



PFAS

un unico acronimo,
migliaia di sostanze

parte 2



Michela Gallo

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





PFAS: un unico acronimo, migliaia di sostanze

CONTAMINAZIONE AMBIENTALE: LA DIFFUSIONE GLOBALE

Numerosi sono i dati che dimostrano la diffusione, a livello globale, di fenomeni contaminativi legati ai PFAS. Spesso non è semplice analizzare queste informazioni, in termini sia di distribuzione spaziale sia di trend nel corso degli anni, in quanto:

■ **I dati possono riferirsi a metriche diverse:** a volte le concentrazioni mostrate si riferiscono a singole sostanze, in altri casi a range di PFAS (ad esempio come raggruppamento fra PFAS con numero di atomi di carbonio compreso fra 7 e 12 o altro).

I dati possono presentare **diverso limite di rilevanza analitica** e quindi non essere immediatamente correlabili.

■ Alcune campagne hanno monitorato **solo alcune specie di interesse**, soprattutto PFOS e PFOA, rendendo frammentata la disponibilità di informazioni.

■ Numerose sono le **variabili che possono ulteriormente intervenire e influire nella valutazione**. Ad esempio, in termini di bacini idrici, i valori possono essere connessi alla stagionalità e alla profondità del campionamento, alla salinità, alla presenza di sedimenti in sospensione e alla concentrazione planctonica.

In un importante studio pubblicato da ACS¹ – American Chemical Society – sono stati sovrapposti ed analizzati numerosi valori analitici pubblicati per PFOS, PFOA ed altri importanti PFCA (Acidi Perfluorocarbossilici) e PFSA (Acidi Perfluoroalchilsolfonici).

Tre i principali focus del progetto:

■ Qual è la correlazione fra scarichi fluviali e acque costiere in termini di contaminazione da parte dei PFAS?

■ Quali sono le concentrazioni dei principali PFAS nelle acque costiere, negli estuari/foci dei fiumi, nei mari e negli oceani?

■ Quali sono le tendenze temporali nelle concentrazioni dei principali PFAS in queste acque, in particolare di PFOA e PFOS, anche alla luce delle strategie e dei piani d'azione internazionali?

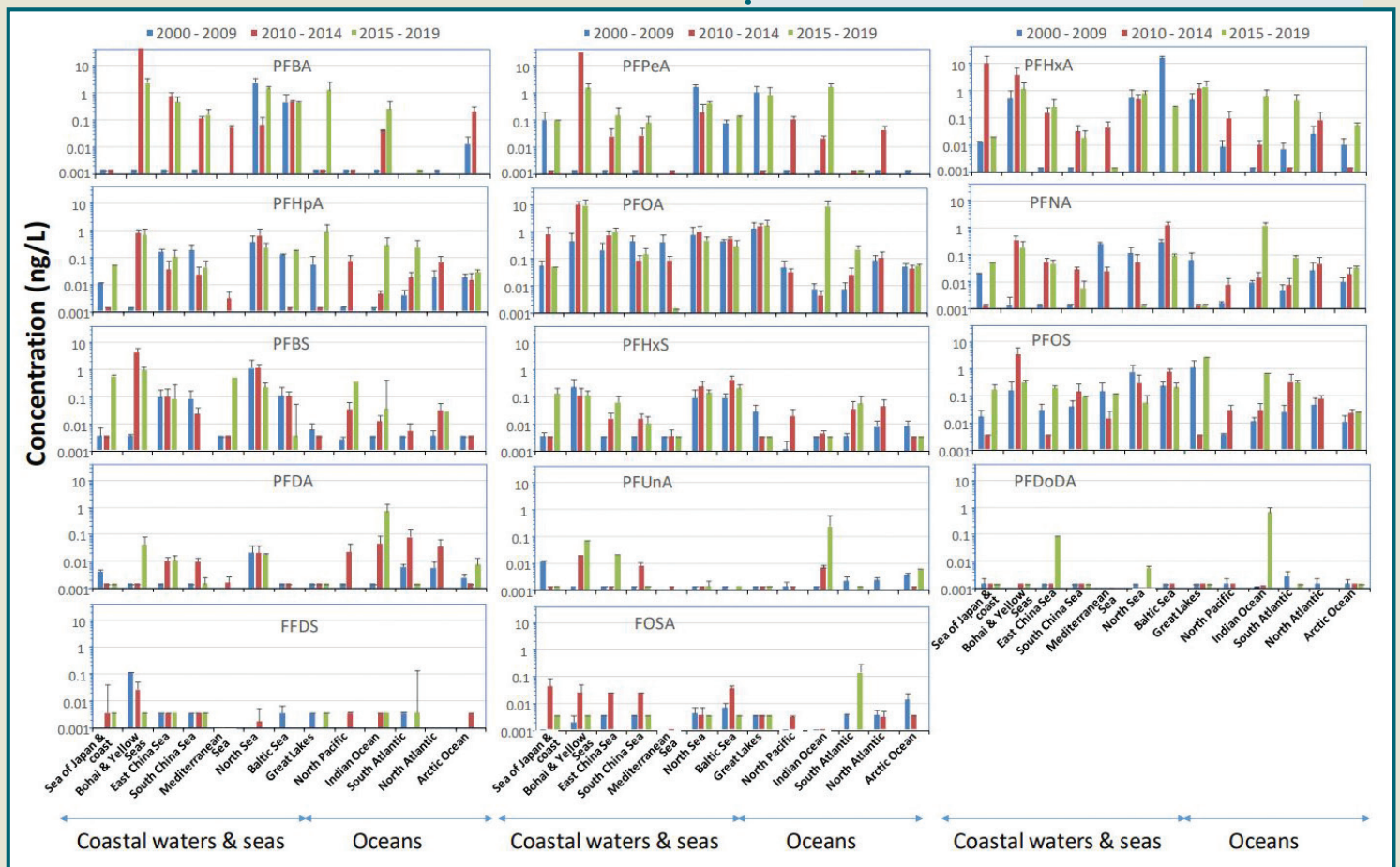
In tale studio, si riporta come vi sia una correlazione evidente fra centri urbani ed industriali siti alle medie latitudini e presenza di PFCA e PFSA nell'ambiente acquatico. Fra le principali cause, si è individuata la gestione delle acque di scarico, in funzione sia delle passate produzioni industriali che di uso e smaltimento di prodotti contenenti PFAS, loro residui o precursori.

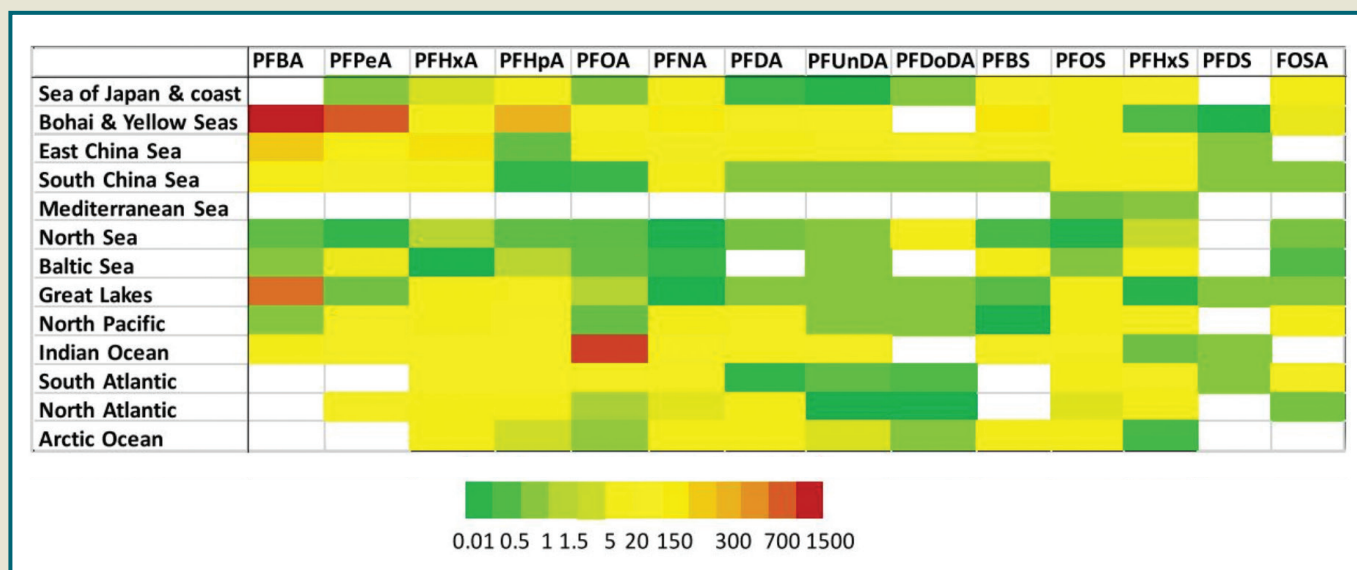
Si evidenzia inoltre come i fenomeni atmosferici possano aver contribuito nella contaminazione degli ambienti remoti. Ad esempio, relativamente all'Oceano Artico, si stima che gli input atmosferici abbiano rappresentato la fonte di una frazione compresa fra il 34% e il 59% del PFOA misurato negli strati superficiali².

Impattanti sono i dati di distribuzione per i quali in immagine (numero immagine, quella degli istogrammi) si confrontano diversi dei principali mari e oceani; e interessante è osservare il trend di PFOS e PFOA negli anni.

Per il PFOS il periodo 2000-2009 è indicato come di riduzione graduale nella produzione (a eccezione della Cina), ed è del 2009 l'inclusione del PFOS nell'allegato B della Convenzione di Stoccolma. Se consideriamo invece il PFOA, si indica che l'utilizzo, unitamente ai PFCA a catena lunga (>C7), è progressivamente diminuito da parte dei principali player mondiali ma con un possibile incremento nell'applicazione di sostanze PFCA a catena corta.

Concentrazione mediana di alcuni PFAS in acque costiere e superficiali (ng/L) per campioni raccolti in tre archi temporali: 2000-2009; 2010-2014 e 2015-2019. Le barre di errore rappresentano la deviazione assoluta mediana. Nel caso di indisponibilità di dati non sono state riportate le colonne specifiche negli istogrammi.³





Rapporti nelle concentrazioni mediane di alcuni PFAS in acque costiere e superficiali. Il verde rappresenta concentrazioni più basse nel 2015-2019 rispetto al 2000-2009 ed il rosso indica mediane più elevate.

I risultati per il Pacifico Settentrionale si basano sul periodo dal 2000-2009 al 2010-2015 e per l'Oceano Indiano sul periodo dal 2010-2014 al 2015-2019 a causa di misurazioni limitate. Le aree vuote indicano dati insufficienti.⁴

Le immagini risultano assolutamente esplicative di come, anche nel caso in cui vi sia stata una limitazione d'uso di determinati PFAS in alcune aree geografiche, in molti casi si rileva un aumento di concentrazione o una diminuzione relativamente poco significativa.

Inoltre, non si può escludere che variazioni nella concentrazione dei PFAS possano essere legate all'interconnessione con i sedimenti, la catena alimentare o il moto delle correnti.

Ampia visibilità stanno avendo le mappe costruite nell'ambito del progetto "The Forever Pollution Project"⁵. Tali mappe, indicate come costruite sulla base di fonti multiple, forniscono il posizionamento di:

■ **Siti di contaminazione nota:** localizzati sulla base di determinazioni analitiche eseguite da enti di diversa tipologia, su matrici ambientali.

■ **Siti di contaminazione presunta:** per i quali non vi sono valutazioni analitiche di supporto ma che si presume possano essere contaminati sulla base di indagini scientifiche e pareri di esperti.

■ **Utilizzatori noti di PFAS:** per i quali si indica che vi sono delle evidenze d'uso; ad esempio, ricadono in questa categorizzazione aziende che acquistano fluoropolimeri come PTFE, ECTFE o FEP in forma di materia prima per la fabbricazione dei propri prodotti.

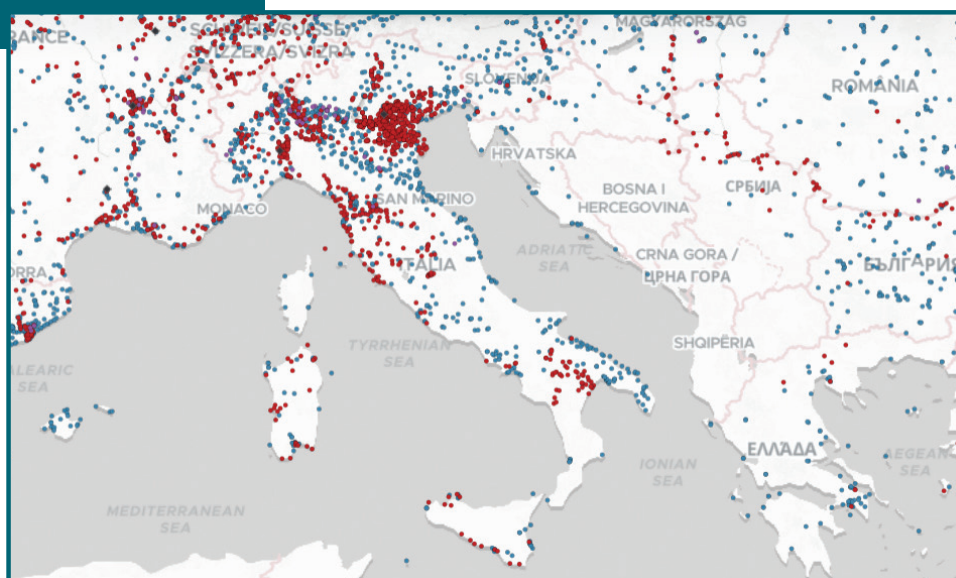
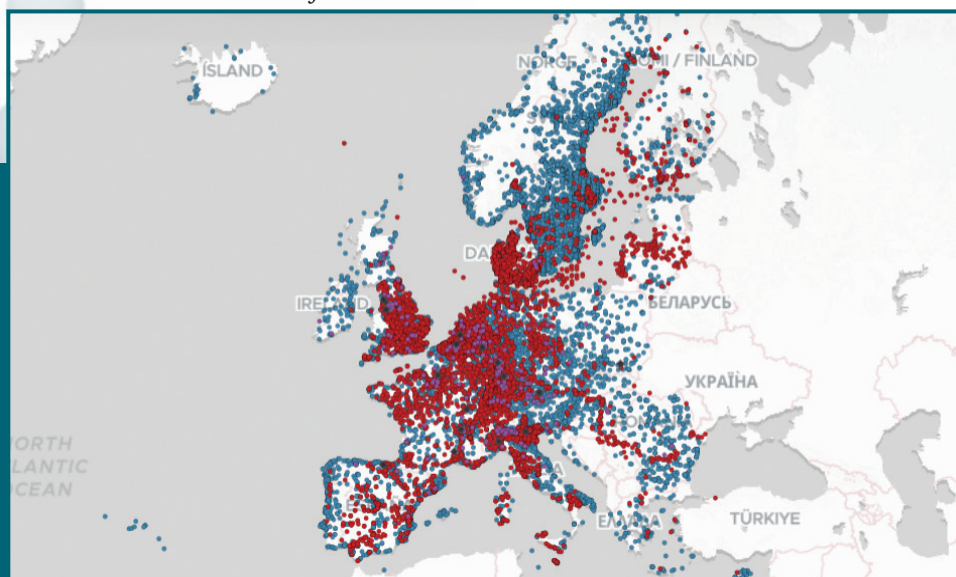
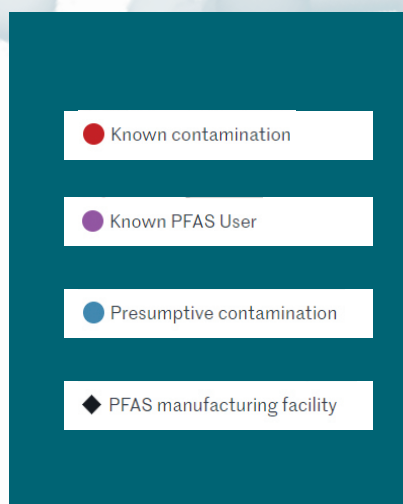
■ **Impianti di produzione di PFAS:** di questi, 17 vengono riportati come attivi nel 2023, 3 invece gli inattivi.

Fra gli attivi si indicano:

- 6 impianti in Germania,
- 5 in Francia,
- 1 in Italia,
- 3 nel Regno Unito,
- 1 in Belgio,
- 1 in Olanda.

Gli inattivi risultano invece situati in Italia, Polonia e Spagna.

Porzioni di mappe rese disponibili nell'ambito del progetto
The Forever Pollution Project.⁶



In totale vengono riportati quasi 20 000 siti con una concentrazione di PFAS superiore a 10 ng/kg, da intendersi come somma fra le sostanze ricercate analiticamente. Nella visione generale, tuttavia, questo valore perde di significato in quanto diversi punti di campionamento risultano molto vicini fra loro. Gli stessi dati sono stati quindi rielaborati in termini di *clusters*, definiti come contenenti tutti gli spot distanti meno di 1 km l'uno dall'altro, purché non distanti più di 4 km dal punto con valore più alto nel cluster stesso.

Chiaramente, è possibile che la visione sia ancora parziale, con il probabile riscontro futuro di ulteriori fenomeni contaminativi puntuali o diffusi.

Con questo approccio si ottiene:

Concentrazione in ng/kg, da intendersi come maggiore concentrazione nel cluster	Numero di <i>clusters</i>
10-100	4192
100-1000	1171
1000-10000	773
>10000	288

IL QUADRO NORMATIVO EUROPEO

Questo paragrafo deve essere inteso come una fotografia del quadro normativo al momento della stesura del presente dossier.

Molteplici sono le proposte e le discussioni in atto, fra tutte spicca la “*restriction on the manufacture, placing on the market and use of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS)*” pubblicata da ECHA.

Come suggerisce il titolo, questa proposta di restrizione, pubblicata a inizio 2023, prende in considerazione l'intera filiera produttiva e, a meno di specifiche deroghe, comporterebbe un divieto d'uso dei PFAS. Si è conclusa a settembre 2023 la fase di consultazione durante la quale ECHA ha ricevuto oltre 5600 commenti che verranno utilizzati per la valutazione dei rischi (comitato RAC) e l'analisi socioeconomica (comitato SEAC).

Molti dei commenti ricevuti hanno evidenziato il ruolo fondamentale dei fluoropolimeri, per i quali non sono ancora stati identificati rischi per la salute in quanto tali e che non trovano materiali sostitutivi con performance equivalenti in funzione delle specifiche destinazioni d'uso.

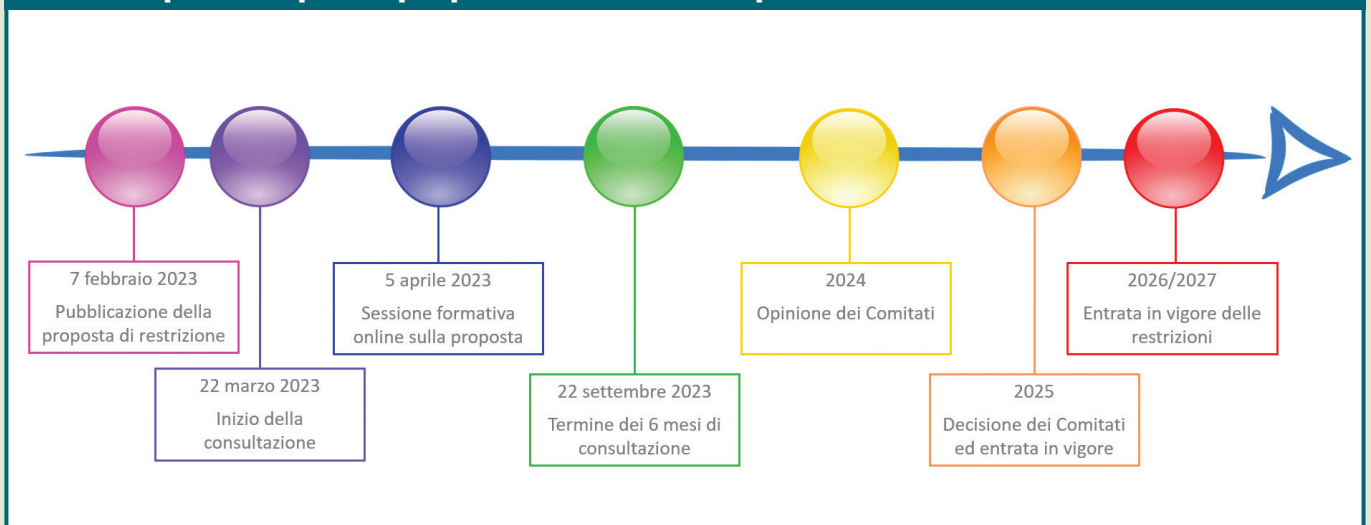
Anche sulla base di tali feedback verranno elaborati i pareri scientifici da parte dei comitati, che saranno successivamente trasmessi alla Commissione Europea la quale, assieme a tutti gli Stati Membri, prenderà le decisioni in merito alla restrizione dei fluoropolimeri.

Attuale quadro normativo per i beni di consumo

A livello europeo, beni di Consumo e MOCA – Materiali e Oggetti a Contatto con gli Alimenti – rientrano nella definizione di articolo:

“[...] un oggetto a cui sono dati durante la produzione una forma, una superficie o un disegno particolari che ne determinano la funzione in misura maggiore della sua composizione chimica [...]”.

Timeline prevista per la proposta di restrizione pubblicata da ECHA



Risultano quindi applicabili due Regolamenti:

- Regolamento (UE) 2019/1021 relativo agli inquinanti organici persistenti (POP)
- Regolamento (CE) 1907/2006 (REACH)

Entrambi vanno a porre delle soglie limite al contenuto di alcuni PFAS ritenuti particolarmente pericolosi.

Indicazioni normative in prodotti alimentari

Il Regolamento (UE) 2023/915 pone delle soglie al contenuto limite di alcuni PFAS in alimenti. Nello specifico, le sostanze attenzionate sono:

- PFOS: acido perfluorooottansulfonico
- PFOA: acido perfluorooottanoico
- PFNA: acido perfluorononanoico
- PFHxS: acido perfluoroesano sulfonico



Per ciascuno di questi, il tenore massimo si riferisce alla somma degli stereoisomeri lineari e ramificati, indipendentemente dalla separazione cromatografica.

Non tutti gli alimenti sono attualmente sottoposti a specifica normazione sui PFAS e, nel Regolamento, vengono indicate soglie a specifiche categorie ricadenti in:

- Carni e frattaglie di diversa tipologia
- Prodotti della pesca e molluschi bivalvi
- Uova

Più ad ampio respiro è la Raccomandazione (UE) 2022/1431 “relativa al monitoraggio delle sostanze perfluoroalchiliche negli alimenti” che riporta:

“[...] Gli Stati membri dovrebbero inoltre, se possibile, effettuare prove per rilevare la presenza di composti simili a PFOS, PFOA, PFNA e PFHxS, ma con una catena alchilica diversa e con un'occorrenza rilevante negli alimenti, nell'acqua potabile e/o nel siero umano [...]”

aggiungendo poi un elenco di 18 diversi PFAS e ulteriori sei voci definite “PFAS emergenti”.

Ulteriori indicazioni normative per il territorio europeo

Indicazioni specifiche su alcuni PFAS vengono fornite anche per quanto riguarda la qualità delle **acque destinate al consumo umano**.

Il quadro normativo vigente sul territorio nazionale è dato dal Decreto Legislativo 23 febbraio 2023, n.18, che costituisce recepimento della Direttiva (UE) 2020/2184.

Un altro requisito disponibile è presente nella norma tecnica EN 13432 “Requisiti per imballaggi recuperabili mediante compostaggio e biodegradazione”.

Per soddisfare i requisiti della norma, ed essere quindi considerabili **compostabili e biodegradabili**, gli **imballaggi** devono anche sottostare a limiti massimi di concentrazione di diverse specie. Fra i parametri di interesse vi è la concentrazione di fluoro, almeno in parte potenzialmente correlabile alla presenza di PFAS (limite 100 mg/kg di sostanza secca).

Una restrizione specifica è stata formulata dalla **Danimarca** per il proprio mercato interno e relativa a **carta e cartone destinati al contatto con gli alimenti**.

In questo caso si vieta l’aggiunta intenzionale di PFAS e si pone un limite in concentrazione per il fluoro organico.

UN CONFRONTO: COME STA EVOLVENDO IL QUADRO NORMATIVO NEGLI STATI UNITI?

Anche nell’ambito statunitense la discussione tecnica sui PFAS è in continua evoluzione e, per quanto non sia ancora disponibile un quadro unitario, diversi Stati hanno emanato indicazioni specifiche.

Prendendo a riferimento il **packaging alimentare**, New York State, California, Washington, Vermont, Connecticut, Colorado, Maryland, Minnesota, Rhode

Island, Hawaii e Maine hanno vietato l’aggiunta intenzionale di PFAS in alcune tipologie di prodotti.

Risultano inoltre disponibili, per alcuni Stati, divieti o limitazioni all’aggiunta intenzionale di queste sostanze in prodotti come **cosmetici, abbigliamento outdoor, tessili per la casa e prodotti per l’infanzia**.

COME POSSONO ESSERE RIMOSSI I PFAS?

Come indicato, a causa delle loro peculiarità strutturali, i PFAS sono estremamente persistenti a livello ambientale e biologico. Questo si traduce anche in una significativa difficoltà nello sviluppo di tecnologie di trattamento idonee al loro abbattimento, con numerosi e diversificati aspetti da tenere in considerazione. Fra questi:

■ **Diverse caratteristiche dei PFAS:** le molteplici caratteristiche chimiche e fisiche dei PFAS possono influire sull’efficacia dei trattamenti. Non si pone quindi la sola difficoltà legata al forte legame carbonio-fluoro, ma intervengono

variabili quali tipo di gruppo ionico (solfonato o carbossilato), lunghezza e ramificazione della catena carboniosa, coefficienti di ripartizione, volatilità, solubilità, acidità e numerose ulteriori specificità chimico-fisiche.

■ **Diversificazione delle matrici:** i dati disponibili mostrano una diffusa contaminazione delle diverse matrici ambientali quali, ad esempio, acque, terreni e sedimenti. Ma non solo, la contaminazione può riguardare, a diverso titolo, il complesso sistema degli organismi dell’ecosistema.

Ciascuna matrice ha le proprie peculiarità che rendono necessario lo sviluppo di tecnologie diversificate e calibrate. Inoltre, la presenza di co-contaminanti, materia organica, minerali e anioni può influenzare in modo significativo la bonifica. A titolo di esempio, si cita come alcune tecnologie progettate e implementate per trattare i co-contaminanti PFAS possono trasformare i precursori degli acidi perfluoroalchilici (PFAA) in acidi perfluorocarbossilici (PFCA) più stabili.

■ **Esecuzione del trattamento: prioritizzazione degli interventi.** Come detto, la contaminazione è diffusa e diversificata, e l'accumulo è destinato ad aumentare fintanto che proseguirà il rilascio delle sostanze. In un'ottica di bonifica, abbattimento e riduzione delle emissioni, è importante stabilire delle prioritizzazioni, anche basate sulla disponibilità delle tecnologie.

■ **Ampia mobilità delle sostanze:** un altro aspetto da prendere in considerazione è la trasportabilità nell'ambiente dei PFAS. Se non vengono messe in atto idonee misure contenitive,

talvolta irrealizzabili, aree bonificate potrebbero ripresentare fenomeni contaminativi dopo ristretti archi temporali.

■ **Dati parziali:** a tutt'oggi, per numerose aree, non sono disponibili dati esaustivi sulla presenza e sulla diffusione dei PFAS, o questi sono relativi solo ad alcune sostanze. Nella definizione della strategia d'azione è necessario disporre di quadri quanto più possibile completi, anche per quanto riguarda la possibile presenza di precursori o specie correlabili ai PFAS.

■ **Residui di bonifica e gestione:** nello sviluppo delle tecnologie e delle soluzioni di bonifica, il focus deve essere posto anche sui residui che verranno ottenuti dalla lavorazione e dalla gestione impiantistica. Non solo in termini economici, ma anche come rischio futuro.

Come indicato da ITRC – Interstate Technology and Regulatory Council – le tecnologie di trattamento dei PFAS nei mezzi ambientali sono ancora in evoluzione ed è prudente usare cautela nell'implementazione di rimedi a lungo termine. In alcuni siti potrebbe esse-



re ragionevole intraprendere azioni a breve termine, con l'intento di applicare tecnologie più robuste ed economicamente vantaggiose man mano che queste verranno sviluppate.

Usualmente, le tecnologie di trattamento sfruttano le proprietà chimiche e fisiche di un contaminante per immobilizzare, separare e concentrare o distruggere il contaminante. Le proprietà fisiche e chimiche dei PFAS possono rendere inefficaci molte tecnologie di trattamento standard, comprese quelle che si basano sulla volatilizzazione dei contaminanti o sul biorisanamento. Anche tecnologie come il trattamento termico e l'ossidazione chimica potrebbero non essere completamente efficaci nel trattamento dei PFAS. Le tecnologie di trattamento possono essere impiegate sia *ex situ* sia *in situ*.

Ad esempio, quando l'acqua sotterranea viene estratta tramite pompaggio da pozzi e trattata, questo viene considerato un approccio *ex situ*.

Al contrario, quando i materiali di trattamento vengono iniettati nel sottosuolo per separare, distruggere o immobilizzare i contaminanti nelle acque sotterranee sotto la superficie, questo può essere considerato un approccio *in situ*.

Molte tecnologie di trattamento esistenti si sono generalmente rivelate solo parzialmente adeguate; pertanto, le proprietà chimiche uniche dei PFAS spesso richiedono nuove tecnologie o combinazioni innovative di tecnologie esistenti.

E, quindi, qual è il futuro per il risanamento?

Fortunatamente, numerosi sono i progetti in essere per lo sviluppo di nuove modalità o il miglioramento di soluzioni già esistenti.

Numerose pubblicazioni evidenziano come si stiano ottenendo risultati incoraggianti, e che andranno a costituire la base delle evoluzioni tecniche future.

Michela Gallo

Head of Consumer Goods Division

Laureata all'Università Ca' Foscari, ha maturato una significativa esperienza nel campo 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.

1. Environ. Sci. Technol. 2021, 55, 14, 9527-9537. Publication Date: March 1, 2021. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c08035>
2. L.W.Y. Yeung, C. Dassuncao, S. Mabury, E.M. Sunderland, X. Zhang, R. Lohmann, *Vertical Profiles, Sources, and Transport of PFASs in the Arctic Ocean*, Environ. Sci. Technol. 2017, 51 (12), 6735-6744.
3. Tratta da: D. Muir e L.T. Miaz, *Supporting Information, Spatial and Temporal Trends of Perfluoroalkyl Substances in Global Oceans and Coastal Waters* - document connected to Environ. Sci. Technol. 2021, 55, 14, 9527-9537. Publication Date: March 1, 2021.
4. Tratta da: Environ. Sci. Technol. 2021, 55, 14, 9527-9537. Publication Date: March 1, 2021. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c08035>
5. 'Forever pollution': Explore the map of Europe's PFAS contamination (*lemonde.fr*). https://www.lemonde.fr/en/les-decodeurs/article/2023/02/23/forever-pollution-explore-the-map-of-europe-s-pfas-contamination_6016905_8.html
6. Per caricare mappe con diverso ingrandimento o risoluzione, queste sono disponibili al link: 'Forever pollution': Explore the map of Europe's PFAS contamination (*lemonde.fr*). https://www.lemonde.fr/en/les-decodeurs/article/2023/02/23/forever-pollution-explore-the-map-of-europe-s-pfas-contamination_6016905_8.html