----------------------|------|------|
| FOSA | | 227 | | | | | | | | | | | | |
| PFBA | | | | | 50 | | | | 92 | | 13 | 24 | | |
| PFPeA | | | | | | 11 | | | 35 | | | | | |
| PFOA | | 19 | 14 | | 7 | | | | | | | | | |
| PFNA | | 25 | | | | | 3 | 33 | | | | | | |
| PFDA | | 853 | | | | | | 158 | | | | | | |
| PFUdA | | 608 | | | | | | 46 | | | | | | |
| PFDoA | | 234 | | | | | | | | | | | | |
| PFTTrDA | | 960 | 14 | | | | | | | | | | | |
| PFTeDA | | 143 | | | | | | | | | | | | |
| L-PFOS | | 512 | | | 3 | | | 294 | 2 | | 3 | 3 | | |
| Br-PFOS | | 85 | | | | | | 124 | | | 1 | 3 | | |
| Tot-PFOS | | 598 | | | 3 | | | 418 | 2 | | 4 | 7 | | |
| PFDS | 5 | 13 | | | | | | | | | | | | |

Dati in Italia: miele

Matrice apparentemente semplice da analizzare:

- ✓ Altamente solubile in acqua
- ✓ Pochi interferenti da eliminare se comparata a fegato o altre matrici (solamente zuccheri ed acqua arrivano ad oltre il 90% della sua composizione)



Eppure lo sviluppo del metodo non e' stato cosi' banale.

- ✓ Effetto pH (range del miele 3.5-5.5)

| Composto | pKa (predetto ^a) |
|-------------|------------------------------|
| PFBA | 0.4 |
| PFODA | 2.6 |
| PFBS | 0.6 |
| PFDoS | 0.6 |
| Altri (min) | 0.6 |
| Altri (max) | 6.0 |

Tampone
→

- ✓ Solubilita' a pH = 7

| Composto | LogS (predetto ^a) |
|-------------|-------------------------------|
| PFBA | -0.3 |
| PFODA | -7.0 |
| PFBS | -0.6 |
| PFDoS | -7.8 |
| Altri (min) | -1.9 |
| Altri (max) | -3.6 |

- ✓ Purificazione tramite SPE WAX: pH ottimale ca.7

- ✓ Trovare il giusto compromesso tra H₂O e fase organica

Diluizione con MeOH/100mM A.A. poi purificazione secondo Barola et.al^b

^a MoKa, Molecular discovery Ltd

^b Barola et al., J Chromatogr A. 2020 Sep 27;1628:461442.doi: 10.1016/j.chroma.2020.461442. Epub 2020 Jul 31

Dati in Italia: miele

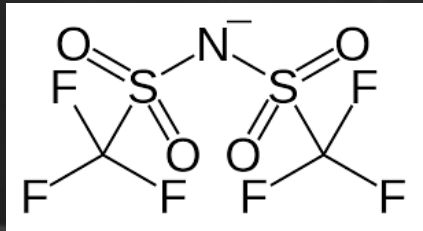
Campionamento



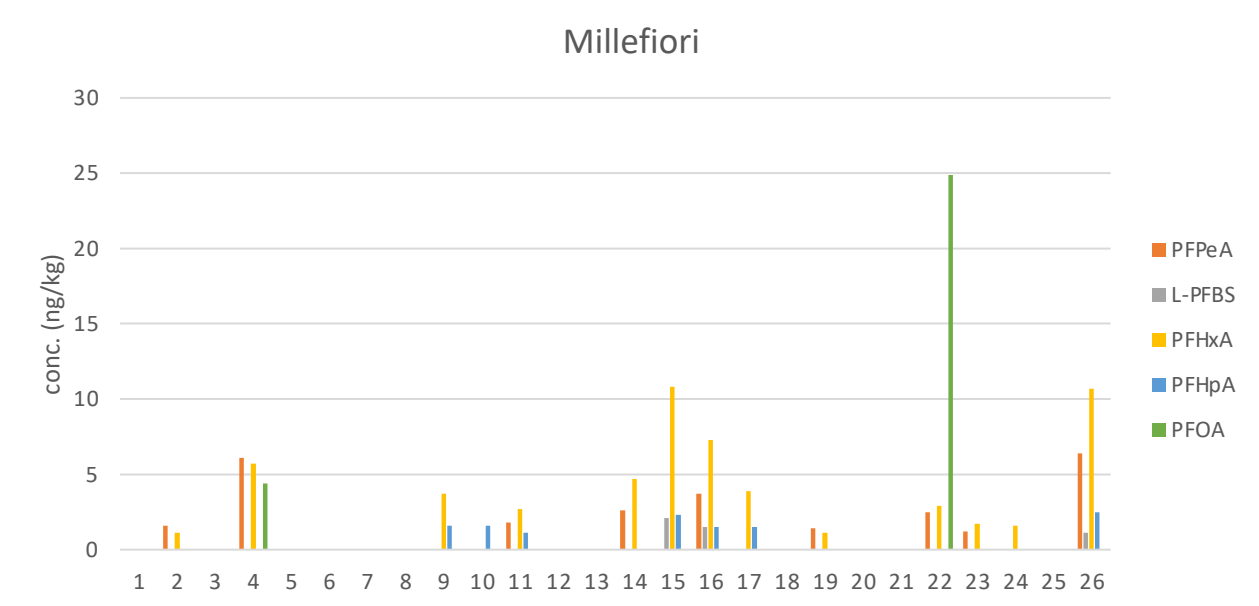
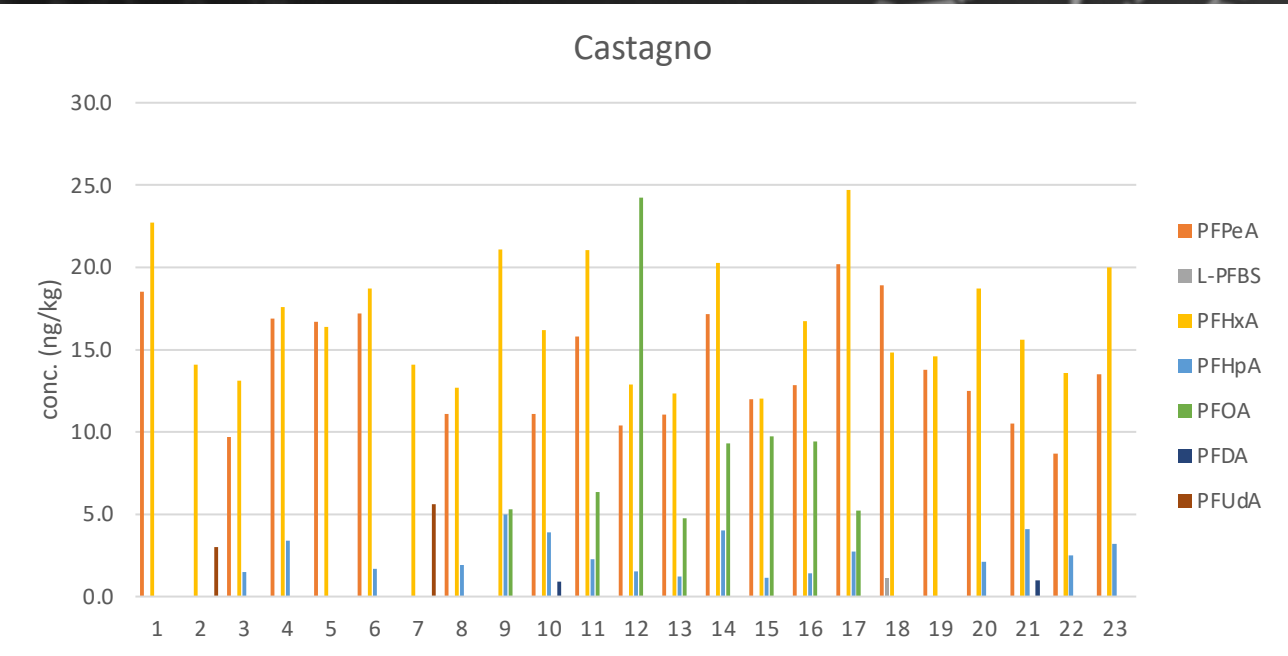
- A. Bojano
- B. Campochiaro
- C. Petrella Tifernina
- D. Riccia
- E. Roccavivara
- F. Tufara

- ✓ 4 mesi di campionamento: da Giugno a Settembre 2021
- ✓ Totale di 56 campioni
- ✓ Tipologia: millefiori

| Campione | Concentrazione (ng/kg) | | |
|----------|------------------------|--------|--------|
| | Bistriflimide | 6:2FTS | L-PFOS |
| E3s | 8 | | |
| E4 | | 5 | |
| E6 | | | 10 |
| F2s | | 7 | |

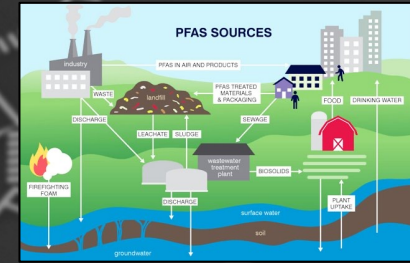


Dati miele in Europa:



Riassumendo

✓ Le fonti di inquinamento nella filiera alimentare sono le piu' disparate proprio a causa della presenza di PFAS praticamente ovunque



✓ I dati ufficiali dei livelli di PFAS negli alimenti, specialmente in Italia, sono ancora molto scarsi se non assenti.



✓ Il fegato, crostacei, molluschi bivalvi e in generale i frutti di mare, sembrerebbero essere gli alimenti piu' contaminati.



✓ Il miele, per la natura stessa delle api, risulta essere insieme ai vegetali, tra i cibi meno contaminati anche se il castagno sembrerebbe avere una qualche tendenza nel mostrare livelli di inquinamento maggiori



Ringraziamenti



- *Prof. Avino Pasquale*
- *Dr. Passarella Sergio*



- *Dr.ssa Barola Carolina*
- *Dr.ssa Galarini Roberta*



- *Dr. Brambilla Gianfranco*
- *Dr. Lorenzetti Stefano*



- *Dr. Artino Emanuele*
- *Prof. Cruciani Gabriele*
- *Prof.ssa Goracci Laura*



Ringraziamenti



- Prof. Avino Pasquale
- Dr. Passarella Sergio



- Dr.ssa Barola Carolina
- Dr.ssa Galarini Roberta



- Dr. Artino Emanuele
- Prof. Cruciani Gabriele
- Prof.ssa Goracci Laura



- Dr. Brambilla Gianfranco
- Dr. Lorenzetti Stefano



Thank you
for bee-ing
there

