
PFAS

PERICOLOSITÀ E AZIONI IN ATTO A LIVELLO EUROPEO PER LA GESTIONE DEI RISCHI

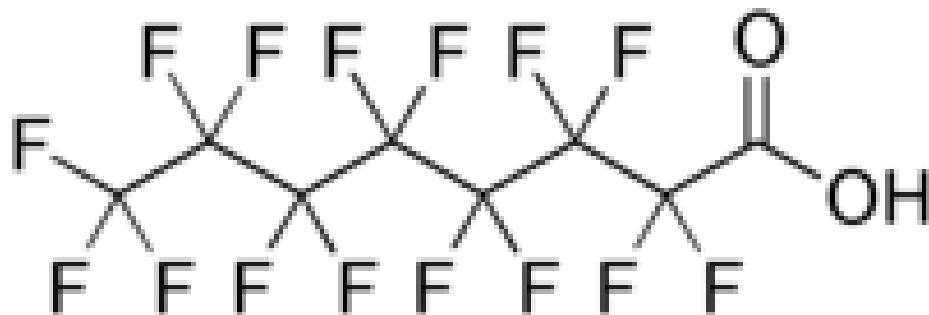
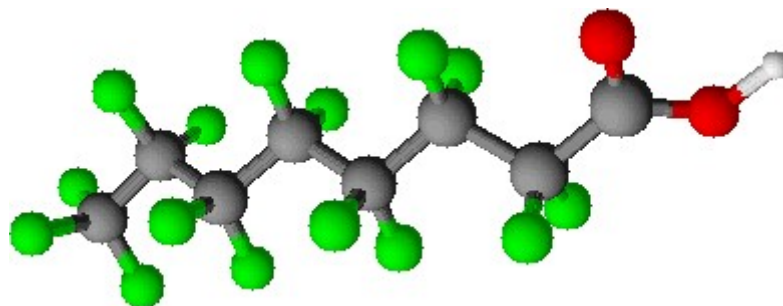
Pietro Paris – ISPRA
pietro.paris@isprambiente.it

PFAS: una famiglia di oltre 4,000 sostanze

- Le sostanze perfluoro alchiliche sono sostanze chimiche artificiali non presenti in natura
- finora identificate 4.730 sostanze
- atomi di carbonio legati a quelli di fluoro, e questi gruppi carbonio-fluoro possono essere legati altri gruppi chimici
- sono fra le sostanze chimiche più persistenti, difficilmente si degradano nell'ambiente
- Per essere distrutte devono essere portate a temperature superiori 1.100°C

PFOA

Acido perfluorooottanoico



PFAS: dove sono usati

- notevoli caratteristiche chimico-fisiche (resistenza termica, inerzia chimica, idrofobicità e lipofobicità)
 - antiaderenti rivestimenti padelle
 - Imballaggi, carta per alimenti
 - cosmetici
 - tessuti
 - vernici e fotografia
 - cromatura
 - prodotti farmaceutici
 - schiume antincendio
-
- informazioni molto limitate su usi in UE (specifici PFAS utilizzati, quantità)

PFAS: perché sono un problema

- Sono le proprietà che ne hanno reso così diffuso l'utilizzo a determinare i motivi di preoccupazione, per l'impatto sulla salute dell'uomo e sull'ambiente
- La struttura chimica, basata su un legame molto forte tra atomi di carbonio e di fluoro, rende queste sostanze molto persistenti nell'ambiente
- sono state rinvenute a livello globale, anche in aree remote come le zone polari, lontane dai luoghi di utilizzo, per loro capacità di bioaccumulare, inoltre, sono state rinvenute anche negli organismi viventi e nell'uomo

PFAS: perché sono un problema

Sono generalmente pericolosi per l'uomo e le altre forme di vita:

- Tossici per la riproduzione, interferiscono con il sistema riproduttivo e lo sviluppo del feto
- Cancerogene
- Interferenti endocrini
- Solo pochi sono stati studiati in modo adeguato, per la stragrande maggioranza dei PFAS mancano di dati tossicologici

PFAS catena lunga (> 8 atomi di carbonio)

riconosciuti come sostanze Persistenti, Bioaccumulabili e Tossiche (PBT/vPvB)

Tempo di dimezzamento

- oltre 1000 anni nel suolo, per alcuni PFAS in forma polimerica
- alcuni degradano più velocemente ma spesso portano alla formazione di metaboliti molto persistenti

Bioaccumulo

- Si accumulano in compartimenti ricchi di proteine come sangue, fegato, reni e ossa, vengono eliminati molto lentamente (PFHxS emivita nel sangue fino a 8,5 anni)
- Sostanze “senza soglia” di sicurezza
- non si può stabilire una concentrazione sicura, effetti tossici in seguito al bioaccumulo anche dopo lunghi periodi e non prevedibili con i tradizionali studi di tossicità

PFAS a catena corta (≤ 7 atomi di carbonio)

Sono state riconosciute proprietà analoghe a quelle dei PFAS a catena lunga:

- Persistenti
- biocumulano meno
- molto mobili con capacità elevata di contaminare le acque profonde

PFAS ‘forever chemicals’

- in quanto PBT/vPvB
- Trasporto su lunga distanza, trovate anche nelle aree più remote in alta quota, gli oceani sono il grande serbatoio dei PFAS
- impossibili da rimuovere una volta rilasciate
- continuano ad accumularsi nell'ambiente, esponendo le generazioni future e gli organismi animali in ogni parte del globo

PFAS : ‘forever chemicals’

Attività a livello UE per la gestione dei rischi degli PFAS

Sostanze estremamente preoccupanti SVHC – substance of very high concern

Alcuni PFAS sono stati inseriti nell'elenco REACH delle sostanze estremamente preoccupanti (SVHC):

- Cancerogene, mutagene o tossiche per la riproduzione (**CMR**)
- Persistenti, bioaccumulabili e tossiche (**PBT**) o molto persistenti e molto bioaccumulabili (**vPvB**)
- Interferenti endocrini (**ED**) e sostanze che destano **preoccupazione equivalente**

Misure adottate o previste

C9-C14 PFCA: Restrizione adottata (entrata vigore 2020)

PFOS e PFOA: inserite Convenzione di Stoccolma

PFHxS (Perfluorohexane-1-sulphonic acid) : Proposta restrizione (in discussione al RAC)

PFHxA (undecafluorohexanoic acid): Proposta di restrizione (opinione già formulata dai comitati ECHA)

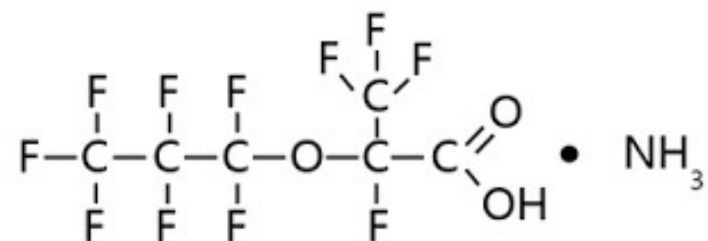
GenX (HFPO-DA): identificazione SVHC (estremamente preoccupante)

PFBS (Perfluorobutane sulfonic acid): identificazione SVHC

PFBA, PFPeA: sostanze a catena corta (C4, C5) screening valutativo ECHA

GenX: una “Sostituzione deplorable”

- GenX (HFPO-DA) sviluppato in alternativa al PFOA e commercializzato come più sicuro



GenX Chemical Structure

- recentemente individuato come sostanza SVHC in quanto Persistente, Tossico e Mobile
- “equivalent level of concern” a sostanze PBT/vPvB; CMR
- Principale differenza rispetto a PFOA è che bioaccumula meno,
- ma è molto mobile nell’ambiente estremamente difficile da controllare (alta capacità di contaminare falde)

cC6O4 e C6O4

- La sostanza cC6O4 (CAS: 1190931-41-9), Difluoro{[2,2,4,5-tetrafluoro-5-(trifluoromethoxy)-1,3-dioxolan-4-yl]oxy}acetic acid, è l'acido carbossilico (anche denominato F-DIOX), usato come intermedio chimico nel processo di produzione del sale di ammonio. Il sale di ammonio, C6O4 (CAS: 1190931-27-1), differisce dall'acido solo per la presenza della parte cationica NH_4^+
- La sostanza non ha ancora una classificazione armonizzata, i dati disponibili sono limitati, la sostanza soddisfa i criteri dell'allegato XIII del regolamento CE 1907/2006 per la classificazione come "persistente" e "tossico", ma non soddisfa i criteri per l'endpoint "Bioaccumulo»

Monitoraggio acque nazionale

primo screening sulla presenza di PFAS - 2018

- 302 stazioni in 20 Regioni e Province autonome
- 3186 misure analitiche

Risultati

- Presenze in tutte le Regioni investigate
- acque superficiali: in 150 casi (14%) concentrazioni pari o superiori al LOQ
- acque sotterranee: in 232 casi (20%) concentrazioni pari o superiori al LOQ
- PFOS e PFOA concentrazioni superiori ai valori limite ambientali

prospettive

- Con oltre 4700 PFAS non è possibile intraprendere valutazioni del rischio sostanza per sostanza
- Sono necessari approcci diversi
- Regolamentazione PFAS come classe, basata su tossicità o analogie chimiche somiglianze
- monitoraggio mirato di PFAS nell'ambiente per fornire allerta precoce inquinamento
- Consiglio dei ministri europeo (CE, 2019) ha sottolineato la diffusa presenza di PFAS nell'ambiente, nei prodotti e nelle persone e ha chiesto un piano d'azione per eliminare tutti gli usi non essenziali di PFAS (Cousins et al., 2019).
- Tendere all'inquinamento zero richiede cicli di vita dei prodotti più sicuri dall'inizio (Warner e Ludwig, 2016), basato sul concetto di design sicuro e circolare (van der Waals et al., 2019)

Cinque stati membri UE per una restrizione PFAS globale

- Germania, Paesi Bassi, Norvegia, Svezia e Danimarca stanno progettando di elaborare una proposta di restrizione REACH con l'obiettivo di limitare la produzione, la commercializzazione e l'uso di tutti i composti per e polifluoroalchilici (PFAS) nell'UE
- La preoccupazione principale è l'altissima persistenza di queste sostanze chimiche nell'ambiente e la potenziale contaminazione del suolo, della superficie e dell'acqua potabile

Collegato ambientale

Parametro	Valori limite di emissione in acque superficiali e in fognatura (µg/L)
PFOS	0,03
PFBA	0,5
PFBS	0,5
PFOA	0,5
PFPeA	0,5
PFHxA	0,5
PFHpA	0,5
PFHxS	0,5
PFNA	0,5
PFDeA	0,5
PFUnA	0,5
PFDoA	0,5
HFPO-DA	7 nei primi 24 mesi dalla data di emanazione
	3,5 dopo 24 mesi dalla data di emanazione
	0,5 dopo 48 mesi dalla data di emanazione
cC6O4	7 nei primi 24 mesi dalla data di emanazione
	3,5 dopo 24 mesi dalla data di emanazione
	0,5 dopo 48 mesi dalla data di emanazione

Collegato ambientale

- Come riconosciuto a livello scientifico e dagli istituti europei (es.: EEA - Emerging chemical risks in Europe PFAS) a causa del grande numero di sostanze, tutte aventi simili caratteristiche di pericolosità e persistenza nell'ambiente, un approccio basato sulla gestione delle singole sostanze non è adeguato a prevenire i rischi derivanti dalle sostanze e dalle loro miscele
- elevata persistenza: il principio della diluizione nell'ambiente non può essere considerato scientificamente valido, in quanto anche con rilasci minimi le sostanze continuerebbero ad accumularsi nell'ambiente, con incremento di quello che viene chiamato "stock" ambientale. Dando luogo a trasporto sulla lunga distanza e a livelli di concentrazione che in ogni caso determinerebbero il superamento dei livelli di sicurezza previsti (es.: SQA).
- non è in genere possibile stabilire una soglia di sicurezza, per cui l'unico approccio praticabile ed efficace è quello di ridurre al minimo tecnologicamente possibile i rilasci nell'ambiente (BAT)
- proposta DWD [COM(2017) 753 final]: si riconosce la necessità dell'approccio di gruppo e si regolamentano tutti gli PFAS con un limite legale singolo di 0,1 microgrammi/litro e un limite complessivo di 0,5 microgrammi/litro.

Collegato ambientale

- “tabella 5bis”, non risponde a solidi criteri di scientificità: numero limitato di sostanze elencate (minore di quelle regolamentate a livello UE: REACH, CLP), VLE previsti per le singole sostanze, manca limite alla somma delle sostanze
- con i limiti della tabella si autorizzerebbe lo scarico di concentrazioni più elevate di quelli proposti nella bozza di direttiva acque potabili. In contrasto con il principio stabilito dalla DQA [direttiva 2000/60/CEE] di prevenire il peggioramento della qualità dei corpi idrici per ridurre il livello della depurazione necessaria alla produzione di acqua potabile
- non sono elencate alcune sostanze già regolamentate (ad esempio *PFTTrDA*, *PFTeDA*). non è possibile prescindere da sostanze correlate e precursori che possono degradare e trasformarsi nelle sostanze stesse
- nei processi industriali si hanno miscele di PFAS, quindi limitare solo alcune sostanze avrebbe pochissima rilevanza dal punto di vista della riduzione del rischio
- Metodiche: numerosi metodi in letteratura scientifica. In molti casi può essere più praticabile misurare gli PFAS come gruppo piuttosto che come singole sostanze, convertendo le sostanze negli acidi corrispondenti e misurando le concentrazioni complessive (es. C9-C14 PFCAs)

Azioni a livello europeo

- Revisione Direttiva acque potabili (DWD):
 - PFAS totale 0,5 µg/L
 - PFAS somma 0,1 µg/L

DWD

- PFAS - Totale 0,50 µg/l
- "PFAS - totale" si intende la totalità delle sostanze per- e polifluoro alchiliche
- Somma di PFAS 0,10 µg/l
- "somma di PFAS" la somma di tutte le sostanze per- e polifluoro alchiliche ritenute preoccupanti per le acque destinate al consumo umano di cui all'allegato III, parte B, punto 3. Si tratta di un sottoinsieme di sostanze PFAS - totale contenenti un gruppo perfluoroalchilico con tre o più atomi di carbonio (vale a dire – $C_nF_{2n}-$, $n \geq 3$) o un gruppo perfluoroalchiletere con due o più atomi di carbonio (vale a dire – $C_nF_{2n}OC_mF_{2m}-$, n e $m \geq 1$)

DWD - Somma di PFAS

- acido perfluorobutanoico (PFBA)
- acido perfluoropentanoico (PFPeA)
- acido perfluoroesanoico (PFHxA)
- acido perfluoroeptanoico (PFHpA)
- acido perfluorooottanoico (PFOA)
- acido perfluorononanoico (PFNA)
- acido perfluorodecanoico (PFDA)
- acido perfluorundecanoico (PFUnDA)
- acido perfluorododecanoico (PFDoDA)
- acido perfluorotridecanoico (PFTrDA)
- acido perfluorobutanosolfonico (PFBS)
- acido perfluoropentansolfonico (PFPeS)
- acido perfluoroesansolfonico (PFHxS)
- acido perfluoroeptansolfonico (PFHpS)
- acido perfluorooottansolfonico (PFOS)
- acido perfluorononansolfonico (PFNS)
- acido perfluorodecansolfonico (PFDS)
- acido perfluoroundecansolfonico
- acido perfluorododecansolfonico
- acido perfluorotridecansolfonico

Somma di PFAS 0,10 µg/l

ECHA: pfas approfondimenti

- <https://echa.europa.eu/it/hot-topics/perfluoroalkyl-chemicals-pfas>