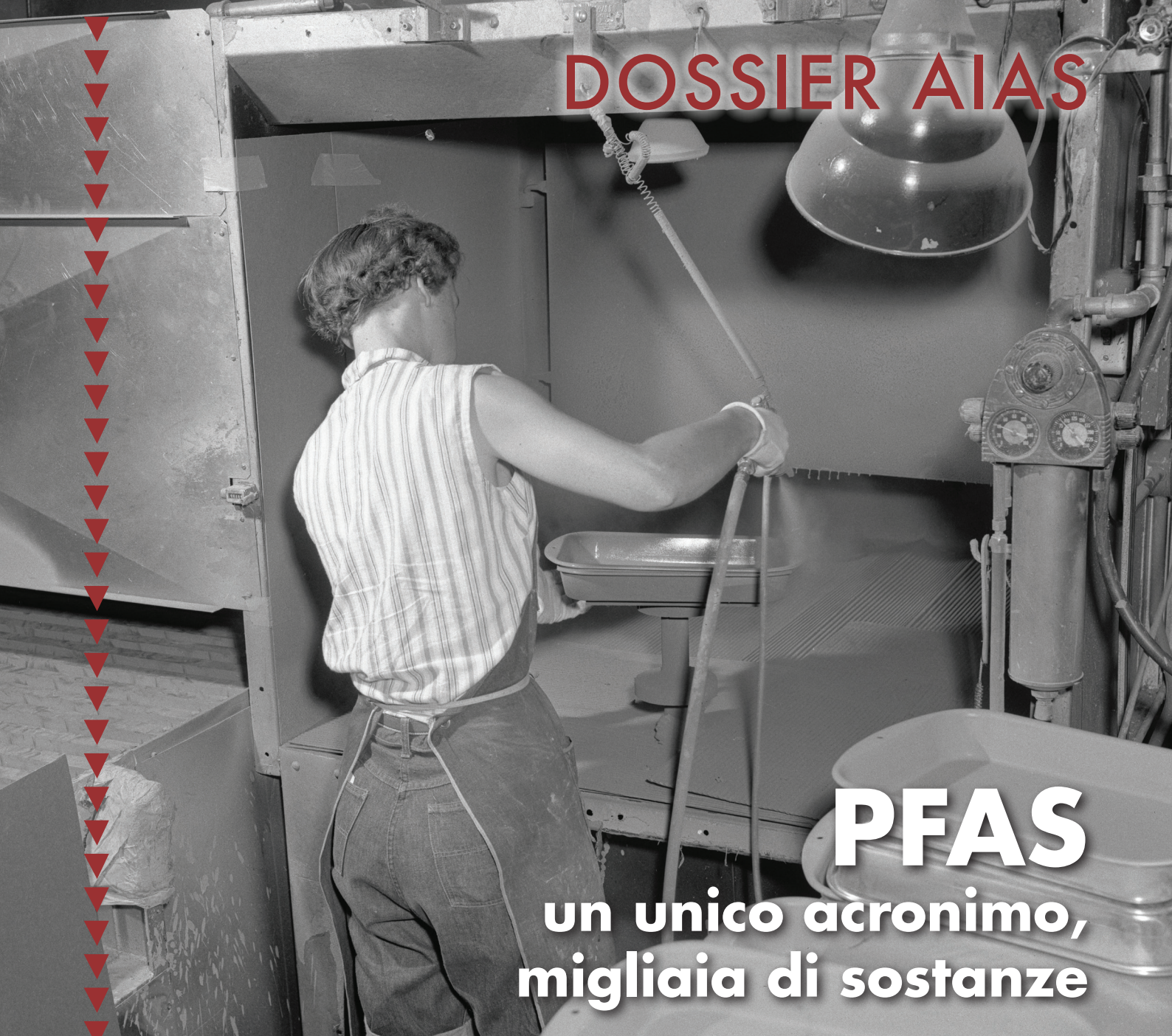


DOSSIER AIAS



PFAS un unico acronimo, migliaia di sostanze

parte 1



Michela Gallo

Head of Food Contact
and Consumer Goods Division
at LabAnalysis Group,
Socia AIAS



▼ PFAS: un unico acronimo, ▼ migliaia di sostanze

Sempre più spesso si discute di PFAS. Ma come mai queste sostanze vengono così attenzionate? Quali possono essere gli effetti avversi sulla salute umana e quale l'impatto a livello ambientale?

Numerose sono, inoltre, le implicazioni socioeconomiche di sicuro ed evidente impatto.

L'obiettivo di questo dossier, che verrà suddiviso in due diverse pubblicazioni complementari fra loro, è di fornire una panoramica esaustiva e di agevole fruizione.

PFAS: MA COSA SONO?

Con l'acronimo PFAS si raggruppano numerose sostanze per- e polifluoroalchiliche.

La definizione formale data da ECHA – European Chemical Agency – è la seguente:

Any substance that contains at least one fully fluorinated methyl (CF₃-) or methylene (-CF₂-) carbon atom (without any H/Cl/Br/I attached to it).

A substance that only contains the following structural elements is excluded from the scope of the proposed restriction:

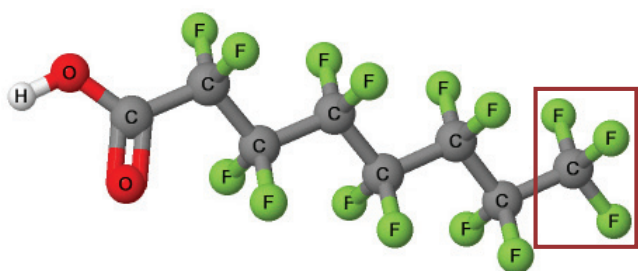
CF₃-X or X-CF₂-X',

where X = -OR or -NRR' and X' = methyl (-CH₃), methylene (-CH₂-), an aromatic group, a carbonyl group (-C(O)-), -OR'', -SR'' or -NR''R''',

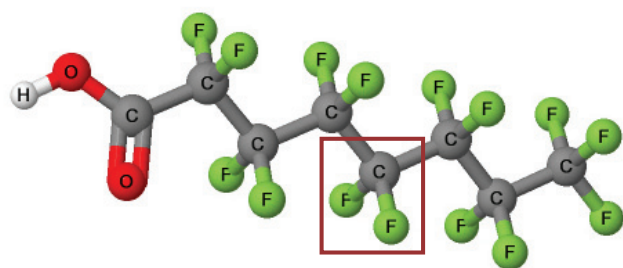
and where R/R'/R''/R''' is a hydrogen (-H), methyl (-CH₃), methylene (-CH₂-), an aromatic group or a carbonyl group (-C(O)-).

Per meglio spiegare qual è la struttura di queste sostanze possiamo ricorrere a delle immagini rappresentative, prendendo a riferimento uno dei PFAS più noti, il PFOA (acido perfluorooctanoico).

Rappresentazione grafica PFOA – acido perfluorooctanoico



fully fluorinated methyl (CF₃-)



fully fluorinated methylene (-CF₂-)

Nella schematizzazione, ciascuna sfera rappresenta un atomo, le connessioni tra le sfere invece sono correlabili ai diversi tipi di legami fra gli atomi stessi.

Gli atomi costituenti il PFOA sono il carbonio (C, in grigio); il fluoro (F, in verde); l'ossigeno (O, in rosso) e l'idrogeno (H, in bianco).

Come si può osservare, la formula di struttura è caratterizzata da una catena di atomi di carbonio variamente legati ad atomi di fluoro.

Riprendendo la definizione di ECHA, a meno delle dovute eccezioni e precisazioni, si rimanda a sostanze nelle quali sono presenti:

— Almeno un carbonio metilico completamente fluorurato (CF₃-)

Nella struttura del PFOA riportata a titolo di esempio, il carbonio metilico completamente fluorurato è osservabile nella parte terminale della catena, in cui il carbonio stesso è legato a tre diversi atomi di fluoro.

Oppure:

— Almeno un carbonio metilenico completamente fluorurato (-CF₂-)

I carboni metilenici completamente fluorurati presenti nel PFOA sono ben sei, si tratta infatti delle porzioni in cui il carbonio è legato a due diversi atomi di fluoro.

La scelta di definire questo gruppo di sostanze sulla base della struttura e dei legami tra carbonio e fluoro non è assolutamente casuale.

Il legame carbonio-fluoro viene definito come “*the strongest bond in organic chemistry*”¹ e questo comporta un'elevata stabilità termica e inerzia chimica dei PFAS. Sono proprio queste alcune delle peculiarità che hanno portato al significativo e diversificato utilizzo dei PFAS in svariati comparti industriali. Ma questo si traduce anche in una elevata persistenza a livello ambientale e biologico e nella complessità di abbattimento quando dispersi nell'ambiente o presenti come contaminanti in alimenti e beni di consumo.

UN'AMPIA E DIVERSIFICATA CATEGORIA DI SOSTANZE

Viene spontaneo chiedersi: ma quanti sono i diversi PFAS?

Nei vari documenti tecnici resi disponibili da **NECHA**, si indica che le sostanze per- e polifluoroalchiliche che rientrano nella specifica definizione sono **circa 10 000**.

Una mappatura nel dettaglio è stata resa disponibile da **EPA (Environmental Protection Agency)**. Tale Agenzia statunitense per la protezione dell'ambiente, in un'ottica di supporto alla ricerca e alla normazione, ha creato e reso accessibile il database *CompTox Chemical Dashboard* con, all'interno, *master list of PFAS Substances*².

La versione consolidata ad agosto 2022 conta di ben **14 735 specie chimiche**.

Tali dati, oltre a mostrare quanto sia ampio e diversificato questo gruppo di sostanze, permettono anche di introdurre uno spunto di riflessione:

FDA: Food and Drug Administration

Documentazione tecnica del 2019:

"[...] about 5000 PFASs on the global market, most of which are "unknown" and generally called as "PFAS precursors" (only about 600 PFAS are actually produced or intentionally used) [...]".

Documentazione tecnica del 2023:

*"[...] (PFAS) are a diverse group of thousands of chemicals used in hundreds of types of products [...]"*³

Questa frase è poi integrata da un rimando diretto al database *CompTox Chemical Dashboard*.

Si può quindi notare come vi sia una veloce e progressiva evoluzione sulle conoscenze relative ai PFAS e come queste permettano poi un confronto ed un allineamento – anche a livello internazionale – mirato a una sempre più profonda mappatura e comprensione delle tematiche correlate a questa categoria di sostanze.

Un unico acronimo, diverse tipologie

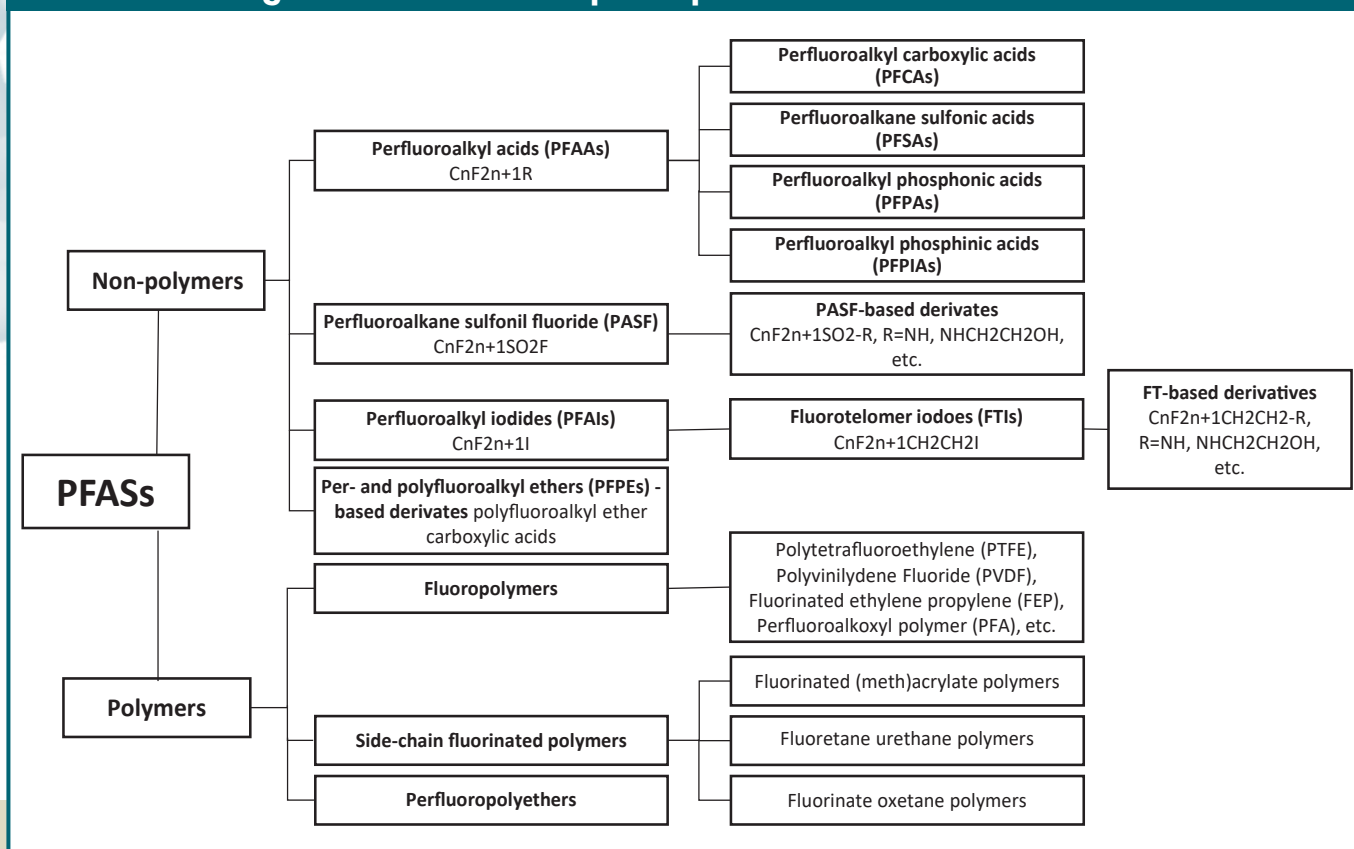
La classificazione più utilizzata è quella proposta da Buck et al.⁴ (2011) e ripresa anche da OECD⁵, basata su un approccio sia strutturale che compositivo.

Come si può osservare nel grafico, vi è una prima, fondamentale, suddivisione dei PFAS in due gruppi: polimerici e non polimerici.

È proprio questa prima suddivisione che spesso stupisce, contrastando con l'immagine che a livello subconscio spesso viene associata a queste sostanze. Infatti, in associazione ai fenomeni di inquinamento di falde e bacini idrici da parte di alcuni PFAS, spesso si è portati a immaginare queste sostanze come liquide.

In realtà, come indicato da ITRC (Interstate Technology & Regulatory Council)⁶ la forma pura dei PFAS è spesso allo stato solido.

Classificazione generale di sostanze per- e polifluoroalchiliche



Applicazioni dei PFAS in ambito industriale e domestico

Grazie alle loro diverse proprietà quali, ad esempio, la stabilità al calore ed agli agenti chimici e la repellenza verso acqua e grassi, l'utilizzo dei PFAS si è esteso ai settori più disparati. Fra le applicazioni dei PFAS si possono annoverare, ad esempio:

- Cosmetici e prodotti per la cura personale.
- Materiali da imballaggio a uso alimentare.
- Tessile e calzaturiero.
- Schiume antincendio.
- Pentole antiaderenti.
- Ambito automotive, aeronautico e aerospaziale.
- Biocidi.
- Elettronica ed edilizia.
- Dispositivi medici.

■ Cosmetici e prodotti per la cura personale

Fra gli ambiti di applicazione dei PFAS, spesso sorprende la loro possibile **presenza in cosmetici e in prodotti per la cura personale**.

Come riportato da FDA, alcuni PFAS sono **intenzionalmente aggiunti come ingredienti in prodotti cosmetici** tra cui lozioni, detersivi, smalto per unghie, crema da barba, fondotinta, rossetti, eyeliner, ombretti e mascara.

In questi prodotti le sostanze perfluoroalchiliche vengono utilizzate per diversi scopi, ad esempio per **modificarne consistenza e texture o per enfatizzarne la funzione**, ad esempio conferendo un aspetto levigato e uniforme alla cute.

■ Materiali da imballaggio a uso alimentare

Nell'ambito del **packaging**, soprattutto se in carta o in altri materiali a base vegetale, lo scopo principale di queste sostanze è quello di impartire **idro ed oleo-repellenza**, oltre a facilitare il distacco degli alimenti. Per queste applicazioni sono state impiegate diverse tipologie di PFAS, soprattutto in forma polimerica, con applicazione anche sulle superfici a diretto contatto con gli alimenti.

■ Tessile e calzaturiero

In questo comparto, le applicazioni dei PFAS possono essere raggruppate in due principali macro-tipologie:

— PFAS come materia prima

È questo il caso di alcuni tessuti, ampiamente utilizzati per abbigliamento sportivo da esterno o per tende da campeggio, che non vengono attraversati dall'acqua in forma liquida garantendo tuttavia la traspirazione. Diversi brand sfruttano infatti fluoropolimeri (ad esempio PTFE) lavorati in modo da garantire una struttura ultrafine e microporosa.

— PFAS come modificanti superficiali

Fluoropolimeri possono essere inoltre utilizzati per conferire resistenza all'acqua, all'olio, allo sporco e alle macchie in articoli in tessuto, pelle o fibra.

A tal fine queste specie vengono applicate in forma di finitura o trattamento superficiale e risultano disponibili in commercio sia in dispersione acquosa sia in soluzioni a base di solventi in funzione delle modalità di applicazione e del manufatto di destinazione.

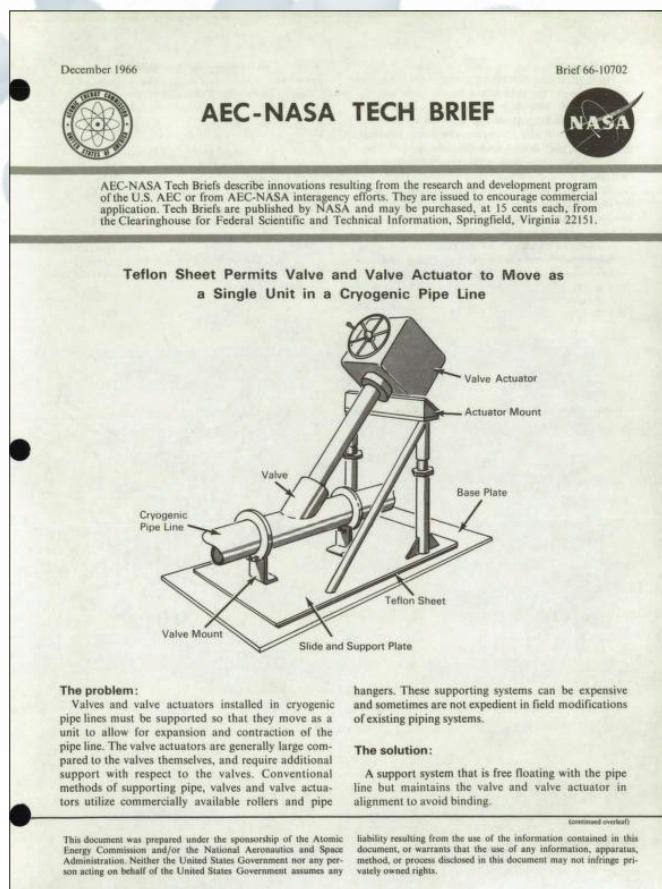
■ Schiume antincendio

Le schiume antincendio sono una combinazione di acqua, aria e liquido schiumogeno che, durante un incendio, svolgono diversi compiti:



- Creazione di un film in grado di separare il combustibile dal comburente.
- Limitazione della formazione di vapori, ad esempio rilasciati da carburanti o specie volatili.
- Raffreddamento della superficie del combustibile e delle strutture coinvolte.

Gli schiumogeni antincendio vengono ampiamente utilizzati fin dalla loro invenzione nei primi anni del XX secolo, attribuita al chimico Aleksander Loran. Nonostante l'acqua sia stata a lungo considerata il mezzo estinguente più economico ed efficace, vi sono molti casi in cui l'impiego della sola acqua è sconsigliato o addirittura dannoso, come ad esempio per incendi di Classe B (liquidi infiammabili).



Nella pagina a fianco: Lavorazione di teglie rivestite in Teflon[®], Mirro Aluminium, Teflon Coating Dept., 1963.

Sopra: Documentazione scientifica NASA, 1966.

Molti schiumogeni risultano essere a base PFAS, in forma sia polimerica sia non polimerica, in base alla modalità d'azione che si desidera impartire allo schiumogeno stesso.

Sul mercato si stanno progressivamente affacciando alternative prive di fluoro, ma con discussioni in atto relativamente all'equivalenza di efficacia e all'impatto delle sostanze sostitutive addizionate. Per questa specifica applicazione, gli aspetti da tenere in considerazione sono molteplici e di alto impatto; da un lato la necessità di proteggere gli utilizzatori, dall'altro l'urgenza di mitigare i rischi da incendio per persone e animali eventualmente coinvolti. Da un lato la protezione dell'ambiente rispetto alla dispersione di PFAS, dall'altro la tutela delle strutture e dei territori.

■ Pentole antiaderenti

Fra le sostanze in grado di impartire proprietà "non-stick" in manufatti a uso domestico e industriale vi sono proprio i fluoropolimeri, soprattutto il PTFE.

Curiosa è la storia del PTFE, scoperto accidentalmente da Roy J. Plunkett nell'aprile del 1938.

Plunkett stava infatti lavorando a un progetto su gas refrigeranti. Dopo aver controllato un campione congelato e compresso di tetrafluoroetilene, lui e i suoi colleghi fecero una scoperta inaspettata: il campione si era polimerizzato spontaneamente in un solido bianco ceroso per formare politetrafluoroetilene (PTFE).

Il PTFE è risultato estremamente utile in alcune applicazioni militari del secondo conflitto mondiale. Elettricamente resistivo e trasparente ai radar, si è rivelato ideale per sistemi di prossimità. Veniva utilizzato anche nei motori degli aerei e nella produzione di esplosivi, dove l'acido nitrico distruggeva le guarnizioni realizzate con altri materiali, e come rivestimento nei serbatoi di carburante liquido, le cui basse temperature potevano rendere fragili altri rivestimenti.

Quando l'esercito ebbe bisogno di un nastro spesso due millesimi di pollice per avvolgere i fili di rame nei sistemi radar dei bombardieri notturni, questo fu ottenuto raschiando un solido blocco di PTFE al costo di 100 dollari/libbra.

Per l'utilizzo del PTFE negli articoli da cottura si devono attendere gli anni '50. Se inizialmente si era immaginato un uso quasi esclusivo in teglie da pane e biscotti, l'applicazione divenne presto prassi comune in una sempre più ampia categoria di manufatti.

■ Ambito automotive, aeronautico e aerospaziale

In queste divisioni, i PFAS sono stati applicati in svariate modalità e con molteplici scopi:

- Componenti meccaniche in fluoropolimero, ad esempio semiconduttori, cablaggi, tubazioni, sistemi di tenuta, guarnizioni e cavi.

- Sali di PFSA (principalmente PFOS) sono stati utilizzati come additivi nei fluidi idraulici per prevenire evaporazione e corrosione e per ridurre l'inflammabilità.
- Fluoropolimeri sono stati adoperati per migliorare i sistemi di erogazione del carburante e per prevenire infiltrazioni di benzina, ad esempio riducendo la vaporizzazione fugitiva dei gas idrocarburici attraverso le pareti dei tubi di erogazione del carburante.

■ Biocidi

Altro ambito di applicazione è relativo ai biocidi; un esempio è dato dal Sulfuramid, un pesticida utilizzato per il controllo di formiche tagliafoglie, formiche rosse e termiti.

Per quanto il principio attivo del Sulfuramid sia il N-Ethyl perfluorooctane sulfonamide (N-EtFOSA), un precursore del PFOS, questo viene ancora largamente prodotto e utilizzato in America Latina, soprattutto in frutteti e pascoli e nelle piantagioni di eucalipto e palma da olio.

■ Elettronica ed edilizia

Fluoropolimeri quali PTFE e PVDF, grazie alle loro specifiche proprietà, trovano impiego in un'ampia categoria di prodotti quali, ad esempio, cavi elettrici e porzioni isolanti per elettronica ad alta frequenza. Vengono inoltre adottati come coating antifiamma e idroresistenti su vetro, piastrelle, lastre in pietra o cemento e superfici metalliche. In ambito elettronico sono note applicazioni di fluoropolimeri rinforzati con fibre e laminati in rame.

In ambito edile, inoltre, fluoropolimeri vengono impiegati come additivi per impartire proprietà livellanti e/o disperdenti e per ottimizzare effetti ottici e antistatici.

■ Dispositivi medici

I fluoropolimeri rivestono un ruolo molto importante nell'ambito dei dispositivi medici. Resistenza chimica e alla temperatura, inerzia e biocompatibilità

sono solo alcuni degli aspetti che ne hanno spinto la forte applicazione nell'ambito medico.

PFAS polimerici vengono adottati per migliorare la funzionalità di dispositivi quali cateteri, strumenti chirurgici e apparecchiature diagnostiche in vitro (IVD), garantendo prestazione migliori e una interazione più sicura con il corpo umano rispetto a materiali alternativi.

Forever chemicals

Come già indicato, il legame carbonio-fluoro è fra i più forti della chimica organica. Questo significa che i PFAS sono estremamente refrattari alla degradazione, rimanendo stabili anche quando dispersi nell'ambiente. Molte di queste sostanze risultano inoltre facilmente trasportabili nell'ambiente, coprendo lunghe distanze dalla fonte di rilascio. Numerose fonti ufficiali riportano che queste sostanze possono tendere al bioaccumulo nella catena alimentare e risultano talvolta riscontrabili anche in prodotti destinati all'alimentazione umana.



Possibili effetti avversi: la discussione internazionale

Studio e valutazione dei potenziali effetti avversi dei PFAS sono fra le priorità della comunità scientifica. La complessità risulta essere estremamente elevata, in quanto oltre agli effetti immediati e a medio/lungo termine delle specifiche sostanze, devono essere tenuti in considerazione numerosi altri fattori, fra i quali:

Possibile azione sinergica di diversi contaminanti
Nella valutazione del rischio, un occhio di riguardo deve essere posto a quelli che possono essere gli effetti dell'esposizione a diverse sostanze, non necessariamente solo riconducibili a PFAS.

Si possono infatti potenzialmente manifestare effetti sinergici d'azione, difficilmente prevedibili e monitorabili a livello clinico e laboratoristico.

■ Modalità di esposizione e/o assunzione

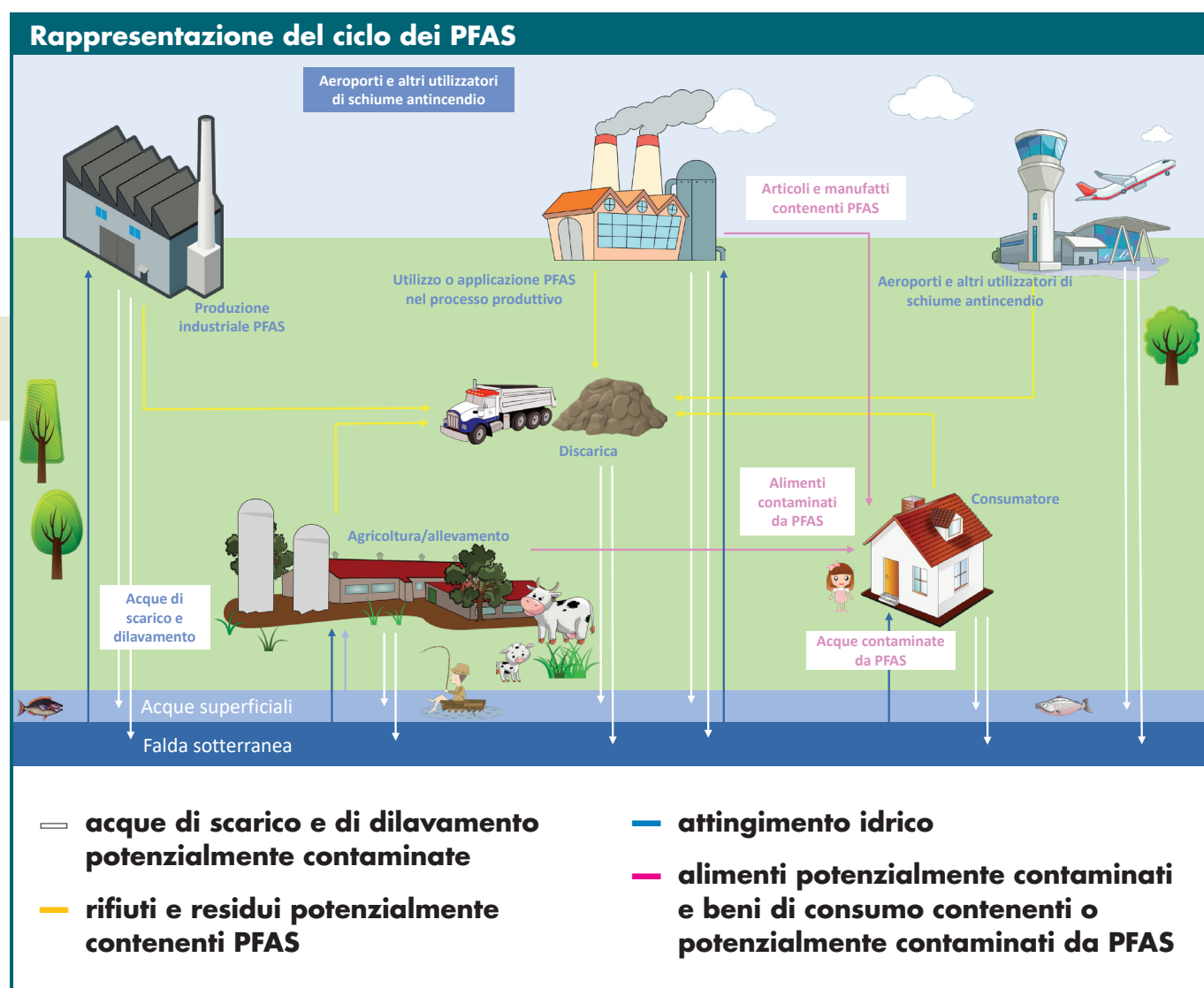
Per spiegare meglio questo punto, si può citare l'esempio dei composti organici del piombo, metallo estremamente attenzionato e per il quale gli studi tossicologici risultano maggiormente consolidati. Da dati di letteratura⁷, questi vengono assorbiti prevalentemente lungo il tratto gastro intestinale e nei polmoni, mentre l'assorbimento cutaneo è modesto. Non si può quindi escludere che vi sia-

no specifiche peculiarità in funzione delle diverse sostanze per- e polifluoroalchiliche da prendersi in considerazione.

■ Età, sesso, dieta e forma fisica

Queste sono variabili che possono incidere in maniera significativa sui meccanismi d'azione di sostanze interferenti.

Anche in questo caso può essere utile un parallelismo. Diversi ftalati sono riconosciuti per le loro caratteristiche di pericolosità e per la loro interferenza con il sistema endocrino. I potenziali effetti avversi di tali specie sono molteplici, fra questi si riporta⁸ la



possibile influenza sulle funzioni testicolari con conseguenti disordini della capacità riproduttiva maschile. Analogamente non si può escludere che tali aspetti possano influire sui possibili effetti avversi dei PFAS.

■ Variabili aggiuntive

Le variabili che possono quindi incidere sui possibili meccanismi d'azione di sostanze con effetto avverso sono molteplici e spesso non immediate.

Un esempio è la possibile correlazione tra l'emissione di I-131 radioattivo a seguito del disastro di Černobyl e le patologie tiroidee, con una potenziale variabilità di incidenza in età infantile legata ad aree ad attività vulcanica⁹.

Studi eseguiti in Sicilia nel periodo 2002-2009 evidenziano per aree vulcaniche, un'incidenza tumorale pari a 1,4/100 000 nelle femmine e 0,5/100 000 nei maschi, a fronte di 0,6/100 000 nelle femmine e 0,1/100 000 nei maschi in aree non vulcaniche. Le medie a livello globale per la stessa standardizzazione d'età risultano pari a 0,8/100 000 nelle femmine e 0,2/100 000 nei maschi.

Quindi, per sostanze numerose e diversificate come i PFAS, la mappatura e la comprensione delle variabili influenti risulta estremamente complessa e prolungata nel tempo. Fatte queste premesse, non stupisce quindi che le informazioni sulle caratteristiche di pericolosità dei diversi PFAS siano ancora incomplete e talvolta ancora non condivise.

Sulla base delle informazioni attualmente disponibili:

- Alcuni PFAS sono stati riconosciuti **tossici per riproduzione**.
- Alcuni PFAS sono sospettati di **interferire con lo sviluppo fetale**.
- Diversi PFAS sono sospettati o riconosciuti come **cancerogeni**.
- Alcuni sono sospettati di agire come **interferenti endocrini**.

È inoltre da considerare che, nonostante alcuni fluoropolimeri vengano ritenuti sicuri come tali, anche a livello normativo si indica di attenzionare la potenziale presenza di ulteriori PFAS in forma di contaminanti.

1. D. O'Hagan, *Understanding organofluorine chemistry. An introduction to the C-F bond*, Chem. Soc. Rev., 2008, 37, 308-319.
2. CompTox Chemicals Dashboard (epa.gov).
3. Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) | FDA.
4. R.C. Buck, J. Franklin, U. Berger, J.M. Conder, I.T. Cousins, P. De Voogt, A.A. Jensen, K. Kannan, S.A. Mabury, S.P.J. van Leeuwen, *Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: terminology, classification, and origins*, Integr Environ Assess Manag 2011, 7, 513-541.
5. Synthesis paper on per- and polyfluorinated chemicals (PFCs), OECD Environment, Health and Safety Publications, Paris, 2013.
6. ITRC (Interstate Technology & Regulatory Council). 2022. PFAS Technical and Regulatory Guidance Document and Fact Sheets PFAS-1. Washington, D.C.: Interstate Technology & Regulatory Council, PFAS Team.
7. *Le sostanze tossiche del suolo, proprietà, analisi, tossicologia ed ambiente*, Dipartimento di Medicina Interna e Medicina Pubblica dell'Università di Bari - Regione Puglia.
8. H. Hliseníková, I. Petrovičová, B. Kolena, M. Šidlovská, A. Sirotkin, *Effects and Mechanisms of Phthalates' Action on Reproductive Processes and Reproductive Health: A Literature Review*, International Journal of Environmental Research and Public Health, 2020, 17(18) 6811. doi: 10.3390/ijerph17186811. PMID: 32961939; PMCID: PMC7559247.
9. M. Russo, P. Malandrino, M. Moleti, A. D'Angelo, M. Tavarelli, G. Sapuppo, F. Giani, P. Richiusa, S. Squatrito, R. Vigneri, G. Pellegriti, *Thyroid Cancer in the Pediatric Age in Sicily: Influence of the Volcanic Environment*, Anticancer Res. 2017 Mar;37(3):1515-1522. doi: 10.21873/anticancer.11479. PMID: 28314327.

Michela Gallo

Head of Consumer Goods Division

Laureata all'Università Ca' Foscari, ha maturato una significativa esperienza nell'ambito del testing e delle proprietà dei materiali nell'ambito chimico, biologico e prestazionale. Nella sua carriera professionale ha ricoperto ruoli manageriali di crescente responsabilità in società italiane e internazionali all'interno delle divisioni Consumer Products, Environmental e Pharma/Cosmetics.

Attualmente riveste l'incarico di Head of Consumer Goods Division nei Laboratori del Gruppo LabAnalysis.

Socia AIAS, è attiva nell'associazione attraverso la partecipazione ai Gruppi Tecnici Specialistici; vanta inoltre diverse pubblicazioni di articoli su aiasmag e collaborazioni come relatore a vari webinar e convegni.