

Comportamento ambientale e bioaccumulo dei PFAS

Teresa Lettieri

European Commission, DG Joint Research Centre, Ispra (VA)

1. PFAS nell' ambiente

Per i loro molteplici usi, i composti per- e poli-fluoroalchilici (PFAS), sono rilasciati nell'ambiente (suolo, acque e anche nell'aria) sia come residui del prodotto nel loro uso, impurità durante la produzione e anche infine, come prodotti di degradazione (Fig. 1).

Gli acidi perfluoro alchilici (PFAAs) con i loro anioni sono tra quelli più studiati e con maggior controllo dal punto di vista regolatorio. Essi sono suddivisi in acidi carbossilici fluoronati (*perfluoroalkyl carboxylic acids*, PFCAs) e acidi sulfonici fluoronati (*perfluoroalkyl sulphonic acids*, PFSAs). Essi sono altamente persistenti nell'ambiente. Per questo il *nickname* di queste sostanze è “*forever*” ossia presenti per sempre (Niegowska, *et. al.*, 2021).

Possono essere classificati a catena corta e lunga, a seconda del numero di carbonio nella catena fluorinata che li distingue per le loro caratteristiche e comportamenti nell'ambiente (Tabella 1). Difatti, come mostrato nella Tabella 2, quelli a catena corta, tendono ad essere più solubili in acqua, mobili in acqua e suolo, quindi facilmente trasportabili anche nell'aria e nelle falde acquifere (OECD 2013). Differentemente quelli a catena lunga sono idrofobici (idrorepellenti) e tendono a bioaccumularsi negli animali pertanto considerati molto più tossici e, poichè tendono a legarsi a particelle presenti nell'acqua o suolo, sono meno mobili (Li F *et al.*, 2020).

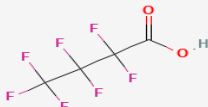
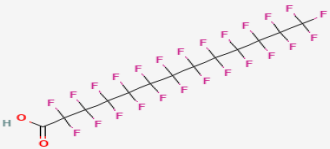
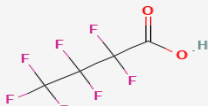
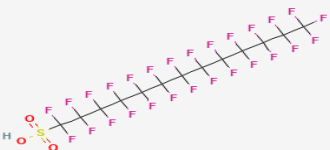
Tabella 1. La tabella mostra le principali caratteristiche in termine di mobilità e di bioaccumulo (Adattata da Niegowska, et. al., 2021).

Physicochemical properties	Short-chain PFAS	Long-chain PFAS
Water solubility	Higher	Lower
Water/soil mobility	Higher	Lower
Adsorption to soil and sediment	Lower	Higher
Bioaccumulation potential in animals	Lower	Higher
Bioaccumulation potential in plants	Higher	Lower

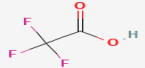
Tra quelli a catena corta, attualmente i riflettori sono puntati sul trifluoroacetico (TFA), la cui struttura è mostrata nella Tabella 3. Il TFA si può generare da diversi precursori, non solo i PFAS, ma anche dai refrigeranti, pesticidi e prodotti farmaceutici. Un incremento del TFA è stato osservato nelle acque di falde e di superficie, ma ancora sulla tossicità ci sono degli studi in corso per valutare gli effetti in maniera più approfondita. L'Autorità Europea per la Sicurezza Alimentare (EFSA)

sta svolgendo uno studio con gli esperti su questo composto per poter determinare la massima concentrazione tollerabile a livello giornaliero o settimanale.

Tabella 2. Esempi di PFAS a catena corta e lunga sia degli acidi carbossilici fluorinati che quelli sulfonici. A determinare la lunghezza dei PFAS, è il numero totale di atomi del carbonio che è sempre fluorinato eccetto quello terminale che può essere carbossilico (PFCAs) o sulfonico (PFSAs). Fa eccezione il PETrDS, poiché tutti gli atomi di carbonio sono fluorinati (Adattata da Niegowska, et. al., 2021).

PFCAs (Perfluoroalkyl carboxylic acids)					
Tipo di catena	Acronimo	Nome chimico	Struttura chimica in 2D*	Numero di carbonio totali	Numero di carbonio legati al fluoro
Corta	PFBA	Acido perfluorobutanoico		4	3
Lunga	PFTTrDA	Acido Perfluorotridecanoico		13	12
PFSAs (perfluoroalkane sulfonic acids)					
Corta	PFBS	Acido perfluorobutan sulfonico		4	3
Lunga	PFTTrDS	Acido perfluorotridecane sulfonico		13	13

*Immagini prese da Pubchem. NIH. National Institutes of Health (.gov).

Tipo di catena	Acronimo	Nome chimico	Struttura chimica in 2D*	Numero di carbonio totali	Numero di carbonio legati al fluoro
Ultra corta	TFA	Acido trifluoroacetico		2	1

*Immagini prese da Pubchem. NIH. National Institutes of Health (.gov).

Tabella 3. Trifluoroacetico (TFA). Il TFA è un PFAS a catena ultracorta, costituito da due atomi di carbonio totali di cui uno fluorinato. Il TFA può essere un prodotto di degradazione non solo dei PFAS a catena lunga ma anche di altre sostanze, come refrigeranti, pesticidi e prodotti farmaceutici.

1.1 PFAS nel suolo e nell' acqua

I PFAS sono distribuiti nell'ambiente in tutto il mondo principalmente attraverso il sistema dei rifiuti dei siti di produzione industriale (ad esempio, fanghi di depurazione o acque reflue), i siti dove sono stati utilizzati le schiume antincendio, soprattutto nelle aree di addestramento ed aeroporti (Dauchy *et al.*, 2017), a causa di un trattamento inefficiente delle acque reflue (EFSA *et al.*, 2020) o il percolato di discarica che porta alla contaminazione delle falde acquifere circostanti (Hepburn *et al.*, 2019) (Fig. 1). Quest'ultimo mostra un'abbondante presenza di PFOA, altri PFAA a catena corta e loro precursori (Hamid *et al.*, 2018).

Il suolo contaminato a causa dell'applicazione di fanghi di depurazione è stato indicato come un serbatoio significativo di PFAS, da cui le sostanze migrano verso le acque superficiali, i sedimenti superficiali e le acque sotterranee, come recentemente concluso sulla base dell'analisi globale delle concentrazioni ambientali di PFAS (Brusseau *et al.*, 2020). In particolare, la ritenzione a lungo termine.

Sebbene la produzione industriale di PFOA

e PFOS è terminata, il rilascio di PFAS a catena lunga nei corpi idrici continuerà in futuro a causa della degradazione dei precursori dei PFAS da sedimenti, suolo e ghiaccio (Ahrens 2011). Il PFOS, un fluorocarburo C8, è uno dei PFAS a catena lunga maggiormente presenti nell'ambiente con un elevato potenziale di biomagnificazione, motivo per cui la sua rilevazione nel biota è significativamente più elevata rispetto al PFOA, una sostanza fluorurata C7. Sebbene si trovino a concentrazioni simili in invertebrati, pesci, uccelli, rettili e mammiferi, i PFOS possono essere fino a tre ordini di grandezza superiori al PFOA (Ahrens and Bundshun, 2014). Anche i PFAS a catena lunga (fino a C13) sono presenti nell'ambiente e le loro concentrazioni aumentano a seconda dell'area geografica e del livello trofico (Sturm and Ahrens, 2010).

Le sostanze polifluorurate contenenti 4, 5, 6 e 7 atomi di carbonio sono le più abbondanti nell'ambiente, con PFBS e PFBA che rappresentano oltre il 50% del totale, nell'aria (Ahrens *et al.*, 2011), nel suolo e nei rifiuti (O'Connell *et al.*, 2012), nelle acque superficiali e sotterranee (Banzhaf *et al.*, 2017) e negli oceani (Kwok *et al.*, 2015).

Come riportato da Li *et al.*, 2020, le concentrazioni delle molecole a catena corta più rappresentate nell'acqua potabile sono piuttosto uniformi, variando da 10-104 ng/L per PFBA (catena corta), 10-80 ng/L per PFBS, 10-324 ng/L per PFHpA,

10-318 ng/L per PFHxA e 10-191 ng/L per PFPeA. In laghi e fiumi, la concentrazione osservata a livello Europeo per 17 PFAS è in un range tra 1 e 100 ng, con FBA di 100 ng/L simile alla concentrazione nelle acque potabili, ed PFOA 33 ng/L (dossier PFAS, 2022) essendo a catena lunga, è più bioaccumulabile e quindi a concentrazione inferiore nelle acque (Fig. 2).

Inoltre, evidenze scientifiche mostrerebbero che quelli a catena corta risultano rappresentare sempre più una minaccia per l'ambiente e la salute (Du *et al.*, 2015). Essi, più persistenti rispetto a quelli a catena lunga, sono in uso proprio per

sostituire quelli, come PFOA e PFOS, fuori produzione (Brendel *et al.*, 2018). Si assorbono meno nel suolo e nei sedimenti rispetto alle molecole a catena lunga, il che si traduce in una maggiore mobilità nelle acque sotterranee (Brendel *et al.*, 2018).

1.1.1 Bioaccumulo nell'ambiente acquatico

Nell'ambiente acquatico, i PFAS attraversano la membrana cellulare delle alghe attraverso un meccanismo che è più pronunciato per i composti a catena lunga. Di conseguenza, hanno un impatto sugli invertebrati filtratori e sui consumatori primari che si nutrono di quegli organismi

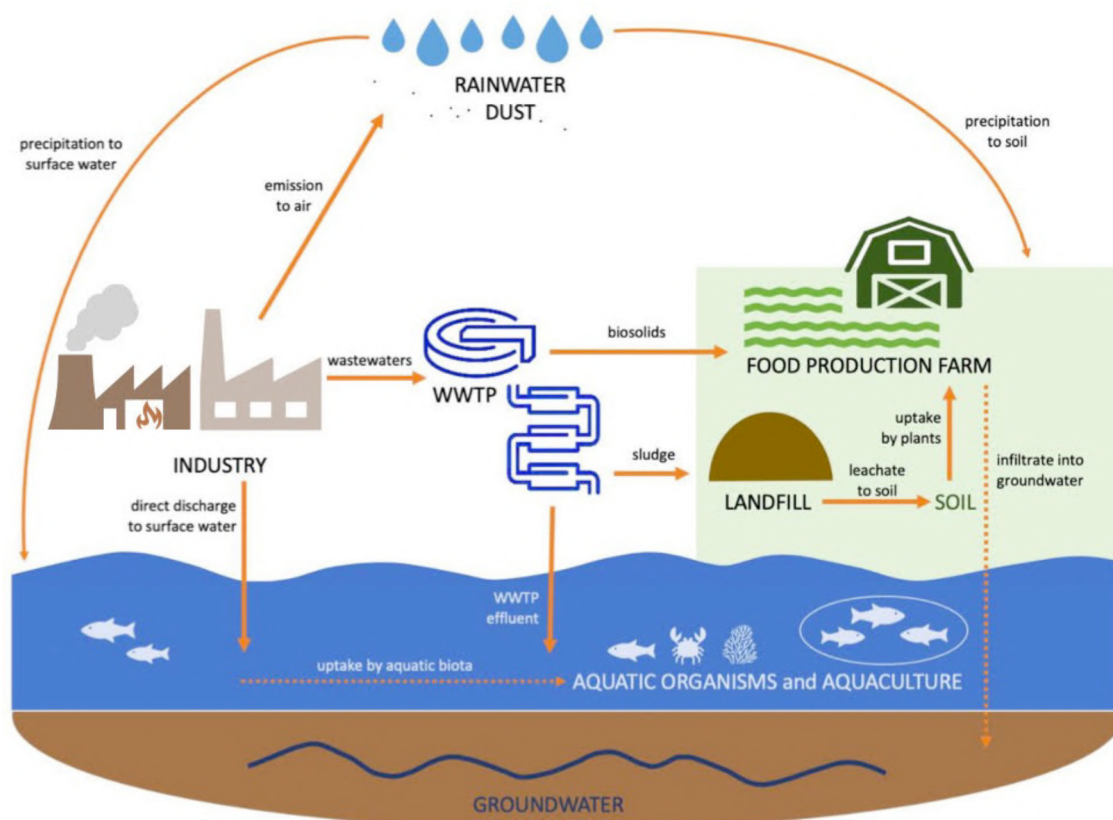


Figura 1. Presenza e rilascio dei PFAS nell'ambiente. I PFAS possono essere rilasciati nell'ambiente in tre modi, i) durante il processo di produzione ed di incenerimento dei rifiuti, possono essere emessi nell'aria e, legati a polveri, in seguito a precipitazioni, vengono rilasciati in acqua e suolo e quindi possono infiltrare nelle falde; ii) direttamente rilasciati nelle acque oppure iii) rimozione incompleta durante il trattamento delle acque reflue e quindi rilascio nelle acque (fiumi e laghi) così come il rilascio può avvenire dall'uso di percolato proveniente da fanghi contaminati e smaltiti in discarica. Quest'ultima fonte, unitamente all'applicazione diretta di fanghi di depurazione contenenti PFAS, può essere assorbita dalle piante, comprese quelle destinate alla produzione alimentare, e/o infiltrarsi negli ecosistemi delle acque superficiali e sotterranee.

autotrofi e successivamente provocano effetti in tutti i vertebrati. Il biomaccumulo attraverso la rete alimentare dipende non solo dalla lunghezza della catena fluoro-carbonio, ma anche dal gruppo funzionale; il solfonato, ad esempio, ha una maggiore tendenza all'accumulo e all'assorbimento rispetto al gruppo carbossilato (Verhaert *et al.*, 2017), il che rende molecole come il PFOS molto più abbondanti del PFOA nei pesci e nei predatori superiori. La biomagnificazione dei PFAS a catena lunga è stata dimostrata in acque di lago e fiume in Europa (Simmonet-Laprade *et al.*, 2019), Hong Kong (Loi *et al.*, 2011) e Cina (Fang *et al.*, 2014).

Il destino e il trasporto dei PFAS, dopo il loro rilascio nell'ambiente e il loro potenziale rischio per gli organismi viventi, sono estremamente influenzati dalle proprietà fisico-chimiche di questi composti.

Oltre alla composizione chimica e alla struttura dei PFAS (ad esempio, lunghezza della catena), fattori come le caratteristiche naturali del sito in cui i PFAS sono stati rilasciati (ad esempio, proprietà del suolo, tipo di corpo idrico, condizioni atmosferiche) influenzano notevolmente la ripartizione, il percorso di trasporto, la trasformazione e l'assimilazione da parte di biota, piante ed esseri umani (ITRC, 2020).

1.2 PFAS nell'atmosfera

I residui di PFAS possono anche diffondersi attraverso l'atmosfera (gas di scarico, volatilizzazione, polvere) e contaminare il suolo e l'acqua a seguito delle precipitazioni (Fig. 1). Oltre ai siti di produzione di PFAS, l'aria ambiente delle discariche è stata recentemente indicata come potenziale fonte di PFAS atmosferici a causa delle elevate concentrazioni di PFAA, in particolare dei loro precursori semivolatili (Hamid *et al.*, 2018). La presenza di acido trifluoroacetico (TFA) nell'acqua piovana e nell'acqua nebbiosa è stata segnalata negli ultimi decenni a concentrazioni che raggiungono $8,8 \times 10^3$ ng/L (Chen H *et al.*, 2019). Una recente modellazione delle emissioni atmosferiche e del trasporto atmosferico di PFAS ha mostrato che il 5% dei PFAS totali emessi ed il 2.5% di GenX possono depositarsi entro circa 150 km dall'impianto di produzione e raggiungere concentrazioni rispettivamente di circa 0,1 e 10 ng/m³ a 35 km sottovento (D'Ambro *et al.*, 2021). Una serie di altri nuovi PFAS è stata segnalata nelle precipitazioni. Essendo estremamente volatili, le catene fluorurate molto corte non possono essere rimosse dai filtri comunemente utilizzati negli impianti industriali, come nel caso del trifluorometano (CHF₃), un gas 12400 volte più pericoloso della CO₂ per il potenziale di riscaldamento globale.

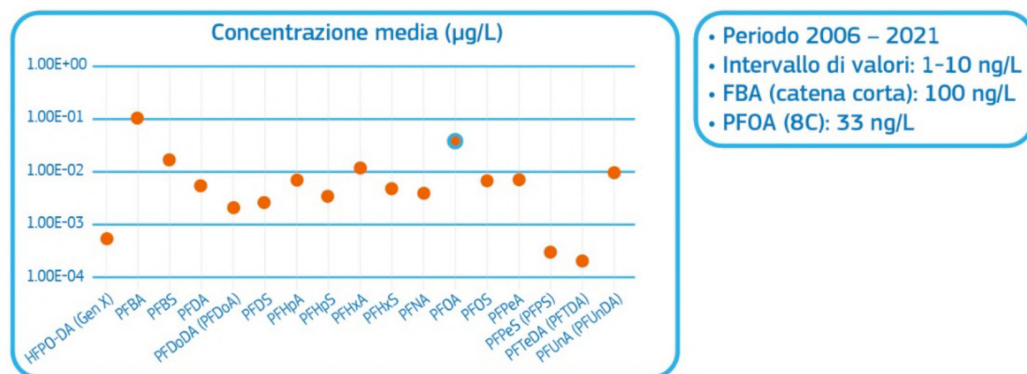


Figura 2. Grafico che illustra la concentrazione media di ben diciassette PFAS (dei ventiquattro inclusi nella direttiva quadro delle acque, WFD) presenti nelle acque dolci misurati in un periodo dal 2006 al 2021 a livello europeo. L'asse Y è in scala logaritmica e il massimo corrispondente ad 1 Mµ/L. PFOA, indicato con i contorni in blue, è il composto di riferimento nella direttiva WFD.

2. PFAS nelle direttive relative alle acque

A livello europeo, nel 2013, la direttiva della protezione delle acque di superfici e costali (Direttiva quadro delle acque, WFD) è stata la prima ad elencare il PFOS tra le sostanze da monitorare, con un valore soglia di protezione molto basso, sottolineandone la tossicità.

Successivamente, la revisione della direttiva europea per le acque potabili (Direttiva, 2020) ha incluso il monitoraggio per 20 PFAS la cui concentrazione soglia è data dalla somma di venti PFAS con un valore soglia di 1 M μ /L o la misura totale dei PFAS con un valore soglia di 0.5 M μ /L. Nell'attuale proposta della revisione della WFD (Press release, 2025), in seguito alla pubblicazione delle linee guide dell'EFSA (2020) per la massima tollerabilità settimanale di quattro PFAS (PFOA, PFNA, PFHxS and PFOS), è stato stabilito il livello soglia nei pesci e nell'acqua. Entrambi i valori sono stabiliti come PFOA-equivalenti di 24 PFAS più TFA basandosi sulla loro somma moltiplicata per il loro fattore di potenza. I valori soglia sono per l'acqua di 4,4 ng/L e nei pesci di 77 ng/L per peso al secco. Per la proposta (Press release, 2025) per la direttiva di falda (acque sotterranee), per allineare con la direttiva di acque potabili, saranno adottati gli stessi valori e in aggiunta a questo, anche il limite dei 4 PFAS (PFOA, PFNA, PFHxS and PFOS)

ad una concentrazione di 4.4 ng/L (Press release, 2025). Per queste due direttive, la proposta è ancora in fase di approvazione e, come tale, possono essere soggetti a variazioni. La figura 3 elenca i PFAS inclusi nelle tre direttive evidenziando quali sono quelli in comune.

Guardando al futuro

Avere delle molecole che siano più sicure, ma che siano in grado di avere delle proprietà simili ai PFAS, è uno dei *goal* e delle sfide che dobbiamo affrontare nei prossimi anni per poterli sostituire ai PFAS attuali.

Un'altra necessità è avere un sistema di monitoraggio dei PFAS totali presenti nell'ambiente e questo è possibile, nel futuro immediato, sviluppando dei saggi *in vitro* in grado di misurare tutti gli effetti dei PFAS che, come sappiamo, agiscono su diversi organi, causando diverse patologie inclusi i tumori.

Infine, è urgentemente necessario, rimuovere i PFAS dall'ambiente. La biotecnologia può avere un ruolo fondamentale in questo stimolando il biorisanamento mediante l'uso di microorganismi già presenti nell'ambiente o una parte dei microorganismi, ossia gli enzimi, in grado di poterli degradare completamente.

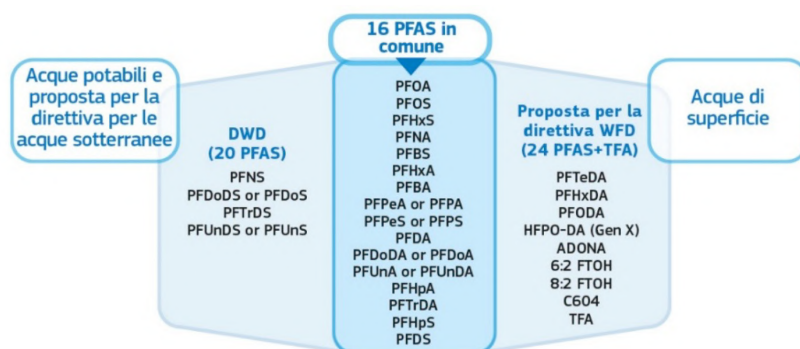


Figura 3. Il Diagramma di Venn elenca quali sono i PFAS che sono stati inclusi nelle direttive Europee, che sono poi implementate da tutti i paesi Europei. In comune alla tre direttive sono 16 PFAS. La proposta della Direttiva delle acque di superfici e costali include oltre ai 24 PFAS anche il TFA. Mentre la direttiva delle acque potabili insieme a quella proposta per le acque sotterranee sono in totale 20.

Referenze

- Ahrens L. (2011). Polyfluoroalkyl compounds in the aquatic environment: a review of their occurrence and fate. *Journal of Environmental Monitoring*. Doi: 10.1039/c0em00373e.
- Ahrens L. and Bundshun M. (2014). Fate and effects of poly- and perfluoroalkyl substances in the aquatic environment: a review. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 33, pp. 1921-1929. Doi:10.1002/etc.2663.
- Banzhaf S., Filipovic M., Lewis J., Sparrenbom C.J., Barthel R. (2017). A review of contamination of surface, ground-, and drinking water in Sweden by perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs). *Ambio*, 46, pp. 335-346. Doi: 10.1007/s13280-016-0848-8.
- Brendel S., Fetter E., Staude C., Vierke L., Biegel-Engler A. (2018). Short-chain perfluoroalkyl acids: environmental concerns and a regulatory strategy under REACH. *Environmental Sciences Europe*, 30:9. Doi: 10.1186/s12302-018-0134-4.
- Brusseau ML, Anderson RH, Guo B (2020). PFAS concentrations in soils: Background levels versus contaminated sites. *Science of the Total Environment*, 740, 140017. Doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.140017.
- Chen H., Zhang L., Li M., Yao Y., Zhao Z., Munoz G., Sun H. (2019). Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in precipitation from mainland China: Contributions of unknown precursors and short-chain (C2-C3) perfluoroalkyl carboxylic acids. *Water Research*, 153, pp. 169-177. Doi: 10.1016/j.watres.2019.01.019.
- D'Ambro E.L., Pye H.O.T., Bash J.O., Bowyer J., Allen C., Efstathiou C., Gilliam R.C., Reynolds L., Talgo K., Murphy B.N. (2021). Characterizing the Air Emissions, Transport, and deposition of Per- and Polyfluoroalkyl Substances from a Fluoropolymer Manufacturing Facility. *Environmental Science and Technology*, 55, pp. 862-870. Doi: 10.1021/acs.est.0c06580.
- Dauchy X., Boiteux V., Bach C., Colin A., Hemard J., Rosin C., Munoz J.F. (2017). Mass flows and fate of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in the wastewater treatment plant of a fluorochemical manufacturing facility. *Science of the Total Environment*, 576, pp. 549-558. Doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.10.130.
- Direttiva(UE)2020/2184 del Parlamento Europeo e del Consiglio. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/IT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32020L2184>.
- EFSA CONTAM Panel, Schrenk D., Bignami M., Bodin L., Chipman J.K., del Mazo J., et al. (2020). Scientific Opinion: Risk to human health related to the presence of perfluoroalkyl substances in food. *EFSA Journal* 2020; 18(9): 6223, pp. 391. Doi: 10.2903/j.efsa.2020.6223.
- Fang S., Chen X., Zhao S., Zhang Y., Jiang W., Yang L., Zhu L. (2014). Trophic magnification and isomer fractionation of perfluoroalkyl substances in the food web of Taihu Lake, China. *Environmental Science and Technology*, 48, pp. 2173-2182. Doi: 10.1021/es405018b.
- Hamid H., Li L.Y., Grace J.R. (2018). Review of the fate and transformation of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in landfills. *Environmental Pollution*, 235, pp. 74-84. Doi: 10.1016/j.envpol.2017.12.030.
- Hepburn E., Madden C., Szabo D., Coggan T.L., Clarke B., Currell M. (2019). Contamination of groundwater with per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) from legacy landfills in an urban re-development precinct. *Environmental Pollution*, 248, pp. 101-113. Doi: 10.1016/j.envpol.2019.02.018.hamid.
- ITRC (2020), The Interstate Technology & Regulatory Council. Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS). (updated April 2020). <https://pfas-1.itrcweb.org/download-fulldocument/>.
- Kwok K.Y., Wang X.H., Ya M.L., Li Y.Y., Zhang X.H., Yamashita N., Lam J.C.W., Lam P.K.S. (2015). Occurrence and distribution of conventional and new classes of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in the South China Sea. *Journal of Hazardous Materials*, 285, pp. 389-397. Doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.10.065.
- Li F., Duan J., Tian S., Ji H., Zhu Y., Wei Z., Zhao D. (2020). Short-chain per- and polyfluoroalkyl substances in aquatic systems: Occurrence, impacts and treatment. *Chemical Engineering Journal*, 380, 122506. Doi: 10.1016/j.cej.2019.122506.
- Loi E.I.H., Yeung L.W.Y., Taniyasu S., Lam P.K.S., Kannan K., Yamashita N. (2011). Trophic magnification of poly- and perfluorinated compounds in a subtropical food web. *Environmental Science and Technology*, 45, pp. 5506-5513. Doi: 10.1021/es200432n.
- O'Connell S.G., Arendt M., Segars A., Kimmel T., Braun-McNeill J., Avens L., Schroeder B., Ngai L., Kucklick J.R., Keller J.M. (2010). Temporal and spatial trends of perfluorinated compounds in Juvenile Loggerhead Sea Turtles (*Caretta caretta*) along the east coast of the United States, *Environmental Science and Technology*, 44, pp. 5202-5209. Doi: 10.1021/es9036447.

19. PFAS Dossier. CIRCABC (2022). <https://circabc.europa.eu/ui/group/9ab5926d-bed4-4322-9aa7-9964bbe8312d/library/4b9334d2-78a1-44aa-be2d-33ab039b830e/details>
20. Press release, 2025. <https://www.consilium.europa.eu/en/press/press-releases/2025/09/23/water-pollution-council-and-parliament-reach-provisional-deal-to-update-priority-substances-in-surface-and-ground-waters/>.
21. Simmonet-Laprade C., Budzinski H., Babut M., Le Menach K., Munoz G., Lauzent M., Ferrari B.J.D., Labadie P. (2019b). Investigation of the spatial variability of poly- and perfluoroalkyl substance trophic magnification in selected riverine ecosystems. *Science of the Total Environment*, 686, pp. 393–401. Doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.05.461.
22. Sturm R., Ahrens L. (2010). Trends of polyfluoroalkyl compounds in marine biota and in humans. *Environmental Chemistry*, 7, pp. 457–484. Doi: 10.1071/EN10072.
23. Verhaert V., Newmark N., D'Hollander W., Covaci A., Vlok W., Wepener V., Addo-Bediako A., Jooste A., Teuchies J., Blust R., Bervoets L. (2017). Persistent organic pollutant in the Olifants River Basin, South Africa: bioaccumulation and trophic transfer through a perfluorooctane sulfonic acid by wetland plant *Alisma orientale*. *Science of the Total Environment*, 586, pp. 792–806. Doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.02.057.