



RAPPORTO TECNICO

Valutazione della presenza di sostanze per- e polifluoroalchiliche (PFAS) in frutta e ortaggi coltivati in ambito domestico su un suolo di storica contaminazione e irrigati con acqua contaminata e in alimenti cucinati con acqua contaminata

Sintesi

Un semplice studio, condotto con campioni raccolti in una corte agricola della zona a maggiore impatto di contaminazione da PFAS ('zona rossa') della regione Veneto, ha permesso di mettere a confronto i livelli di PFAS di frutta e verdura autoprodotti (non cucinati) e di una selezione di alimenti commerciali dopo cottura con l'acqua del pozzo della stessa corte agricola.

Le misure dei livelli di PFAS dell'acqua, del suolo e dei prodotti agricoli raccolti a luglio 2023 sono in linea con le precedenti misure effettuate da Regione Veneto durante i suoi piani di monitoraggio. La concentrazione totale di PFAS nell'acqua di pozzo della corte agricola supera di ben 300 volte il limite stabilito di recente per l'acqua potabile in Italia per la somma dei PFAS. Nel suolo sono stati rilevati tutti i PFAS presenti ad elevate concentrazione nell'acqua sotterranea, compresi i PFAS a catena corta mobili. Frutta e verdura provenienti dall'orto domestico mostrano un accumulo predominante di PFAS a catena corta, con concentrazioni che raggiungono valori tra i più elevati misurati nelle produzioni agricole dell'area rossa.

L'acqua del pozzo della corte agricola è stata impiegata in uno studio di laboratorio per la preparazione mediante lessatura di alimenti non contaminati da PFAS (riso, pasta, patata, carota e muscolo di manzo) acquistati fuori regione Veneto. La concentrazione dei PFAS nell'acqua di cottura aumenta con l'aumentare del tempo di ebollizione a causa della perdita d'acqua dovuta all'evaporazione. L'analisi degli alimenti lessati ha mostrato livelli significativi di PFAS; il profilo di distribuzione dei PFAS è molto simile a quello dell'acqua impiegata per la cottura, e gli alimenti che assorbono molta acqua durante la cottura, come pasta e riso, presentano i livelli di contaminazione più elevati tra tutti gli alimenti testati.

In ultimo, al fine di valutare l'entità della contaminazione degli alimenti dovuta alla cottura con acqua contaminata è stata effettuata una comparazione tra l'esposizione derivante dal consumo di alimenti autoprodotti o cucinati con acqua contaminata e il valore di riferimento, pari a 4,4 ng/kg di

peso corporeo, stabilito dall'EFSA per l'assunzione di PFAS. I risultati sono stati calcolati come PFOA equivalenti, secondo l'approccio usato dal RIVM olandese, per tener conto di tutti i PFAS rilevati e non solo dei 4 considerati da EFSA. Sia in concentrazione che in carico per porzione, gli alimenti lessati hanno presentato livelli di PFAS molto superiori rispetto ai prodotti agricoli autoprodotti non cucinati.

Nonostante sia preliminare, questo studio suggerisce che l'uso di acqua contaminata per la preparazione e la cottura degli alimenti ha un impatto maggiore sull'esposizione umana rispetto al consumo di prodotti agricoli coltivati in area contaminata e consumati crudi.

Premessa

È ben documentato, fin dal 2013, che nella regione del Veneto si è verificato un significativo inquinamento da sostanze perfluorate che ha contaminato un vasto acquifero (<https://www.regione.veneto.it/web/sanita/pfas>) (Figura 1).

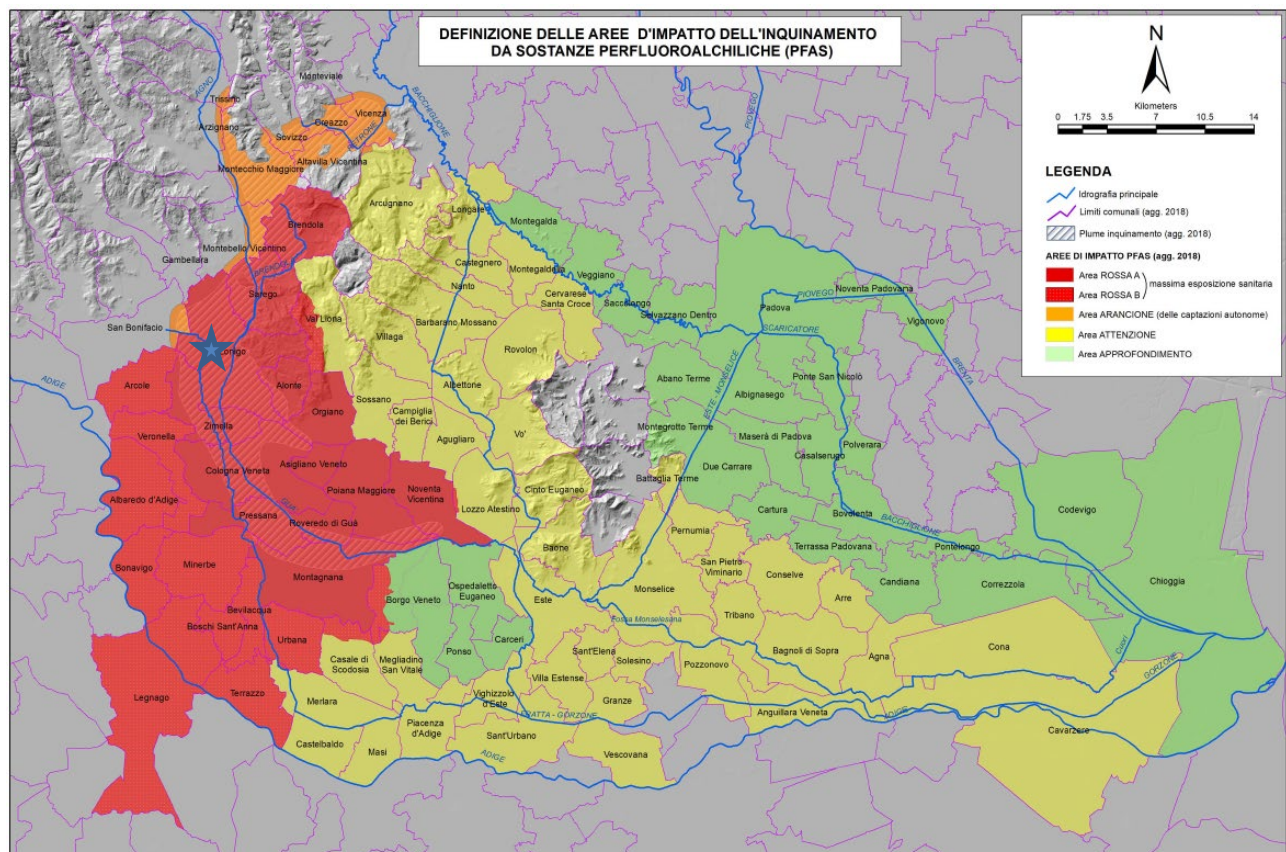


Figura 1 Mappa dell'area di esposizione a PFAS - Regione Veneto (DGR n.691/2018) (<https://rdv.app.box.com/s/0agk48tvcxdis53m6ud9ccjfwbnbdgyi>). La stella blu segnala la posizione del comune di Lonigo (VI).

Tra le azioni intraprese dalla Regione Veneto per la tutela della salute pubblica, rientrano la distribuzione di acqua trattata per la rimozione dei PFAS alla maggior parte dei residenti nelle zone più contaminate e uno studio di monitoraggio biologico sulla popolazione più esposta ai PFAS (in particolare la cosiddetta area rossa, quella con maggiore contaminazione da PFAS), in collaborazione

con l'Istituto Superiore di Sanità (piano di sorveglianza sanitaria sulla popolazione esposta a PFAS della regione Veneto).

I risultati del piano di sorveglianza hanno evidenziato una progressiva riduzione delle concentrazioni sieriche di PFAS nella popolazione esposta, con un netto calo delle concentrazioni di PFAS (in particolare PFOA) negli individui partecipanti al 2° round di sorveglianza (2020-2023) rispetto agli individui monitorati durante il 1° round (2017-2019). Indubbiamente, tale miglioramento può essere attribuito alla fornitura da parte dei gestori del servizio idrico integrato di acqua potabile con ridotti livelli di PFAS, una risposta all'allarme generato dalla scoperta di queste sostanze nell'acqua di rete (Veneto, 2023).

Tuttavia, per alcune di queste persone residenti nella zona rossa, l'accesso all'acqua dell'acquedotto pubblico ha richiesto anni e una pressante richiesta della cittadinanza alle amministrazioni. Greenpeace ha già evidenziato la situazione di famiglie residenti in quest'area che non hanno ancora accesso all'acqua dell'acquedotto. In particolare nei mesi scorsi ha raccontato la storia di Antonietta e dei suoi familiari residenti a Lonigo in via Lorè (VI) (Greenpeace Italia, 2023) che, solo da pochi mesi, hanno potuto allacciarsi alla rete acquedottistica pubblica ma costrette all'utilizzo di acqua in bottiglia o da fontanelle pubbliche di Lonigo fin dal 2014.

Le concentrazioni sieriche di PFAS dei residenti di via Lorè (Tabella 1), nove persone tutte con età maggiore di 14 anni, sono tra le concentrazioni di PFAS più alte misurate nell'ambito del piano di sorveglianza sanitaria sulla popolazione esposta ai PFAS della regione Veneto (Ingelido et al., 2020; Veneto 2023). Oltre a ciò, in genere non si registra una significativa diminuzione nel tempo delle concentrazioni di PFAS, in un caso perfino un importante aumento, tra il 1° round e il 2° round di sorveglianza (Figura 2). Infine, è importante sottolineare che i PFAS a catena corta, come PFBA e PFBS, che sono noti per la loro minore tendenza al bioaccumulo, sono spesso rilevati nel siero di queste persone (Tabella 1), a differenza di quanto avviene generalmente per la restante popolazione della zona rossa (Veneto 2023).

Tabella 1 Concentrazioni sieriche (ng/mL) rilevate da Regione Veneto nelle persone residenti nella corte agricola di via Lorè (2017-2023). I dati relativi ai livelli di PFAS nel siero sono stati resi disponibili dai soggetti sottoposti ad esame (n=9).

ng/mL	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDeA	PFUnA	PFDoA	PFBS	PFHxS	PFOS
Min	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	106	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	4,1	1,8
Mediana	0,6	<LOQ	<LOQ	2,1	490	0,8	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,6	9,6	5,5
Max	1,6	<LOQ	<LOQ	13,5	1090	1,7	0,8	0,7	<LOQ	3,5	42,7	7,8
% sup LOQ	62	0	0	85	100	77	31	8	0	54	100	100

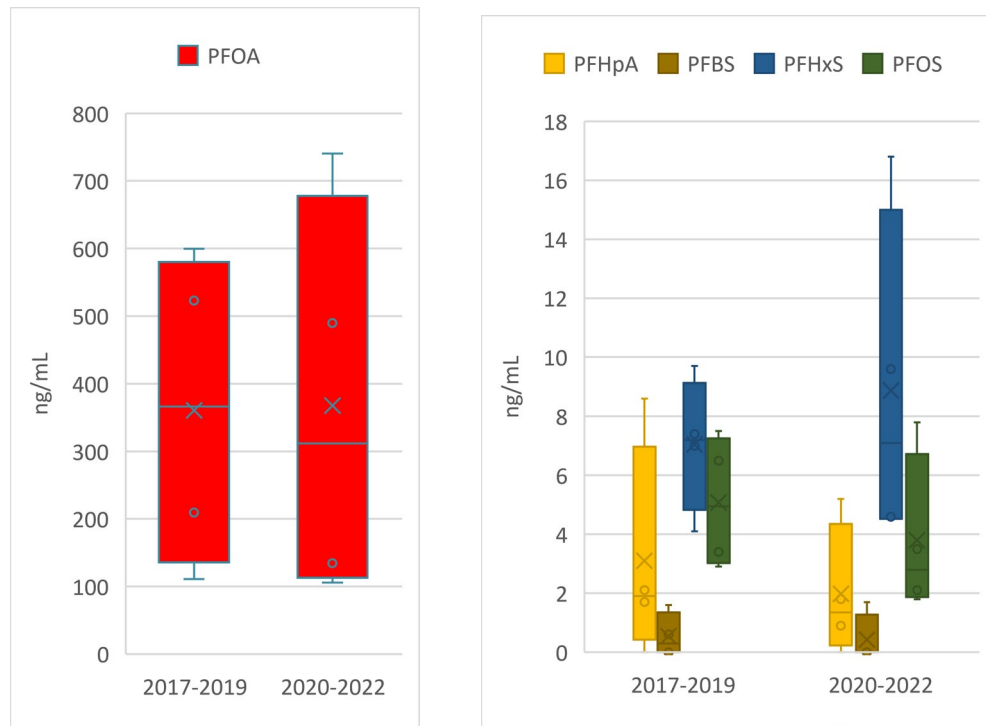


Figura 2 Andamento temporale della concentrazione dei PFAS >LOQ nel siero (ng/mL) delle persone residenti in via Lorè (n=4). Valori comunicati da Regione Veneto agli stessi residenti. I dati relativi ai livelli di PFAS nel siero sono stati resi disponibili dai soggetti sottoposti ad esame.

Esistono numerosi studi sulla contaminazione di prodotti agricoli causata dall'utilizzo di acqua contaminata da PFAS o dalla coltivazione in terreni contaminati (Lesmeister et al., 2021). Qualcuno ha esaminato l'effetto della cottura sulla variazione della concentrazione dei PFAS negli alimenti (Vassiliadou et al., 2014; Alves et al., 2017; Taylor et al., 2019) e molto è stato pubblicato sul rilascio dei PFAS da parte del materiale trattato con queste sostanze che viene a contatto con i cibi (Dewapriya et al., 2023). Tuttavia, sebbene le stime di esposizione alimentare prevedano il campionamento "al piatto" che permette di valutare eventuali contributi della contaminazione provenienti dal processo di preparazione del pasto, a nostra conoscenza, finora nessuno ha condotto uno studio diretto sull'effetto della lessatura dei cibi in acqua contaminata da PFAS come potenziale fonte di contaminazione degli alimenti.

La situazione di grave contaminazione di via Lorè appena descritta rappresenta un caso estremo, quasi unico, per valutare l'esposizione ai PFAS dovuta alla coltivazione di frutta e ortaggi per autoconsumo in terreni contaminati e irrigati con acqua inquinata, oppure durante il processo di lessatura di cibi non contaminati. I risultati possono fornire elementi utili per interpretare gli elevati dati di contaminazione della popolazione esposta.

Questo rapporto riporta la metodologia e i risultati di uno studio conoscitivo di Greenpeace Italia e di alcuni ricercatori dell'Istituto di Ricerca sulle Acque - IRSA-CNR (Sara Valsecchi, Marianna Rusconi e Stefano Polesello). Sebbene il numero di prove eseguite sia limitato e le considerazioni che ne derivano necessitino di ulteriori conferme, riteniamo che gli esiti di questo studio rappresentino delle utili indicazioni per la valutazione dell'esposizione umana ai PFAS anche per tutti quei casi di uso d'acqua con concentrazioni di PFAS entro i limiti di legge per il consumo umano.

Il campionamento dell'acqua del pozzo, del suolo e della frutta e dei vegetali coltivati presso la corte agricola sono stati compiuti da personale di Greenpeace Italia. La lessatura degli alimenti e

l'estrazione dei campioni solidi (suolo, vegetali, frutta e cibi lessati) è stata eseguita presso i laboratori di IRSA-CNR sezione di Brugherio (MB). Le analisi chimiche per la determinazione dei PFAS sui campioni di acqua e sugli estratti dei campioni solidi (alimenti e suolo) sono state condotte da un laboratorio indipendente Eurolab (Gruppo White Lab SPA).

1. Materiali e Metodi

1.1. Selezione dei campioni e lessatura degli alimenti

Campioni di acqua di pozzo, suolo, frutta e ortaggi (luglio 2022) sono stati prelevati nella corte agricola di via Lorè a Lonigo (VI). Tale corte è ubicata nella zona designata come "zona rossa" a causa della contaminazione da PFAS, conformemente alla classificazione adottata dalla Regione Veneto (Figura 1).

L'acqua del pozzo, fatta scorrere per più di 15 minuti, è stata raccolta in bottiglie di polietilene e conservata a 4°C fino alle prove di cottura.

Pomodori, melanzane, zucchine, uva, albicocche e suolo sono stati raccolti presso l'orto domestico della corte agricola nel mese di luglio 2022. I campioni di frutta e ortaggi sono stati lavati con acqua ultrapura, asciugati con carta, omogeneizzati mediante un frullatore ed essiccati in stufa a 60°C su fogli di alluminio precedentemente lavati con metanolo. Peso fresco (pf) e peso secco (ps) sono stati registrati per il calcolo della percentuale di acqua.

Il suolo è stato fatto asciugare all'aria, setacciato a < 2 mm e macinato mediante omogeneizzatore elettrico.

I campioni alimentari selezionati per il processo di lessatura comprendevano due tipi di verdure (patata e carota), un cereale (riso), un prodotto derivato da cereale (pasta) e un campione di carne (muscolo di manzo). I campioni sono stati acquistati fuori regione Veneto presso la grande distribuzione. Al fine di valutare l'assenza di PFAS nell'alimento acquistato prima della cottura, ma anche l'assenza di contaminazione derivante dal processo di preparazione, le prove di lessatura sono state condotte sia utilizzando l'acqua di pozzo contaminata che acqua minerale naturale in bottiglia (stabilimento di Valdisotto SO).

I contenitori utilizzati per la sperimentazione sono stati accuratamente lavati con metanolo prima dell'utilizzo al fine di evitare contaminazioni. Sono stati scelti due differenti tempi di cottura (15 e 30 minuti) a seconda dell'alimento testato (Tabella 2). Gli alimenti crudi sono stati pesati prima dell'inizio della sperimentazione (Tabella 2). A fine lessatura ogni campione è stato pesato (Tabella 2), omogeneizzato e sottoposto ad estrazione.

Il volume dell'acqua di cottura è stato determinato all'inizio (T0) e ai due tempi di lessatura (T15 o T30) durante una prova di cottura simulata con acqua senza alimento al fine di determinare la variazione degli analiti nell'acqua di cottura dovuta all'ebollizione e alla perdita di volume durante la lessatura (Tabella 2).

Tabella 2 Alimenti e condizioni di lessatura. BLK cottura con acqua naturale in bottiglia; PZZ cottura con acqua di pozzo contaminata.

Alimento	Prova	Alimento crudo (g)	Alimento lessato (g)	Volume iniziale dell'acqua T0 (ml)	Volume finale dell'acqua T15 o T30 (ml)	Tempo di cottura (minuti)
Riso	BLK	50,10	111,47	500	n/a	30
	PZZ	50,39	114,74		n/a	
Pasta	BLK	10,66	27,55	500	n/a	15
	PZZ	9,61	24,53		n/a	
Carota	BLK	28,62	29,78	500	n/a	30
	PZZ	25,61	25,87		n/a	
Patata	BLK	26,71	28,30	500	n/a	15
	PZZ	30,39	33,14		n/a	
Carne	BLK	83,36	48,75	500	n/a	30
	PZZ	82,46	47,65		n/a	
nessuno	PZZ	n/a	n/a	500,76	391,44	15
nessuno	PZZ	n/a	n/a	500,76	249,78	30

1.2. Estrazione dei campioni solidi

L'estrazione dei campioni di frutta, ortaggi e suolo è stata condotta su campioni essiccati, mentre per i campioni di cibo lessato l'estrazione è stata eseguita su campioni freschi. E' stata eseguita mediante estrazione a freddo con acetonitrile seguita da purificazione in conformità con i metodi descritti da Ferrario et al. (2021) per i campioni di frutta, ortaggi e alimenti cotti di origine vegetale, e da Mazzoni et al. (2016) per i campioni di suolo e carne. Gli estratti (volume finale 1 mL) sono stati conservati in vial di vetro scuro a -20°C fino al momento dell'analisi.

1.3. Analisi cromatografica

Gli analiti oggetto di studio e, il metodo di riferimento, sono riportati in tabella 3. L'analisi è stata eseguita usando cromatografia liquida accoppiata ad uno spettrometro di massa ad altissima risoluzione (UPLC-HRMS Orbitrap). La colonna cromatografica usata per l'analisi è una C18 Restek da 50mm e 1,8µm di particolato. La fase mobile acquosa è addizionata con ammonio formiato e sia questa che la fase mobile organica di metanolo sono acidificate. Per evitare presenza di contaminanti in fase di quantificazione, è prevista una colonna delay C18 da 30 mm e 5µm inserita tra le fasi mobili e la valvola di iniezione.

Tabella 3 Elenco dei composti analizzati, metodo utilizzato e limite di quantificazione sui campioni liquidi

Acronimo	Composto	LOQ	Metodo di prova
<i>Acidi perfluorosolfonici (PFSA)</i>			
PFBS	perfluorobutansolfonato	10	ISTISAN 2019/7, Met ISSCBA 051
PFHxS	perfluoroesansolfonato	10	ISTISAN 2019/7, Met ISSCBA 051
PFOS	perfluorooctansolfonato	10	ISTISAN 2019/7, Met ISSCBA 051
<i>Acidi cloro perfluoroetere solfonici (Cl-PFESA)</i>			
9Cl-PF3ONS (F-53B)	9-cloro esadecafluoro-3-ossanonano-1-solfonato	10	ISTISAN 2019/7, Met ISSCBA 051
<i>Acidi perfluorocarbossilici (PFCA)</i>			
PFBA	perfluorobutanoato	10	ISTISAN 2019/7, Met ISSCBA 051
PFPeA	perfluoropentanoato	10	ISTISAN 2019/7, Met ISSCBA 051
PFHxA	perfluoroesanoato	10	ISTISAN 2019/7, Met ISSCBA 051
PFHpA	perfluoroeptanoato	10	ISTISAN 2019/7, Met ISSCBA 051
PFOA	perfluorooctanoato	10	ISTISAN 2019/7, Met ISSCBA 051
PFNA	perfluorononaato	10	ISTISAN 2019/7, Met ISSCBA 051
PFDeA	perfluorodecanoato	10	ISTISAN 2019/7, Met ISSCBA 051
PFUnA	perfluoroundecanoato	10	ISTISAN 2019/7, Met ISSCBA 051
PFDoA	perfluorododecanoato	10	ISTISAN 2019/7, Met ISSCBA 051
<i>Acidi perfluoroetere carbossilici (PFECA)</i>			
C6O4	((2,2,4,5-tetrafluoro-5-(trifluorometossi)-1,3-diossolan-4-il)ossi) ammonio difluoro acetato	100	ISTISAN 2019/7, Met ISSCBA 051
Gen X	perfluoro-2-metil-3-ossaesanoato	100	ISTISAN 2019/7, Met ISSCBA 051
N-ADONA	3H-perfluoro-3- (3-metossi-propossi) propanoate	10	ISTISAN 2019/7, Met ISSCBA 051
<i>Fluorotelomeri solfonati</i>			
4:2 - FTS	1H,1H,2H,2H-perfluoro esansolfonato	10	ISTISAN 2019/7, Met ISSCBA 051
6:2 - FTS	1H,1H,2H,2H-perfluoro ottansolfonato	10	ISTISAN 2019/7, Met ISSCBA 051
8:2 - FTS	1H,1H,2H,2H-perfluoro decansolfonato	10	ISTISAN 2019/7, Met ISSCBA 051
10:2 - FTS	1H,1H,2H,2H-perfluoro dodecansolfonato	100	ISTISAN 2019/7, Met ISSCBA 051

<i>Fluorotelomeri carbossilici</i>			
6:2 - FTCA	2H,2H-perfluoro ottancarbossilato	100	ISTISAN 2019/7, Met ISSCBA 051
8:2 - FTCA	2H,2H-perfluoro decancarbossilato	100	ISTISAN 2019/7, Met ISSCBA 051
10:2 - FTCA	2H,2H-perfluoro dodecarbossilato	100	ISTISAN 2019/7, Met ISSCBA 051

2. Risultati e discussione

2.1. Acqua

La Tabella 4 riporta i risultati delle analisi eseguite sull'acqua di controllo (acqua in bottiglia) e sull'acqua di pozzo prelevata nella corta agricola di via Lorè usate per l'esperimento di cottura. Tutti i PFAS determinati nell'acqua di controllo sono risultati inferiori al limite di determinazione mentre alti livelli di PFAS sono stati misurati nell'acqua di pozzo.

La somma dei PFAS in questa acqua risulta essere di 28.159 ng/L. Il PFOA è il composto più abbondante (>10.000 ng/L) e rappresenta il 36 % della somma dei PFAS misurati; il resto della miscela è costituito da quattro acidi perfluoroalchilici a catena corta, tutti con concentrazioni maggiori di 1.000 ng/L, ovvero PFBA, PFPeA, PFHxA e PFBS, i quali, uniti al PFOA, costituiscono il 97% della concentrazione totale di PFAS determinata. La concentrazione totale di PFAS nell'acqua di pozzo della corte agricola, che ammonta a quasi 30.000 ng/L, supera di ben 300 volte il limite stabilito di recente per l'acqua potabile in Italia per la somma dei PFAS (D.Lgs 18/2023).

La concentrazione di PFOA è conforme ai valori di monitoraggio per l'acqua di falda del comune di Lonigo, come riportato sui dati pubblicati dalla Regione Veneto (<https://www.arpa.veneto.it/dati-ambientali/open-data/idrosfera/concentrazione-di-sostanze-perfluoroalchiliche-pfas-nelle-acque-prelevate-da-arpav>). Gli elevati livelli di PFAS dell'acqua di pozzo sono confrontabili con quelli solitamente rilevati nelle acque sotterranee di aree fortemente colpite da fonti primarie di inquinamento (Johnson et al., 2022).

Tabella 4 PFAS nei campioni acquosi rilevati a concentrazione >LOQ

Composto	Acqua in bottiglia ng/l	Acqua di pozzo ng/l
PFBS	<10	1500
PFHxS	<10	271
PFOS	<10	28
PFBA	<10	7380
PFPeA	<10	4620
PFHxA	<10	3520
PFHpA	<10	800
PFOA	<10	10040

2.2. Variazione concentrazione PFAS nell'acqua durante l'ebollizione

Il volume dell'acqua e la concentrazione dei PFAS durante l'ebollizione sono stati monitorati nel tempo (Figura 3).

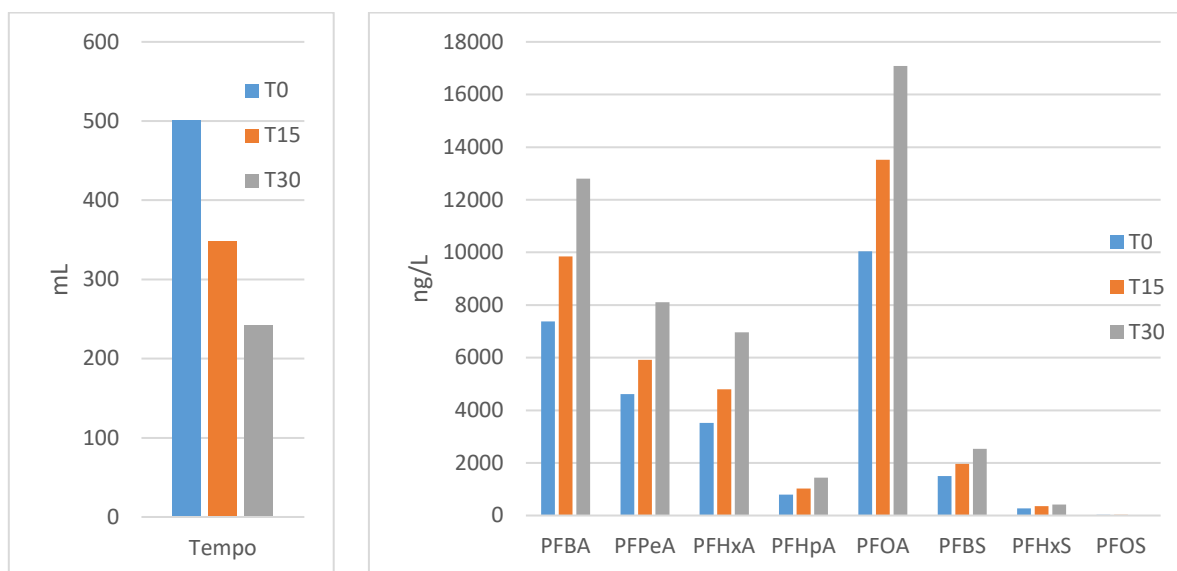


Figura 3 Variazione del volume (mL) dell'acqua di pozzo e della concentrazione di PFAS (ng/L) nella stessa acqua durante l'ebollizione (T0 inizio, T15 dopo 15 minuti e T30 dopo 30 minuti).

In cucina, durante la lessatura, i due fenomeni, perdita d'acqua per evaporazione e perdita di PFAS adesi all'aerosol, avvengono contemporaneamente. Infatti a causa della natura tensioattiva di molti PFAS, può avvenire la loro allontanamento dall'acqua attraverso l'aerosol generato durante l'ebollizione. Allo stesso tempo, i PFAS presenti nella soluzione in ebollizione possono concentrarsi a causa dell'evaporazione dell'acqua.

Nel corso del nostro esperimento, è emerso che la perdita d'acqua e la conseguente concentrazione dei PFAS in soluzione hanno un effetto prevalente sulla perdita di PFAS dalla stessa soluzione attraverso l'aerosol. Infatti, si è osservato un graduale aumento della concentrazione dei PFAS nell'acqua di cottura al variare del tempo di ebollizione (Figura 3, destra), corrispondente ad una significativa perdita d'acqua causata dall'evaporazione durante la cottura (Figura 3, sinistra).

2.3. Suolo, frutta e ortaggi

La Tabella 5 riporta i risultati delle analisi di PFAS su campioni di frutta, ortaggi e suolo prelevati presso l'orto della corte agricola di via Lorè. Tutte le sostanze PFAS non riportate avevano concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità.

Tabella 5 PFAS nei campioni di frutta, ortaggi e suolo. In tabella vengono riportati solo i dati dei composti con valori superiori al limite di rilevanza analitica, mentre per tutte le altre molecole ricercate le analisi hanno evidenziato concentrazioni inferiori al limite di rilevanza. *pf* = peso fresco; *ps* = peso secco

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

Le analisi condotte sul suolo utilizzato hanno rivelato un livello di PFOA equivalente a quanto precedentemente riportato da ARPA Veneto per il comune di Lonigo nel loro studio intitolato "Presenza di PFAS nei suoli delle zone interessate dalla contaminazione delle acque superficiali" (ARPA Veneto, 2016). I livelli misurati risultano in linea con i valori riportati nella letteratura scientifica per i suoli influenzati dall'irrigazione con acqua sotterranea contaminata da PFAS (Brusseau et al., 2021). Inoltre, il pattern di distribuzione dei PFAS nel campione di suolo (PFOA e acidi perfluorocarbossilici a catena corta con elevata mobilità) che riflette quello dell'acqua sotterranea (Figura 4) fornisce una chiara conferma dell'origine della contaminazione del suolo derivante dall'uso prolungato di acqua contaminata per l'irrigazione.

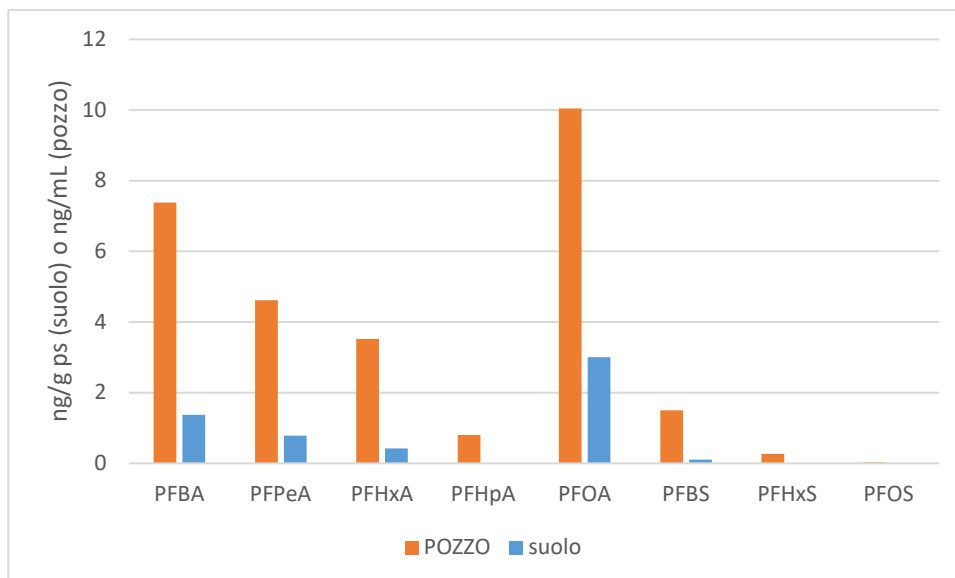


Figura 4 Concentrazione di PFAS (ng/g ps) del suolo nell'orto della corte agricola di via Lorè e nell'acqua di pozzo contaminata (ng/mL equivalenti a 1000 ng/L) utilizzata per irrigare.

Come previsto, la frutta e la verdura coltivate nell'orto domestico della corte agricola di via Lorè mostrano livelli significativi di PFAS a catena corta (PFBA e PFPeA) mentre si osservano livelli di contaminazione minori per i PFAS a catena più lunga, come PFHxA e PFOA (Tabella 5 e Figura 5).

Questo risultato è in accordo con quanto noto dalla letteratura scientifica, cioè che l'accumulo di PFAS nelle piante diminuisce all'aumentare della lunghezza della catena alchilica fluorurata, sia per gli acidi carbossilati che per quelli solfonati (Lesmeister et al., 2021). In effetti, i fattori di accumulo medi rispetto al suolo ($\log BAF$) calcolati su peso secco, risultano essere rispettivamente di 1,5; 0,8; 0,21; -1,1 e 0,17 per PFBA, PFPeA, PFHxA, PFOA e PFBS. Questi valori sono coerenti con quelli riportati in altri studi scientifici sull'assorbimento di residui di PFAS dai terreni contaminati (Lesmeister et al., 2021) e confermano che la principale fonte di PFAS nei prodotti dell'orto presso la corte di via Lorè è il trasferimento dei PFAS dal suolo contaminato e dall'acqua di irrigazione, alle piante.

Frutta e verdura dell'orto domestico di via Lorè presentano livelli di PFAS sempre superiori, ma vicini ai massimi valori riscontrati in prodotti agricoli analoghi nell'ambito della prima caratterizzazione del livello di contaminazione da PFAS delle principali produzioni agro-zootecniche dell'area rossa svolto su richiesta della regione Veneto dal Dipartimento di Sicurezza Alimentare, Nutrizione e Sanità Pubblica Veterinaria (DSANV) dell'Istituto Superiore di Sanità (Mamme NO PFAS e Greenpeace Italia, 2021 e ISS, 2019).

Questo evidenzia chiaramente che la situazione in via Lorè rappresenta un caso estremo. Tuttavia, è importante notare che non è un caso isolato ma che situazioni analoghe si riscontrano anche in altre aree della regione.

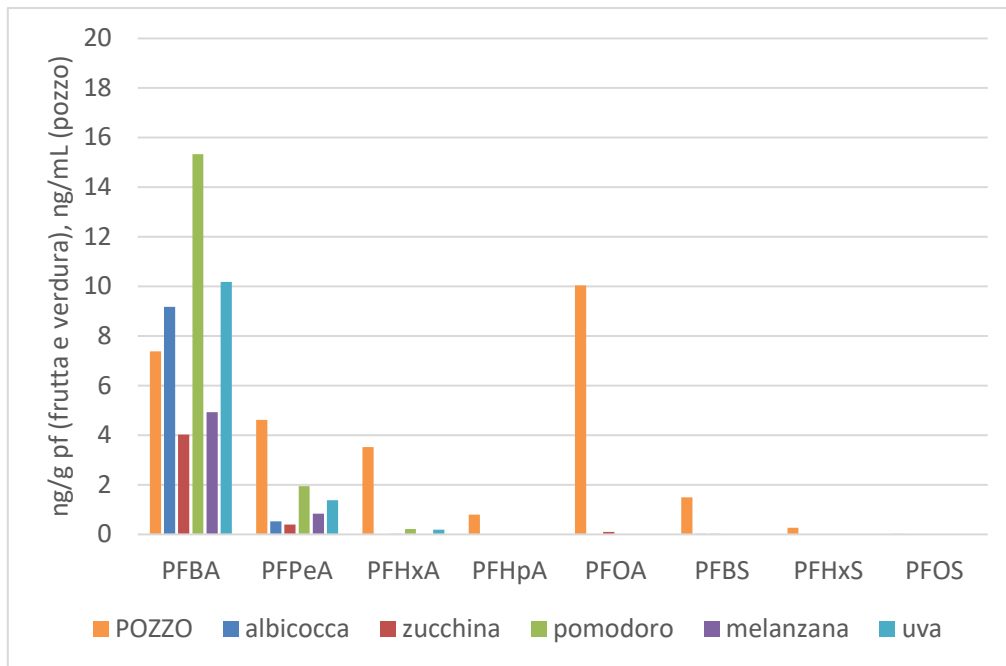


Figura 5 Concentrazione di PFAS (ng/g pf) nei vegetali coltivati nell'orto della corte agricola di via Lorè e nell'acqua di pozzo contaminata (ng/mL equivalenti a 1000 ng/L) utilizzata per irrigare.

2.4. Alimenti lessati

In Figura 6 è riassunto il processo seguito nell'esperimento di lessatura.

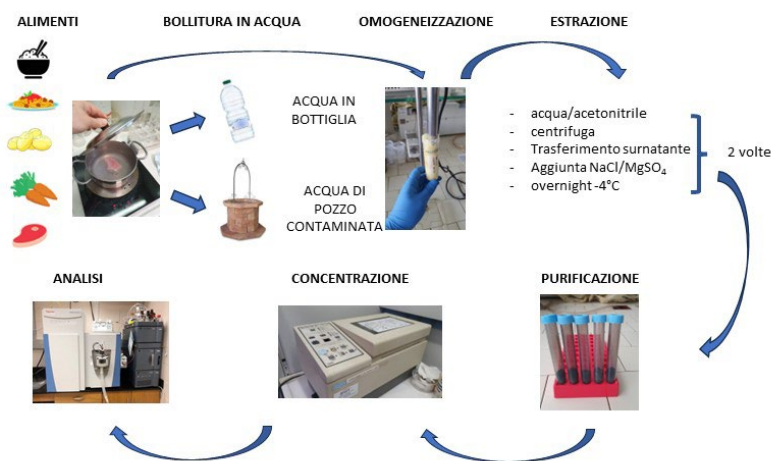


Figura 6 Riassunto del processo di cottura, estrazione e analisi degli alimenti.

L'assorbimento dell'acqua durante la lessatura è un processo fondamentale in cucina, particolarmente quando si cuociono alimenti come pasta, riso, legumi o verdure. Questo processo coinvolge il passaggio di acqua attraverso le pareti cellulari o le superfici degli alimenti mentre sono immersi in acqua bollente. L'acqua penetrando negli alimenti può trasferire i PFAS che la contaminano e contribuire alla contaminazione dei cibi cucinati.

Nel corso della nostra sperimentazione, abbiamo valutato l'assorbimento d'acqua confrontando il peso dell'alimento alla fine della cottura con quello dell'alimento non cotto (Tabella 2). I risultati

indicano che riso e pasta hanno più che raddoppiato il loro peso iniziale, suggerendo un assorbimento significativo di acqua durante la cottura in questi alimenti. Diversamente, carota e patata hanno evidenziato un leggero incremento di peso (circa il 7%), mentre il muscolo manzo ha subito una discreta perdita di peso pari a 42% (Figura 7).

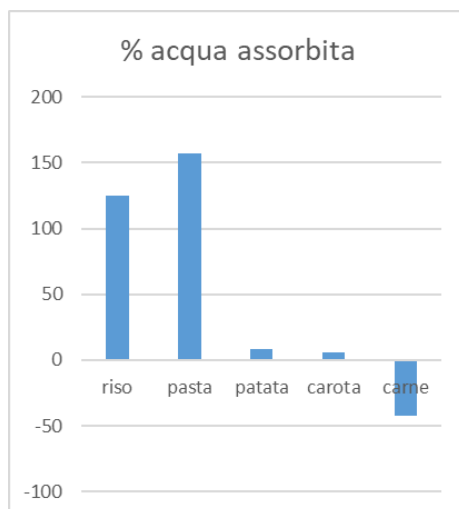


Figura 7 Percentuale di acqua assorbita in cottura rispetto al peso a crudo.

Gli alimenti utilizzati per la sperimentazione ed impiegati nella prova con acqua contaminata, erano privi di PFAS, infatti quelli cucinati con acqua di controllo non hanno mostrato livelli di PFAS superiori al limite di quantificazione. Gli stessi alimenti cucinati con l'acqua di pozzo della corte agricola di via Lorè sono, invece, risultati significativamente contaminati dai PFAS presenti a maggiore concentrazione nell'acqua di cottura (Tabella 6 e Figura 8).

Tabella 6 PFAS nei campioni di alimenti lessati con acqua di pozzo contaminata. In tabella vengono riportati solo i dati dei composti con valori superiori al limite di rilevabilità analitica, mentre per tutte le altre molecole ricercate le analisi hanno evidenziato concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità. pf = peso fresco.

Alimenti lessati ng/g pf	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFBS	PFHxS	PFOS
Riso	2,65	1,56	<0,10	1,56	4,52	<0,50	<0,25	<0,25
Pasta	8,45	2,72	2,59	1,77	6,95	2,04	<0,25	<0,25
Patata	1,46	1,00	0,58	0,39	4,44	0,85	<0,25	<0,25
Carota	1,64	1,00	0,75	0,35	2,83	0,84	<0,25	<0,25
Carne	<0,25	<0,25	0,56	<0,05	3,88	0,52	0,28	<0,25

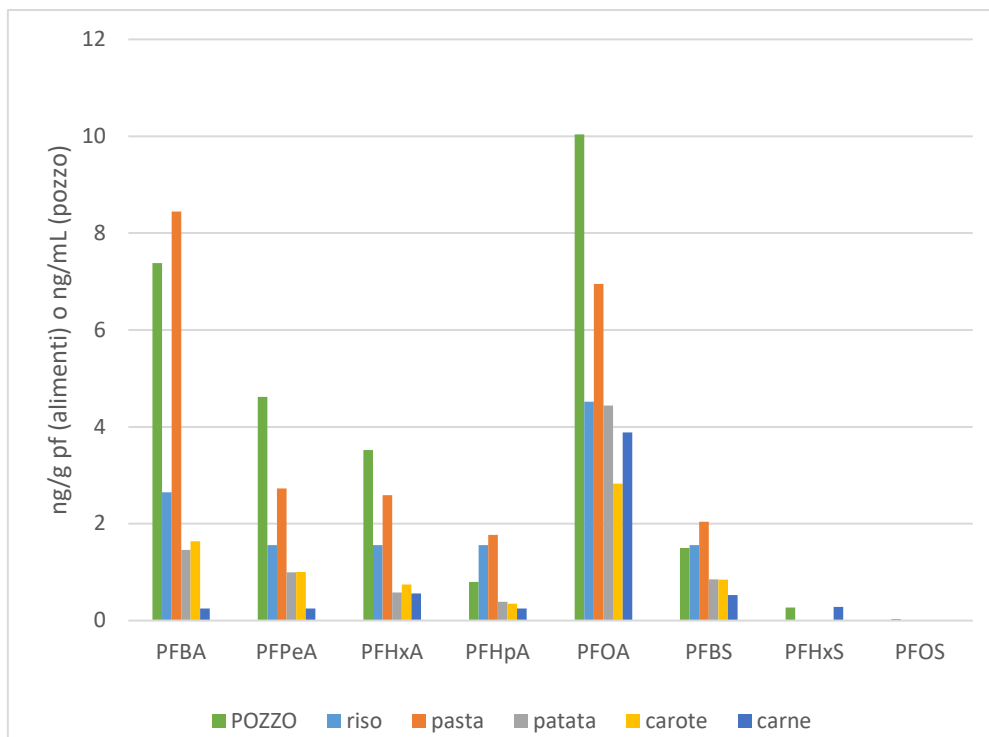


Figura 8 Concentrazione di PFAS (ng/g pf) negli alimenti lessati e nell'acqua di pozzo contaminata (ng/mL equivalenti a 1000 ng/L) utilizzata per la cottura.

Mentre nei prodotti agricoli l'arricchimento dei PFAS è in funzione del numero di carboni fluorurati come descritto sopra, la contaminazione degli alimenti durante la cottura non sembra dipendere dalla lunghezza della catena alchilica fluorurata e/o dal gruppo funzionale acido. Il profilo di distribuzione dei PFAS negli alimenti cotti è invece molto simile a quello dell'acqua impiegata per la cottura (Figura 8).

E' stato quindi determinato il fattore di arricchimento dovuto alla cottura come il rapporto tra la concentrazione nell'alimento (ng/g pf) e la concentrazione in acqua di pozzo impiegata per la cottura (ng/mL) (Tabella 7).

Tabella 7 Fattori di arricchimento durante la lessatura (concentrazione nell'alimento (ng/g pf) diviso la concentrazione in acqua di pozzo impiegata per la cottura (ng/mL))

Fattore di arricchimento	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFBS	media	dev st
Riso	0,3	0,3	n/a	1,4	0,3	n/a	0,7	0,6
Pasta	1,0	0,5	0,6	1,9	0,6	1,2	1,0	0,5
Patata	0,2	0,2	0,1	0,4	0,4	0,5	0,3	0,2
Carota	0,2	0,2	0,1	0,3	0,2	0,4	0,3	0,1
Carne	n/a	n/a	0,1	n/a	0,3	0,3	0,2	0,1

È evidente che questo fattore rimane relativamente costante tra i diversi composti all'interno dello stesso alimento, ma assume valori diversi tra alimenti differenti. Pasta e riso, che sono anche gli alimenti con il maggior assorbimento d'acqua, presentano mediamente fattori di arricchimento maggiori, mentre l'arricchimento dei PFAS in carne, patata e carota è minore e simile tra i diversi alimenti (Figura 9).

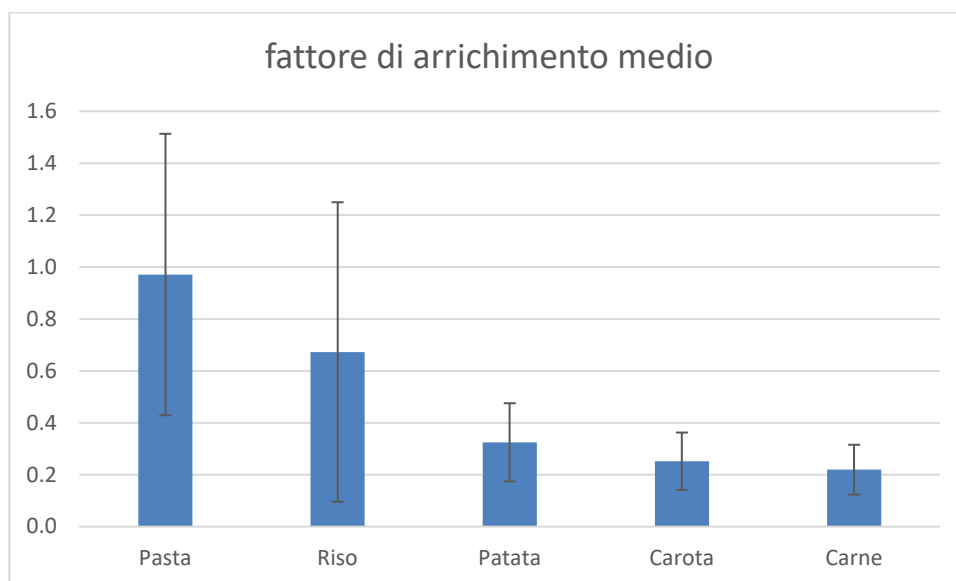


Figura 9 Fattore di arricchimento medio per i PFAS negli alimenti lessati.

È possibile semplificare l'analisi del contributo dell'acqua adsorbita durante la lessatura sulla contaminazione dei cibi cucinati confrontando i ng di PFAS contenuti in un bicchiere d'acqua contaminata (170 mL) utilizzata per la cottura con i ng per porzione di alimento lessato come riportato in Tabella 8 (peso delle porzioni indicative).

I ng di PFAS presenti in una porzione di pasta cotta equivalgono a quelli contenuti in bicchiere d'acqua, mentre i ng di PFAS in una porzione di riso o di patate lessate corrispondono a quasi mezzo bicchiere d'acqua contaminata.

Tabella 8 Calcolo di bicchieri d'acqua contaminata (bicchieri equivalenti) corrispondenti all'assunzione di una porzione media in grammi di alimenti commerciali lessati (valori indicativi).

	Porzione bicchiere o peso cotto (lessati)	Somma PFAS ng per bicchiere o per porzione	Bicchieri equivalenti
Bicchiere d'acqua	170 mL	4787	1
Alimenti commerciali lessati			
Riso	200 g	2057	0.4
Pasta	200 g	4905	1.0
Patata	200 g	1743	0.4
Carota	200 g	1481	0.3
Carne	100 g	525	0.1

Sebbene si è scelto alimenti con contenuto proteico, lipidico e glucidico molto diverso, a casa dell'esiguo set di dati non è possibile speculare su quale costituente degli alimenti sia responsabile di un maggior accumulo di PFAS durante la cottura. I dati invece permettono di evidenziare che per tutti

gli alimenti esaminati l'acqua di lessatura rappresenta un significativo mezzo di contaminazione da PFAS degli alimenti cucinati e che quelli che assorbono acqua durante la cottura (come pasta e riso) sono gli alimenti che presentano fattori di arricchimento più elevati.

2.5. Confronto della possibile esposizione a PFAS attraverso prodotti agricoli coltivati con acqua contaminata consumati crudi e cottura degli alimenti utilizzando la stessa acqua contaminata

Come già sottolineato il set di dati è composto da pochi campioni e analisi e non è possibile effettuare una valutazione del rischio di esposizione ai PFAS attraverso gli alimenti e l'acqua. Eppure, il confronto dei risultati di frutta e verdura coltivati per autoconsumo nella corte agricola di via Lorè e degli alimenti lessati con l'acqua del pozzo della corte può offrire suggerimenti preziosi su quale dei vari alimenti consumati può rappresentare un maggior rischio di esposizione.

La prima difficoltà per un confronto è dovuta al fatto che i composti presenti nella frutta e verdura (soprattutto PFAA a catena corta) sono diversi da quelli dei cibi lessati che invece rispecchiano di più, sia come presenza che come concentrazioni relative, il profilo di contaminazione dell'acqua di pozzo.

Il TWI (Assunzione Totale Settimanale) derivato dall'EFSA (EFSA, 2020) per la somma di PFOA, PFNA, PFHxS e PFOS, la cosiddetta dell'EFSA-4, pari a 4,4 ng/kg di peso corporeo è il punto di partenza per la valutazione del rischio dei PFAS. L'uomo può essere esposto anche ad altri PFAS oltre a quelli dell'EFSA-4 attraverso gli alimenti e l'acqua potabile (EFSA, 2020; Noorlander et al., 2011). Per tener conto anche degli altri PFAS è possibile utilizzare l'approccio del fattore di potenza relativa (RPF) come utilizzato dal RIVM olandese per valutare i rischi di esposizione ai PFAS (Tabella 9). Questo approccio consente di sommare l'esposizione a due o più PFAS esprimendo la potenza tossicologica di ciascun PFAS rispetto alla potenza di un PFOA scelto come PFAS indice (Zeilmaker et al., 2018; RIVM, 2021).

Tabella 9 Panoramica dei PFAS utilizzati e del loro fattore di potenza relativo (RIVM 2023).

	RPF
PFBA	0,05
PFPeA	0,05
PFHxA	0,01
PFHpA	1
PFOA	1
PFBS	0,001
PFHxS	0,6
PFOS	2

Utilizzando questi RPF, le concentrazioni del singolo PFAS in un campione sono espresse come equivalenti di PFOA (ngPFOAeq/g pf) e di conseguenza sommate in un'unica concentrazione di PFAS espressa come ngPFOAeq/g pf per campione. In questo modo viene preservata la coincidenza delle concentrazioni di PFAS in un campione. Queste concentrazioni sommate vengono successivamente utilizzate per calcolare l'esposizione ai PFAS (Tabella 10).

Tabella 10 Concentrazioni di PFAS nei vari alimenti espressi come PFOA equivalenti calcolati in accordo a RIVM 2023

ngPFOAeq /g pf	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFBS	PFHxS	PFOS	Somma EFSA-4	Somma PFAS
Alimenti commerciali lessati										
Riso	0,01	0,01	0,00	1,56	4,52	0,00	0,00	0,00	4,52	6,10
Pasta	0,04	0,01	0,26	1,77	6,95	0,00	0,00	0,00	6,95	9,04
Patata	0,01	0,00	0,06	0,39	4,44	0,00	0,00	0,00	4,44	4,90
Carota	0,01	0,01	0,07	0,35	2,83	0,00	0,00	0,00	2,83	3,27
Carne	0,00	0,00	0,06	0,00	3,88	0,00	0,17	0,00	4,05	4,11
Prodotti agricoli coltivati su terreno contaminato e non cucinati										
albicocche	0,05	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,06
zucchini	0,02	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00	0,00	0,00	0,10	0,13
pomodori	0,08	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11
melanzana	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03
uva	0,05	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08

Sia la SommaEFSA-4 che Somma dei PFAS espressi come ngPFOAeq/g pf sono molto maggiori negli alimenti lessati utilizzando acqua del pozzo che nella frutta e verdura coltivata per autoconsumo e consumati crudi nella corte agricola. La somma dei PFAS espressa come PFOA equivalente è mediamente più di 50 volte superiore negli alimenti lessati rispetto alla frutta e verdura coltivata (Tabella 10).

Tuttavia la quantità consumata di ciascun prodotto è importante ed incide sui livelli di esposizione. Senza voler addentrarsi a calcolare una reale esposizione con stime di dose esterna che richiederebbe un esame approfondito di molti alimenti ed abitudini alimentari possiamo però calcolare la concentrazione (in PFOA equivalenti) per porzione di alimento e confrontarlo con il valore di TWI derivato dall'EFSA. Per questo confronto, si può assumere che la TWI sia espressa come ngPFOAeq (RIVM, 2021). Il valore di TWI è pari a 4,4 nanogrammi per chilo di peso corporeo, pertanto una persona di 60 Kg di peso può assumere, per rientrare nella soglia tollerabile di EFSA, fino a un massimo di 264 ngPFOAeq ogni settimana. Dalla Tabella 11 è facile concludere che per una persona di peso medio (60/70 kg) è sufficiente una porzione alla settimana dei cibi lessati con acqua contaminata per eccedere di molto tale dose mentre ci vogliono 12 porzioni alla settimana di pomodori (consumato crudo) prodotti su terreno contaminati per raggiungere la soglia indicata dall'EFSA-4.

Tabella 11 Porzione media in grammi di alimenti commerciali lessati o prodotti per autoconsumo (valori indicativi). Somma di PFAS per porzione (ngPFOAeq).

	Porzione g peso cotto (lessati) o fresco (frutta e verdura)	Somma PFAS per porzione ngPFOAeq
Alimenti commerciali lessati		
Riso	200	1220
Pasta	200	1807
Patata	200	980
Carota	200	653
Carne	100	411
Prodotti agricoli coltivati su terreno contaminato e non cucinati		

albicocche	150	9
zucchini	200	25
pomodori	200	22
melanzana	200	6
uva	150	12

Conclusioni

E' noto che l'uso di acqua con PFAS nelle attività agro-zootecniche può essere un fattore importante nel determinare un aumentato ingresso di PFAS nella filiera alimentare e, di conseguenza, un'aumentata esposizione per chi consuma prodotti che da essa originano. Inoltre si presume che l'impiego di acqua contaminata nella preparazione/cottura degli alimenti possa costituire un fattore di esposizione alimentare ai PFAS ma la maggior parte dei dati raccolti sulla contaminazione degli alimenti è stata eseguita sulle matrici alimentari grezze e non sugli alimenti cucinati che potrebbero essere contaminati dall'acqua impiegata per la cottura.

Questo semplice studio non è in grado di completare i dati mancanti per una completa valutazione dell'esposizione alimentare della popolazione esposta sia per quanto riguarda la zona a maggiore impatto di contaminazione da PFAS ('zona rossa') della regione Veneto, e tantomeno in aree meno impattate caratterizzate da una contaminazione diffusa non puntuale. Tuttavia i risultati hanno permesso di confermare che l'acqua di cottura può rappresentare un mezzo di contaminazione importante degli alimenti, responsabile di livelli di esposizione alimentare di PFAS che possono essere di decine di volte superiori di quelli dovuti al consumo di prodotti agricoli irrigati con la stessa acqua.

Bibliografia

Alves, R.N., Maulvault, A.L., Barbosa, V.L., Cunha, S., Kwadijk, C., Alvarez-Munoz, D., Rodriguez-Mozaz, S., Aznar-Aleman, O., Eljarrat, E., Barcelo, D., Fernandez-Tejedor, M., Tediosi, A., Marques, A., 2017. Preliminary assessment on the bioaccessibility of contaminants of emerging concern in raw and cooked seafood. *Food Chem Toxicol* 104, 69-78. doi:10.1016/j.fct.2017.01.029

ARPA Veneto, 2016. Inquinamento da sostanze perfluoralchiliche (PFAS). Approfondimento in merito alla presenza di PFAS nei suoli delle zone interessate dalla contaminazione delle acque superficiali.

Bil W, Zeilmaker M, Fragki S, Lijzen J, Verbruggen E, Bokkers B (2021). Risk assessment of per- and polyfluoroalkyl substance mixtures: A relative potency factor approach. *Environmental Toxicology and Chemistry* 40: 859-870. <https://doi.org/10.1002/etc.4835>.

Brusseau, M.L., Anderson, R.H., Guo, B., 2020. PFAS concentrations in soils: Background levels versus contaminated sites. *Sci. Total. Environ.* 740, 140017. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.140017

DECRETO LEGISLATIVO 23 febbraio 2023 , n. 18. Attuazione della direttiva (UE) 2020/2184 del Parlamento europeo e del Consiglio, del 16 dicembre 2020, concernente la qualità delle acque destinate al consumo umano.

Dewapriya, P., Chadwick, L., Gorji, S.G., Schulze, B., Valsecchi, S., Samanipour, S., Thomas, K.V., Kaserzon, S.L., 2023. Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in consumer products: Current knowledge and research gaps. *Journal of Hazardous Materials Letters* 4. doi:10.1016/j.hazl.2023.100086

EFSA, Schrenk, D., Bignami, M., Bodin, L., Chipman, J.K., del Mazo, J., Grasl-Kraupp, B., Hogstrand, C., Hoogenboom, L., Leblanc, J.C., Nebbia, C.S., Nielsen, E., Ntzani, E., Petersen, A., Sand, S., Vleminckx, C., Wallace, H., Barregård, L., Ceccatelli, S., Cravedi, J.P., Halldorsson, T.I., Haug, L.S., Johansson, N., Knutsen, H.K., Rose, M., Roudot, A.C., Van Loveren, H., Vollmer, G., Mackay, K., Riolo, F., Schwerdtle, T., 2020. Risk to human health related to the presence of perfluoroalkyl substances in food. *EFSA Journal* 2020;18(9):6223. doi:10.2903/j.efsa.2020.6223

Ferrario, C., Valsecchi, S., Lava, R., Bonato, M., Polesello, S., 2021. Determination of perfluoroalkyl acids in different tissues of graminaceous plants. *Analytical Methods* 13, 1643-1650. doi:10.1039/d0ay02226h

GreenPeace Italia, 2023. PFAS in Veneto, decine di famiglie non hanno ancora accesso all'acqua pulita. Greenpeace Italia: «Una situazione inaccettabile». <https://www.greenpeace.org/italy/storia/17125/pfas-in-veneto-decine-di-famiglie-non-hanno-ancora-accesso-allacqua-pulita-greenpeace-italia-una-situazione-inaccettabile/>

Ingelido, A.M., Abballe, A., Gemma, S., Dellatte, E., Iacovella, N., De Angelis, G., Marra, V., Russo, F., Vazzoler, M., Testai, E., De Felip, E., 2020. Serum concentrations of perfluorinated alkyl substances in farmers living in areas affected by water contamination in the Veneto Region (Northern Italy). *Environ. Int.* 136, 105435. doi:10.1016/j.envint.2019.105435

ISS, 2019. CONTAMINAZIONE DA SOSTANZE PERFLUOROALCHILICHE IN VENETO VALUTAZIONE DELL'ESPOSIZIONE ALIMENTARE E CARATTERIZZAZIONE DEL RISCHIO. <https://sian.aulss9.veneto.it/index.cfm?method=mys.apridoc&iddoc=3191>

Johnson, G.R., Brusseau, M.L., Carroll, K.C., Tick, G.R., Duncan, C.M., 2022. Global distributions, source-type dependencies, and concentration ranges of per- and polyfluoroalkyl substances in groundwater. *Sci. Total. Environ.* 841, 156602. doi:10.1016/j.scitotenv.2022.156602

Lesmeister, L., Lange, F.T., Breuer, J., Biegel-Engler, A., Giese, E., Scheurer, M., 2021. Extending the knowledge about PFAS bioaccumulation factors for agricultural plants - A review. *Sci. Total. Environ.* 766, 142640. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.142640

Mamme NO PFAS e Greenpeace Italia, 2021. Piano di campionamento degli alimenti per la ricerca di sostanze Perfluoroalchiliche. <https://www.greenpeace.org/static/planet4-italy-stateless/2021/09/7818ce34-pfas-negli-alimenti-dellarea-rossa-del-veneto.pdf>

Mazzoni, M., Polesello, S., Rusconi, M., Valsecchi, S., 2016. Liquid chromatography mass spectrometry determination of perfluoroalkyl acids in environmental solid extracts after phospholipid removal and on-line turbulent flow chromatography purification. *J. Chromatogr. A* 1453, 62-70. doi:10.1016/j.chroma.2016.05.047

Noorlander C, van Leeuwen S, te Biesebeek JD, Mengelers M, Zeilmaker M (2011). Levels of perfluorinated compounds in food and dietary intake of PFOS and PFOA in the Netherlands. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 59: 7496-7505. <https://doi.org/10.1021/jf104943p>.

Regione del Veneto, 2017. Contaminazione da sostanze perfluoroalchiliche (PFAS). Available at: <http://repository.regione.veneto.it/public/c8bd0b54945daea3d01f92267c106e5f.php?lang=it&dl=true>

RIVM (2021). Notitie implementatie van de EFSA som-TWI PFAS. Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM), Bilthoven. <https://www.rivm.nl/sites/default/files/202104/Notitie%20implementatie%20EFSA-TWI%20PFAS.pdf>.

RIVM, 2023. Risk assessment of exposure to PFAS through food and drinking water in the Netherlands, RIVM report 2023-0011.

Taylor, M.D., Nilsson, S., Braunig, J., Bowles, K.C., Cole, V., Moltschaniwskyj, N.A., Mueller, J.F., 2019. Do conventional cooking methods alter concentrations of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in seafood? *Food Chem Toxicol* 127, 280-287. doi:10.1016/j.fct.2019.03.032

Vassiliadou, I., Costopoulou, D., Kalogeropoulos, N., Karavoltos, S., Sakellari, A., Zafeiraki, E., Dassenakis, M., Leondiadis, L., 2015. Levels of perfluorinated compounds in raw and cooked Mediterranean finfish and shellfish. *Chemosphere* 127, 117-126. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.12.081

Veneto 2023. PIANO DI SORVEGLIANZA SANITARIA SULLA POPOLAZIONE ESPOSTA A PFAS. Rapporto n. 17 - Maggio 2023 <https://www.regione.veneto.it/documents/10793/12935055/Bollettino+PFAS+n.+17+-+maggio+2023.pdf/95cd8c4c-8790-4725-b5b0-f3cd089b51cc>

Zeilmaker MJ, Fragki S, Verbruggen EMJ, Bokkers BGH, Lijzen JPA (2018). Mixture exposure to PFAS: A Relative Potency Factor approach. RIVM report 2018-0070. National Institute for Public Health and the Environment (RIVM). <https://doi.org/10.21945/RIVM-2018-0070>.