

POLITECNICO DI MILANO

Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione

Corso di Laurea Magistrale

Ingegneria della Prevenzione e della Sicurezza nell'Industria di Processo



POLITECNICO
MILANO 1863

Le sostanze perfluoroalchiliche (PFAS): analisi di una problematica di non facile risoluzione dal punto di vista della salute e delle tecniche di bonifica ambientale.

Relatori: Prof. **Marco Derudi**

Dott. **Domenico Marchesini**

Tesi di Laurea di:

Walter Zirone

Matr. 915379

Anno Accademico 2019 / 2020

Indice

| | |
|---|-----|
| Sommario | 5 |
| 1. Introduzione e terminologia | 11 |
| 2. PFAS non – polimerici | 12 |
| 2.1 Non-polimeri “perfluorati” e “polifluorati” | 13 |
| 2.2 Classificazione “long chain” e “short chain” | 16 |
| 3. PFAS polimerici | 17 |
| 4. Proprietà chimico-fisiche e tossicologiche | 18 |
| 5. Utilizzi | 26 |
| 5.1. Settori di utilizzo | 28 |
| 6. Inquadramento normativo | 33 |
| 6.1. Regolamento REACH | 33 |
| 6.1.2 Sostanze SVHC (Substances of very high concern) e Candidate list | 37 |
| 6.2 La convenzione di Stoccolma: inquinanti organici persistenti (POPs) | 42 |
| 6.2.1 PFAS all’interno della Convenzione | 44 |
| 6.3 Regolamento (UE) 2019/1021 del Parlamento europeo sugli inquinanti organici persistenti (POPs) .. | 47 |
| 6.4 Regolamento CLP | 49 |
| 7. Metodologie di sintesi e problemi analitici | 55 |
| 7.1. Sintesi di PFAS | 55 |
| 7.2. Analisi di PFAS nelle acque: le problematiche dei PFAS “legati” | 63 |
| 8. Contaminazione da Pfas: la situazione in Veneto | 66 |
| 8.1. Le acque sotterranee | 68 |
| 8.2. La procedura di messa in sicurezza | 72 |
| 8.3. Le acque superficiali | 75 |
| 9. La situazione in Lombardia | 77 |
| 9.1. L’attività analitica | 78 |
| 9.2. Il piano di monitoraggio | 79 |
| 10. PFAS: Gli effetti sull’uomo | 85 |
| 10.1 Effetti sull’apparato endocrino | 86 |
| 11. Le tecnologie di rimozione | 90 |
| 11.1 L’influenza delle proprietà chimico-fisiche e del valore di concentrazione | 90 |
| 11.2. Analisi della sostenibilità | 98 |
| 11.3. Il progetto PFAS remover | 107 |
| 11.3.1. Confronto delle rese di abbattimento tra le due sperimentazioni | 112 |
| 11.4. Ultimo step: progettazione di un impianto industriale | 115 |
| 12. Conclusioni | 119 |

Sommario

Il termine PFAS (dall'inglese perfluoroalkyl substances) fa riferimento alle sostanze "poli-e-perfluoroalchiliche", ovvero ad una famiglia di composti organici di sintesi costituiti da una catena alchilica lineare o ramificata, di varia lunghezza (in genere da 4 a 16 unità di carbonio) alla cui estremità si trova un gruppo funzionale polare (principalmente carbossilato, solfonato o fosfato).

Le molecole più studiate e utilizzate nei differenti comparti industriali sono PFOA (n. CAS 335-67-1) e PFOS (n. CAS 1763-23-1) e i loro rispettivi sali.

Il presente lavoro ha come obiettivo generale quello di tracciare lo stato dell'arte per quanto concerne la descrizione, gli utilizzi, il contesto normativo e le tecniche di rimozione applicabili per risolvere il problema relativo alla salute e alla contaminazione ambientale di queste sostanze che ha raggiunto livelli importanti sia in Italia che nel resto del mondo.

In particolare, viene fatto un approfondimento sulla contaminazione delle matrici acquose in due zone del nord Italia (Veneto e Lombardia) dove, al momento, la situazione risulta più preoccupante poiché si tratta di aree a forte concentrazione industriale in cui vi è un elevato utilizzo di questi composti.

Il punto di partenza di questo elaborato risiede nella classificazione della totalità di sostanze PFAS tracciata dall'Organizzazione per la Cooperazione e lo Sviluppo Economico (OECD) che ha pubblicato una lista aggiornata al 2018 contenente 4730 molecole.

In seguito, ne sono state analizzate le proprietà chimico-fisiche e tossicologiche mettendole in relazione ad un importante fattore che verrà messo in evidenza nel corso della trattazione, ovvero la lunghezza della catena fluorurata.

Questi composti di sintesi, infatti, possiedono un carattere fortemente bioaccumulabile e persistente che risulta ampiamente correlato al numero di legami C-F (Carbonio-Fluoro) presenti lungo la molecola.

Non a caso le sostanze che destano maggior interesse e preoccupazione sono quelle cosiddette "a catena lunga", ovvero con un numero di atomi di carbonio >7.

Tuttavia, il punto di forza dei composti perfluorurati, tantoché si tratta di sostanze sintetizzate fin dagli anni 40' del secolo scorso negli Stati Uniti e nel decennio immediatamente successivo anche

in Europa, risiede proprio nel fatto che gran parte dei legami chimici presenti è di tipo C-F, cioè uno dei legami covalenti più forti, e quindi difficili da rompere.

Ne consegue che le molecole sono molto stabili e in grado di sopportare alti livelli di sollecitazione termica ed aggressione chimica, più di quanto riescano altri composti.

Inoltre, la loro simultanea natura idro e oleofobica, prerogativa dei soli composti fluorurati, conferisce caratteristiche tipiche dei surfattanti ed emulsionanti, cioè agiscono diminuendo la tensione superficiale dei liquidi e ne favoriscono quindi la bagnabilità a livello di interfaccia.

Questa enorme versatilità viene riscontrata anche a livello di comparti industriali in cui tali composti vengono utilizzati.

Le applicazioni commerciali più note sono, probabilmente, il rivestimento antiaderente per il pentolame da cucina (Teflon®), la produzione di indumenti impermeabilizzati (per esempio, Gore-Tex®) e l'antimacchia per tessuti (Scotchgard® della 3M).

I PFAS però sono coinvolti anche nella produzione di numerosi componenti meccanici (semiconduttori, cablaggio, guarnizioni e cavi) nei settori dell'aeronautica e aerospaziale oppure per migliorare i sistemi di distribuzione del carburante nel settore automobilistico.

Inoltre, si registrano le applicazioni più disparate in numerosi altri comparti come quelli dei biocidi, prodotti da costruzione, petrolchimica ed energia, antincendio, prodotti per la casa, tessile, elettronica e articoli medicali.

La principale problematica, però, connessa strettamente agli elevati livelli di contaminazione da PFAS presenti oggi è stata l'immissione sul mercato di migliaia di molecole PFAS (a partire dagli anni '40, come detto in precedenza) senza intraprendere una valutazione relativa all'impatto delle stesse sulla salute e sull'ambiente.

Il mancato controllo dal punto di vista normativo ha portato a sottovalutare l'enorme potenziale contaminante di alcune di queste sostanze e, a tale proposito, l'Unione Europea (UE) ha emesso nel corso degli anni vari regolamenti, ovvero atti legislativi vincolanti in tutti i suoi elementi nell'intera Unione, in materia di sostanze chimiche e dei rischi ad esse connesse quali la sicurezza e la tutela dell'ambiente.

Viene, quindi, descritto l'inquadramento normativo a livello comunitario dei PFAS all'interno del regolamento sulla registrazione e valutazione delle sostanze chimiche (REACH), del regolamento

sugli inquinanti organici persistenti (POPs) e il regolamento che definisce le linee guida per la classificazione e l'imballaggio delle sostanze chimiche (CLP).

La sezione immediatamente successiva di questo lavoro concerne le metodologie di sintesi e le problematiche analitiche nelle attività di monitoraggio dei PFAS nelle acque.

La sintesi dei PFAS avviene, in genere, mediante una delle due seguenti tecniche: fluorurazione elettrochimica (ECF) o telomerizzazione.

La prima dà luogo alla produzione di isomeri sia lineari che ramificati, mentre la telomerizzazione origina solamente isomeri lineari.

Entrambe le metodologie di sintesi comunque, sia l'elettrofluorurazione (EFC) che la telomerizzazione, danno luogo a miscele complesse contenenti sostanze previste, residui di materie prime non reagite e/o sottoprodotti che, in alcuni casi, possono essere purificati mediante ulteriore trattamento.

Un esempio tipico, invece, legato alle problematiche analitiche nel monitoraggio dei PFAS è quello rappresentato dagli impianti di depurazione delle acque in cui si registra una concentrazione di PFAS liberi in uscita superiore a quella in ingresso.

Questo paradosso è dovuto al fatto che il carico totale delle sostanze perfluoroalchiliche in ingresso all'impianto, è dato dalla somma tra PFAS liberi e PFAS legati.

Gli ultimi corrispondono a molecole con una frazione PFAS legata ad un insieme di sostanze polimeriche utili per la diversa tipologia di utilizzo industriale.

La componente PFAS (libera) di queste molecole risulta, dunque, difficilmente rilevabile in ingresso poiché molti dei metodi analitici tradizionali di EPA (l'agenzia per la protezione ambientale statunitense), ASTM (organismo di normazione statunitense) e ISO (organizzazione internazionale per la standardizzazione delle norme tecniche) sono in grado di rilevare solamente la frazione libera sottostimando, di fatto, il quantitativo del carico totale.

La soluzione a questa problematica analitica è determinata dalla metodologia di "sblocco" dei PFAS, la quale prevede un trattamento ossidativo attraverso cui la frazione PFAS delle molecole legate viene sbloccata, contribuendo all'innalzamento della concentrazione di PFAS liberi in uscita.

Successivamente, viene passato in rassegna lo stato passato e attuale delle contaminazioni da PFAS delle acque del Veneto e della Lombardia grazie ai dati risultanti dal monitoraggio sia delle acque superficiali che sotterranee rispettivamente di ARPAV e di ARPA Lombardia.

Nell'ambito della contaminazione veneta viene analizzato, nello specifico, la situazione relativa allo stabilimento di Miteni S.p.A. società produttrice di PFAS e operante nel territorio di Trissino (VI).

La ricostruzione descrive e analizza l'andamento temporale della contaminazione, il percorso del plume di inquinante e anche le procedure di messa in sicurezza attuate per porre rimedio alla situazione secondo il D.lgs. 152/2006 (testo unico ambientale).

Un'altra tematica, strettamente connessa a quella della tutela ambientale, è quella relativa alle conseguenze negative che le sostanze fluorurate possono avere una volta entrate nell'organismo umano.

I due composti più studiati, PFOS e PFOA, infatti, risultano essere interferenti endocrini, ovvero composti che ostacolano il legame tra ormone (es. testosterone) e recettore, causando, di fatto, un accumulo di ormoni liberi e un malfunzionamento dell'apparato endocrino con conseguenze sullo sviluppo dell'organismo. Gli studi presentati suggeriscono anche che l'esposizione ai PFAS può contribuire allo sviluppo di malattie metaboliche, tra cui il diabete di tipo 2 e l'obesità.

Inoltre, la presenza di PFAS nel cordone ombelicale e nella placenta di donne esposte, si ipotizza possa causare problemi rispetto allo sviluppo del feto, caratterizzato da una diminuzione del peso alla nascita e una riduzione di sviluppo in altezza o, nei casi più gravi ad aborti o nascite premature.

Infine, l'elaborato descrive le tecnologie di rimozione possibili per questi contaminanti mettendole in relazione da un lato alle caratteristiche chimico-fisiche dei PFAS e dall'altro all'analisi della sostenibilità (sia dal punto di vista economico che di maturità della tecnologia) per ciascuna tecnica.

Vengono considerate tutte le possibili scelte per il trattamento di questi contaminanti attuando un duplice approccio: descrittivo e critico. Infatti, per ogni soluzione viene descritto il funzionamento e le peculiarità, però, allo stesso tempo vengono esposte anche le criticità, determinando, quindi, quale sia la scelta della tecnica migliore possibile in relazione anche al tipo di matrice da trattare.

Le tecniche di rimozione consistono in: processi biologici, processi chimici di ossidazione, processi chimico-fisici di chiariflocculazione (inteso come pretrattamento), processi chimico-fisici di adsorbimento e processi fisici di separazione su membrane in pressione.

Viene poi descritta più a fondo, partendo dalla fase sperimentale fino all'analisi dei costi di investimento e di gestione di un impianto in scala industriale, la tecnologia PFAS remover che ho avuto modo di visitare da vicino presso lo stabilimento di S.T.A. Società trattamento acque S.r.l. di Mantova (MN).

Si tratta di una filtrazione su carbone attivo applicabile sia alle acque potabili che ai percolati di discarica, per cui è stata depositata una domanda di brevetto dalla società Erica S.r.l e che ha già riscontrato un forte interesse negli addetti ai lavori.

Per concludere, questa tematica fortemente in espansione negli ultimi anni e di sicura rilevanza futura presenta moltissimi spunti di riflessione e questioni ancora in sospeso.

In particolare, risulta cruciale la definizione di limiti di concentrazione per ancora molte famiglie di PFAS non ancora esplorate e per cui si rende necessaria ancora una lunga fase di sperimentazione al fine di colmare le lacune di informazioni utili sia dal punto di vista del destino ambientale (persistenza e bioaccumulabilità) che da quello tossicologico. I limiti presenti attualmente nelle diverse matrici analizzate, infatti, fanno riferimento solamente a pochissime sostanze ormai note.

L'altro aspetto importante sul quale è improntata la ricerca in questo ambito è quello relativo alla possibilità di determinare sostanze che rispondano ai medesimi scopi ma che abbiano un impatto minore dal punto di vista ambientale e sanitario.

Una prima risposta, in questo senso, è rappresentata dalla graduale transizione della produzione, da parte dei vari comparti industriali, di componenti a base di PFAS a catena corta in luogo di quelli a catena lunga.

Il passo successivo prevederebbe la creazione o l'utilizzo di sostanze già esistenti che possano sostituire definitivamente i composti perfluorurati.

Inoltre, un'altra tematica legata all'impatto ambientale, è quella attinente alla LCA (life cycle analysis) dei prodotti contenenti PFAS.

Infatti, poiché la determinazione di prodotti sostitutivi è un tema che è presente da molto tempo e per il quale, al momento, non vi sono soluzioni certe all'orizzonte, è importante stabilire un percorso circolare che, dopo la nascita, conduca al riciclo dei composti sintetizzati.

1. Introduzione e terminologia

Le sostanze chimiche composte unicamente da una catena di atomi di carbonio e fluoro legati vengono denominate Fluorocarburi o Perfluorocarburi (PFC), in base al numero di atomi di F (fluoro) presenti.

Il termine PFAS (dall'inglese per-and polyfluoroalkyl substances) si riferisce ad una classificazione di 4730¹ composti organici di sintesi costituiti da una catena alchilica in cui tutti gli atomi d'idrogeno, legati agli atomi di carbonio, sono stati sostituiti da atomi di fluoro, formando così il residuo perfluoroalchilico C_nF_{2n+1} .

L'associazione di un diverso gruppo funzionale polare alla catena idro-lipofobica è ciò che li contraddistingue dai PFC conferendogli proprietà chimico-fisiche uniche. La catena in questione può essere 'perfluorurata' (completamente satura di atomi di fluoro) oppure 'polifluorurata' (quando lo è solo parzialmente) e la sua lunghezza varia da 4 a 16 atomi di carbonio, comportando a sua volta differenti comportamenti della sostanza nell'ambiente e negli organismi a livello di bioaccumulazione e tossicità. Il numero così elevato di composti rende necessario una schematizzazione in 'famiglie' partendo dalla distinzione primaria tra composti **non polimerici** e **polimerici** come segue:

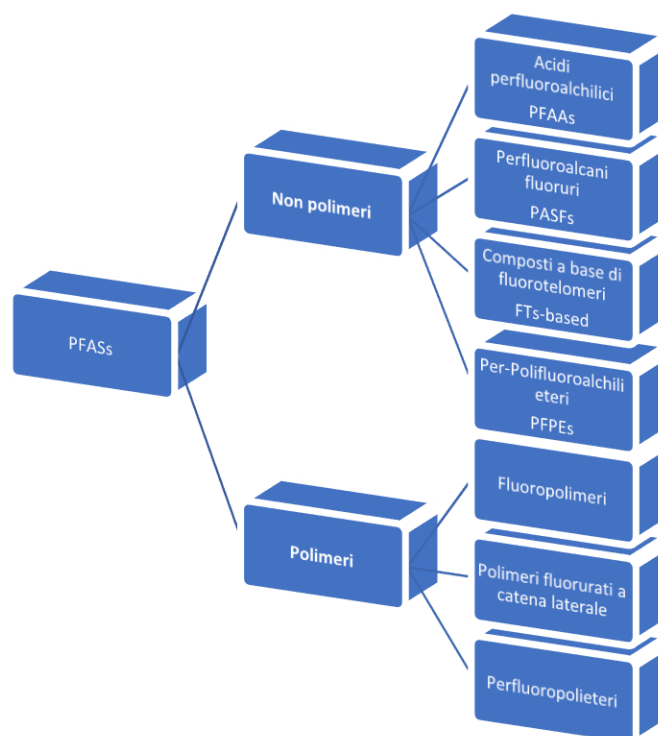


Figura 1: Classificazione generale delle sostanze per – e- polifluoro alchiliche. (PFAS) (Buck et al., 2011; OECD, 2013)

¹ OECD, 2018

2. PFAS non polimerici

Il macrogruppo dei **non-polimeri**, a sua volta, può essere ulteriormente approfondito e analizzato a partire dai **PFAAs** (acidi perfluoroalchilici) che risultano le molecole più studiate per l'indice di pericolosità, sia in termini di tossicità, che di inquinamento persistente che alcune di queste rappresentano.

La loro formula: $C_nF_{2n+1} + R$, dove R può essere:

- l'acido carbossilico
- l'acido solfonico
- l'acido fosfonico
- l'acido fosfinico

| Nome | Abbreviazione | Formula bruta | Gruppo funzionale polare | Molecole principali |
|--------------------------------------|---------------|-----------------------|--------------------------|---|
| Acidi perfluoroalchil - carbossilici | PFCA | $C_nF_{2n+1}COOH$ | COOH | PFOA (8 atomi di C) PFNA (9 atomi di C) |
| Acidi perfluoro-solfonici | PFSA | $C_nF_{2n+1}SO_3H$ | SO ₃ H | PFOS (8 atomi di C) PFHXS (6 atomi di C) |
| Acidi perfluoro-fosfonici | PFPA | $C_nF_{2n+1}OP(OH)_2$ | O=P(OH) ₂ | C ₈ -PFPA C ₈ F ₁₇ P(=O)(OH) ₂ |
| Acidi perfluoro-fosfinici | PFPIA | $C_nF_{2n+1}OP(OH)$ | O=P(OH) | C ₈ /C ₈ -PFPIA C ₈ F ₁₇ P(=O)(OH) |

Tabella 1: Classificazione degli acidi perfluoroalchilici, PFAAs.

Fanno sempre parte dei PFAS non polimerici i **PASF**, ovvero perfluoroalcan-solfonil fluoruri con formula $C_nF_{2n+1}SO_2F$ e i suoi derivati, utilizzati spesso come precursori nei processi di sintesi degli acidi visti sopra:

| Nome | Abbreviazione | Formula bruta | Gruppo funzionale polare | Molecole principali |
|-----------------------------------|------------------|---------------------|--|---|
| Perfluoroalcano solfonil fluoruro | PASF | $C_nF_{2n+1}SO_2F$ | SO ₂ F | POSF C ₈ F ₁₇ SO ₂ F |
| Derivati | PASF-derivatives | $C_nF_{2n+1}SO_2-R$ | R=NH, NHCH ₂ CH ₂ OH, ... | FOSA C ₄ F ₉ SO ₂ NH ₂ |

Tabella 2: Classificazione dei perfluoroalcan-solfonil fluoruri, PASF.

I PFAI, perfluoroalchil-ioduri e composti a base di fluorotelomeri (FT-based):

| Nome | Abbreviazione | Formula bruta | Gruppo funzionale polare | Molecole principali |
|----------------------------|----------------|-------------------------|---|---------------------------------|
| Perfluoroalchil-ioduri | PFAI | $C_nF_{2n+1}I$ | I | PFHxI $C_6F_{13}I$ |
| Derivati da fluorotelomeri | FT-derivatives | $C_nF_{2n+1}CH_2CH_2-R$ | R=NH, I,NHCH ₂ CH ₂ OH,... | 8:2 FTI $C_8F_{17}CH_2CH_2I$ |

Tabella 3: Classificazione dei composti a base di fluorotelomeri e dei perfluoroalchil ioduri, PFAI.

Infine, i composti a base di per- e poli-fluoro alchil etere PFPE con formula $C_nF_{2n+1}O C_mF_{2m+1}R$.

2.1 Non-polimeri "perfluorati" e "polifluorati"

La catena lineare o ramificata dei PFAS non-polimerici, in relazione al numero e alla disposizione degli atomi di fluoro, può risultare perfluorurata o polifluorurata, dando vita così a composti classificabili come per-fluoroalchilici e poli-fluoroalchilici.

I primi sono molecole in cui gli atomi di fluoro sono attaccati a tutti i possibili siti di legame lungo la catena di carbonio, eccetto per un sito di legame sull'ultimo carbonio in cui è attaccata la testa del gruppo funzionale. Hanno formula generale " $C_nF_{2n+1} - R$ ".

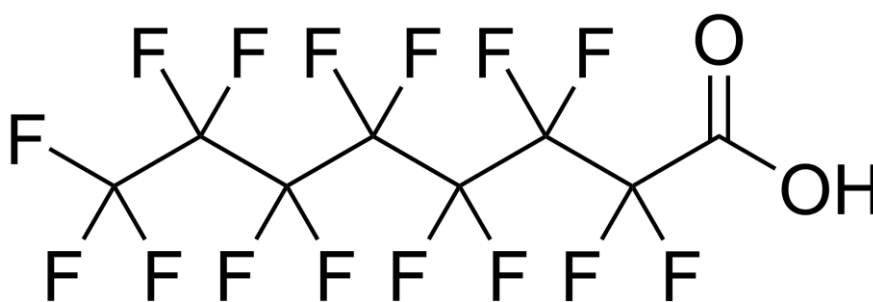


Figura 2: Esempio di sostanza per-fluorurata: PFOA.

Qui di seguito tutte le sostanze appartenenti a questa categoria:²

| | Classification and chemical structure | C _n F _{2n+1} R, where R = | Examples | Uses |
|--|--|--|--|--|
| Perfluoroalkyl acids (PFAAs) | Perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCAs) ^a | -COOH | Perfluorooctanoic acid (PFOA), C ₇ F ₁₅ COOH | Surfactant |
| | Perfluoroalkyl carboxylates (PFCAs) ^a | -COO ⁻ | Perfluorooctanoate (PFOA), C ₇ F ₁₅ COO ⁻ | |
| | Perfluoroalkane sulfonic acids (PFASs) ^b | -SO ₃ H | Perfluorooctane sulfonic acid (PFOS), C ₈ F ₁₇ SO ₃ H | Surfactant |
| | | | Perfluorobutane sulfonic acid (PFBS), C ₄ F ₉ SO ₃ H | |
| | Perfluoroalkane sulfonates (PFASs) ^b | -SO ₃ ⁻ | Perfluorooctane sulfonate (PFOS), C ₈ F ₁₇ SO ₃ ⁻ | Intermediate environmental transformation product |
| | | | Perfluorobutane sulfonate (PFBS), C ₄ F ₉ SO ₃ ⁻ | |
| | Perfluoroalkane sulfinic acids (PFSAs) ^b | -SO ₂ H | Perfluorooctane sulfinic acid (PFOSI), C ₈ F ₁₇ SO ₂ H | |
| Perfluoroalkyl phosphonic acids (PFPA) ^c | -P(=O)(OH) ₂ | Perfluorooctyl phosphonic acid (C8-PFPA) C ₈ F ₁₇ P(=O)(OH) ₂ | Surfactant | |
| Perfluoroalkyl phosphinic acids (PFPIA) ^c | -P(=O)(OH)(C _m F _{2m+1}) | Bis(perfluorooctyl) phosphinic acid (C8/C8-PPIA) C ₈ F ₁₇ P(=O)(OH)(C ₈ F ₁₇) | Surfactant | |
| Perfluoroalkane sulfonyl fluorides (PASFs) ^b | | -SO ₂ F | Perfluorooctane sulfonyl fluoride (POSF), C ₈ F ₁₇ SO ₂ F | Major raw material for surfactant and surface protection products |
| | | | Perfluorobutane sulfonyl fluoride (PBSF), C ₄ F ₉ SO ₂ F | |
| Perfluoroalkane sulfonamides (FASAs) ^b | | -SO ₂ NH ₂ | Perfluorooctane sulfonamide (FOSA), C ₈ F ₁₇ SO ₂ NH ₂ | Major raw material for surfactant and surface protection products |
| Perfluoroalkanoyl fluorides (PAFs) ^b | | -COF | Perfluorooctanoyl fluoride (POF), C ₇ F ₁₅ COF | Major raw material for PFOA made by the ECF process; raw material for surfactant and surface protection products |
| Perfluoroalkyl iodides (PFAls) (Telomer A) ^c | | -I | Perfluorohexyl iodide (PFHxI), C ₆ F ₁₃ I | Major raw material for surfactant and surface protection products |
| Perfluoroalkyl aldehydes (PFALs) and aldehyde hydrates (PFAL H ₂ O)s ^c | | -CHO and -CH(OH) ₂ | Perfluorononanal (PFNAL), C ₈ F ₁₇ CHO | Intermediate environmental transformation product |

Figura 3: Elenco dei PFAS non-polimerici perfluorurati.

Le sostanze poli-fluoroalchiliche si distinguono dalle precedenti in quanto queste hanno un atomo, solitamente di idrogeno o di ossigeno, legato ad almeno uno (ma non a tutti) gli atomi di carbonio.

Un **telòmero** invece, è un polimero di formula A–Mn–B, ottenuto per reazione di un composto del tipo AB (telogeno) con un monomero M (tassogeno); n (grado di telomerizzazione) è un numero intero, di solito relativamente piccolo (nella maggior parte dei casi, inferiore a 10). Se n=1, non si ha formazione di t. (telomerizzazione) ma semplicemente addizione di M ad AB; se n è piuttosto grande, il telomero si confonde con un normale polimero. In effetti, per un telomero non si ha un valore fisso di n, ma un composto si considera t. quando è avvertibile il contributo dei gruppi terminali al comportamento chimico e alle proprietà della molecola. Molti telomeri costituiscono importanti intermedi nella preparazione di altri polimeri, tensioattivi, plastificanti.

Tipico è il caso degli alcoli dei fluorotelomeri (fluorotelomer alcohol), i quali hanno formula generale “n:x” dove n= numero di atomi di carbonio completamente fluorurati, x= numero di atomi di carbonio non completamente fluorurati (x>1).

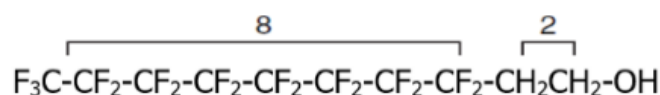


Figura 4: Esempio di sostanza polifluorurata: 8:2 FTOH

² Classificazione Buck et al. (2011)

L'elenco completo dei non-polimeri polifluorurati:

| | Classification and chemical structure | $C_nF_{2n+1}R$, where R = | Examples | Uses |
|---|---|---|---|---|
| Perfluoroalkane sulfonamido substances ^a | <i>N</i> -Alkyl perfluoroalkane sulfonamides (MeFASAs, EtFASAs, BuFASAs) | $-SO_2NH(R')$ where $R' = C_mH_{2m+1}$ ($m = 1,2,4$) | <i>N</i> -Methyl perfluorooctane sulfonamide (MeFOSA), $C_8F_{17}SO_2N(CH_3)H$ <i>N</i> -Ethyl perfluorobutane sulfonamide (EtFBSA), $C_4F_9SO_2N(C_2H_5)H$ <i>N</i> -Butyl perfluorooctane sulfonamide (BuFOSA), $C_8F_{17}SO_2N(C_4H_9)H$ | Major raw material for surfactant and surface protection products |
| | Perfluoroalkane sulfonamidoethanols (FASEs) and <i>N</i> -alkyl perfluoroalkane sulfonamidoethanols (MeFASEs, EtFASEs, BuFASEs) | $-SO_2N(R')CH_2CH_2OH$ where $R' = C_mH_{2m+1}$ ($m = 0,1,2,4$) | Perfluorooctane sulfonamidoethanol (FOSE), $C_8F_{17}SO_2NHCH_2CH_2OH$ <i>N</i> -Ethyl perfluorobutane sulfonamidoethanol (EtFBSE), $C_4F_9SO_2N(C_2H_5)CH_2CH_2OH$ | Major raw material for surfactant and surface protection products |
| | <i>N</i> -Alkyl perfluoroalkane sulfonamidoethyl acrylates and methacrylates (MeFAS(M)ACs, EtFAS(M)ACs, BuFAS(M)ACs) | $-SO_2N(R')CH_2CH_2O-C(O)CH=CH_2$ and $-SO_2N(R')CH_2CH_2O-C(O)C(CH_3)=CH_2$ where $R' = C_mH_{2m+1}$ ($m = 1,2,4$) | <i>N</i> -Ethyl perfluorooctane sulfonamidoethyl acrylate (EtFOSAC), $C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)CH_2CH_2O-C(O)CH=CH_2$ | Major raw material for surfactant and surface protection products |
| | Perfluoroalkane sulfonamidoacetic acids (FASAAAs) and <i>N</i> -alkyl perfluoroalkane sulfonamidoacetic acids (MeFASAAAs, EtFASAAAs, BuFASAAAs) | $-SO_2N(R')CH_2COOH$ where $R' = C_mH_{2m+1}$ ($m = 0,1,2,4$) | <i>N</i> -Ethyl perfluorooctane sulfonamidoacetic acid (EtFOSAA), $C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)CH_2CO_2H$ | Intermediate environmental transformation product |
| Fluorotelomer substances ^b | Semifluorinated <i>n</i> -alkanes (SFAs) and alkenes (SFAenes) | $-(CH_2)_mH$ and $-CH=CH(CH_2)_{m-2}H$, with $m = 2-16$ and $n = 6-16$ | Perfluorohexylhexadecane (F_6H_{16}), $F(CF_2)_6(CH_2)_{10}H$ | Ski wax; medical applications |
| | <i>n</i> :2 Fluorotelomer iodides (<i>n</i> :2 FTIs) (Telomer B) | $-CH_2CH_2I$ | 8:2 Fluorotelomer iodide (8:2 FTI), $C_8F_{17}CH_2CH_2I$ | Major raw material for surfactant and surface protection products |
| | <i>n</i> :2 Fluorotelomer olefins (<i>n</i> :2 FTOs) | $-CH=CH_2$ | 6:2 Fluorotelomer olefin (6:2 FTO), $C_6F_{13}CH=CH_2$ | Raw material for surfactant and surface protection products |
| | <i>n</i> :2 Fluorotelomer alcohols (<i>n</i> :2 FTOHs) | $-CH_2CH_2OH$ | 10:2 Fluorotelomer alcohol (10:2 FTOH), $C_{10}F_{21}CH_2CH_2OH$ | Major raw material for surfactant and surface protection products |
| | <i>n</i> :2 Unsaturated fluorotelomer alcohols (<i>n</i> :2 FTUOHs) | $-CF=CHCH_2OH$ | 8:2 Unsaturated fluorotelomer alcohol (8:2 FTUOH), $C_7F_{15}CF=CHCH_2OH$ | Intermediate environmental transformation product |
| | <i>n</i> :2 Fluorotelomer acrylates (<i>n</i> :2 FTACs) and methacrylates (<i>n</i> :2 FTMACs) | $-CH_2CH_2OC(O)CH=CH_2$ and $-CH_2CH_2OC(O)C(CH_3)=CH_2$ | 8:2 Fluorotelomer acrylate (8:2 FTAC), $C_8F_{17}CH_2CH_2OC(O)CH=CH_2$ 6:2 Fluorotelomer methacrylate (6:2 FTMAC), $C_6F_{13}CH_2CH_2OC(O)C(CH_3)=CH_2$ | Major raw material for fluorotelomer-based polymers used in surface protection products |
| | <i>n</i> :2 Polyfluoroalkyl phosphoric acid esters, polyfluoroalkyl phosphates, fluorotelomer phosphates (PAPs) | $-(CH_2CH_2O)_xP(=O)(OH)_{3-x}$ where $x = 1$ or 2 | 8:2 Fluorotelomer phosphate monoester (8:2 monoPAP), $C_8F_{17}CH_2CH_2OP(=O)(OH)_2$ 8:2 Fluorotelomer phosphate diester (8:2 diPAP), $(C_8F_{17}CH_2CH_2O)_2P(=O)OH$ | Surfactant and surface protection products |

Figura 4: Elenco dei PFAS non-polimerici polifluorurati.

2.2 Classificazione "long chain" e "short chain"

Tra tutti i **PFASs non-polimerici**, l'OECD (Organizzazione per la cooperazione e lo sviluppo economico) distingue i PFASs a **catena lunga** facendo riferimento a:

- acidi perfluoroalchil carbossilici (PFCAs) con un numero ≥ 8 atomi di carbonio (cioè con 7 o più atomi di carbonio perfluorurati) come il PFOA (8 atomi di C.) e il PFNA (9 atomi di C.)
- perfluoroalcano solfonati (PFSAs) con un numero ≥ 6 atomi di carbonio (cioè con 6 o più atomi di carbonio perfluorurati) come il PFH_xS (6 atomi di C.) e il PFOS (8 atomi di C.)
- sostanze che hanno la capacità di degradarsi in PFCAs o PFSAs a catena lunga, ovvero precursori come PASF e composti a base di fluorotelomeri.

Si può notare come la definizione "catena lunga" per PFCA e PFSAs sia diversa, data dal fatto che un PFSA (ad es. PFH_xS, C₆F₁₃SO₃H) con n=6 di atomi di carbonio ha una maggiore tendenza al bioaccumulo e/o bioconcentrazione rispetto a un PFCA con lo stesso numero di atomi di carbonio³.

Allo stesso modo, l'OECD distingue i PFAS a **catena corta**:

- acidi perfluoroalchil carbossilici (PFCAs) con un numero di atomi di carbonio ≤ 7 (sei o meno carboni sono perfluorurati) come il PFBA (acido perfluorobutanoico, 4 atomi di C)
- perfluoroalcano solfonati (PFSA) con un numero di atomi di carbonio ≤ 5 (cinque o meno carboni sono perfluorurati) come il PFBS (acido perfluorobutan-solfonico, 4 atomi di C.)

| PFCA | Catena corta | | | Catena lunga | | | | | |
|------|---------------|--------------|--------------|--------------|-------------|-------------|--------------|---------------|---------------|
| | PFBA (4 C) | PFPeA (5) | PFHxA (6) | PFHpA (7) | PFOA (8) | PFNA (9) | PFDA (10) | PFUnA (11) | PFDoA (12) |
| | | | | | | | | | |

| PFSA | Catena corta | | Catena lunga | | | | | | |
|------|---------------|--------------|--------------|--------------|-------------|-------------|--------------|---------------|---------------|
| | PFBS (4 C) | PFPeS (5) | PFHxS (6) | PFHpS (7) | PFOS (8) | PFNS (9) | PFDS (10) | PFUnS (11) | PFDoS (12) |
| | | | | | | | | | |

Tabella 4: Nomenclatura dei composti principali, PFBA = Acido perfluorobutanoico, PFOA = Acido perfluorottanoico, PFNA= Acidoperfluorononanoico, PFBS= Acido perfluorobutan-solfonico, PFOS= Acidoperfluorottansolfonico.

³ Buck et al., 2011

3. PFAS polimerici

Il secondo macrogruppo di PFAS, dal più alto peso molecolare, è quello dei composti **polimerici**.

I **Fluoropolimeri** rappresentano polimeri fluorurati in cui tutti o la maggior parte degli atomi di idrogeno legati agli atomi di carbonio della catena polimerica sono sostituiti da atomi di fluoro. Non sono costituiti da PFCAs né da loro potenziali precursori, tuttavia, le varianti di diversi PFCAs sono utilizzate come sostanze chimiche nel processo di fabbricazione e il prodotto finito può contenere residui di queste sostanze.

| Nome | Abbreviazione | Formula bruta | Unità ripetitiva |
|------------------------------|---------------|---------------------------------|--|
| Politetrafluoroetilene | PTFE | $(C_2F_4)_n$ | Tetrafluoroetilene |
| Polivinildenfluoruro | PVDF | $(CF_2=CH_2)$ | Fluoruro di vinildene |
| Etilene propilene fluorurato | FEP | $(CF_2CF_2)_n-(CF(CF_3)CF_2)_m$ | Tetrafluoroetilene Esafluoropropilene |

Tabella 5: Elenco dei fluoropolimeri.

I **perfluoropolieteri** (PFPEs - perfluoropolyethers) sono polimeri fluorurati costituiti da catene principali contenenti atomi di carbonio e ossigeno con atomi di fluoro legati direttamente al carbonio. Anch'essi non sono costituiti da PFCAs o dai loro potenziali precursori.

I **polimeri fluorurati a catena laterale** (fluorurata) sono fluoropolimeri costituiti da composizioni variabili di catene di carbonio non fluorurate e catene laterali polifluoroalchiliche (e possibilmente perfluoroalchiliche). Queste sostanze possono dare vita a PFCA. Di seguito l'elenco completo dei PFAS polimerici:

| | | Example(s) | Uses |
|---|--|--|---|
| Fluoropolymers: Carbon-only polymer backbone with F directly attached to backbone C atoms | | $-(CF_2CF_2)_n-$ Polytetrafluoroethylene (PTFE) $-(CH_2CF_2)_n-$ Polyvinylidene fluoride (PVDF) $-(CH_2CHF)_n-$ Polyvinyl fluoride (PVF) $-(CF_2CF_2)_n-(CF(CF_3)CF_2)_m-$ Fluorinated ethylene propylene (FEP) | Plastics |
| Perfluoropolyethers (PFPEs): Ether polymer backbone with F atoms directly attached | | Examples: $F-(C_mF_{2m}O)_nCF_3$ $HOCH_2O-[C_mF_{2m}O]_nCH_2OH$ -where $C_mF_{2m}O$ represents $-CF_2O-$, $-CF_2CF_2O-$, and/or $-CF(CF_3)CF_2O-$ units distributed randomly along the polymer backbone | Functional fluids, surfactants, and surface protection products |
| Side-chain-fluorinated polymers: Nonfluorinated polymer backbone with fluorinated side chains, ending in $-C_nF_{2n+1}$ | Fluorinated acrylate and methacrylate polymers | Acrylate: Backbone- $CH-C(O)O-X-C_nF_{2n+1}$ Methacrylate: Backbone- $C(CH_3)-C(O)O-X-C_nF_{2n+1}$ -where X is $-CH_2CH_2N(R')SO_2-$ with $R' = -C_nH_{2n+1}$ ($n = 0, 1, 2, 4$) or $-CH_2CH_2-$ | Surfactants and surface protection products |
| | Fluorinated urethane polymers | Backbone- $NHC(O)O-X-C_nF_{2n+1}$ -where X is either $-CH_2CH_2N(R')SO_2-$ with $R' = -C_nH_{2n+1}$ ($n = 0, 1, 2, 4$) or $-CH_2CH_2-$ | Surfactants and surface protection products |
| | Fluorinated oxetane polymers | Backbone- CH_2OCH_2-R -where $R = -CF_3$, $-C_2F_5$ or $-CH_2C_4F_9$ | Surfactants and surface protection products |

Figura 5: Elenco PFAS polimerici.

4. Proprietà chimico-fisiche e tossicologiche

La distribuzione della lunghezza di catena per le 4730 sostanze identificate dall'OECD è così ripartita⁴:

- 1.644 a catena corta (fino a C₅) di cui 27 polimeri e/o miscele
- 811 a catena corta/lunga (C₆-C₇) di cui 67 polimeri e/o miscele
- 2.275 a catena lunga (da C₈) di cui 628 polimeri e/o miscele

Dalla fine degli anni '90 e all'inizio degli anni 2000, numerosi studi sono stati condotti per comprendere e valutare i PFAS con particolare attenzione ai cosiddetti acidi perfluoroalchilici (PFAA) e ai loro precursori.

Il risultato è che i PFAA a catena lunga sono stati identificati come altamente persistenti (P), bioaccumulabili (B) e tossici (T)⁵ e, inoltre, sono stati rilevati come diffusi ovunque nell'ambiente, specie animali e nell'uomo, anche in regioni remote lontane da fonti di produzione.

Pertanto, gli acidi perfluoroalchilici (PFAA) a catena lunga sono stati riconosciuti come composti contaminanti globali di grande preoccupazione.

Dagli anni 2000 in poi, sulla scorta della preoccupazione per i possibili effetti collaterali indesiderati sull'uomo e sull'ambiente, è avvenuta una transizione industriale per sostituire i PFAA a catena lunga e i loro precursori con prodotti chimici alternativi, molti dei quali sono ancora PFAS, ma a catena corta, poiché il grado di accumulo all'interno degli organismi è funzione della lunghezza della catena fluorurata.

Tuttavia, contrariamente al continuo sviluppo industriale di diversi PFAS negli ultimi decenni, i progressi nel pubblico dominio circa l'identificazione e comprensione della produzione, degli utilizzi, dei rilasci e della presenza ambientale dei vari PFAS sul mercato globale sono stati limitati a causa della scarsità, frammentazione e riservatezza dei dati.

Per ovviare a queste lacune, sono stati sviluppati due approcci distinti ma complementari:

- l'approccio "dal basso" che identifica sistematicamente e studia il ciclo di vita di alcuni PFAS sulla base di letteratura e sondaggi pubblici
- l'approccio "dall'alto verso il basso"⁶ che misura empiricamente, identifica e quantifica PFAS sconosciuti nelle matrici ambientali, bioti ed esseri umani attraverso l'analisi chimica.

⁴ Istituto di ricerche farmacologiche Mario Negri

⁵ OECD, 2013

⁶ Ruan e Jiang (2017)

Si propone qui di seguito una classificazione⁷ dal punto di vista delle proprietà chimico fisiche di alcuni composti per famiglie di Pfas più noti, ovvero gli acidi perfluoroalchilici (PFAA), i loro sali e alcuni dei loro precursori come i composti a base di fluorotelomeri (FT-based):

| Nome sostanza | Abbreviazione | CAS number | Mp/Bp °[°C] | Sol. in acqua [mg/L] | Pressione di vapore [Pa] | Log P _{ow} |
|--|---------------|------------|----------------|----------------------------|--------------------------------|-----------------------|
| PFCA (acidi perfluorocarbossilici e sali) | | | | | | |
| Acido perfluorooctanoico | PFOA | 335-67-1 | 54/188 | 3400 | 12.1 | 3.6 |
| Acido perfluoroesanoico | PFHxA | 307-24-4 | | 29.5 <<29 | 121 | 2.51 3.12-3.26 |
| Perfluoroesanoato, sale di sodio | PFHxA | 2923-26-4 | | 29.5 | ~ 0 | 0.70 |
| Acido perfluoropentanoico | PFPeA | 2706-90-3 | | 120 | | 1.98 |
| Acido perfluorobutanoico | PFBA | 375-22-4 | | 447 | | 1.43 |
| PFSA (acidi perflurosolfonici e sali) | | | | | | |
| Acido perfluorooctan solfonico | PFOS | 1763-23-1 | >400/133 | 519-570 | 3.31x10 ⁻⁴ | 5.5-7.03 2.57-3.34 |
| Acido perfluoroesan solfonico | PFHxS | 355-46-4 | 190/452 | 243.4 | 1.08x10 ⁻⁶ | 2.2 |
| Acido perfluoropentan solfonico | PFPeS | 2706-91-4 | | | | |
| Perfluorobutan sulfonato, sale di potassio | PFBS | 29420-49-3 | 188/447 | 4340 | 1.49x10 ⁻⁶ | 0.26 |
| Fluorotelomeri | | | | | | |
| Fluorotelomero alcolo | 8:2 FTOH | 678-39-7 | | 0.2 – 0.3 | 1.64 | 5.58 |
| Fluorotelomero alcolo | 6:2 FTOH | 647-42-7 | | 19 | 22.1 | 4.54 |
| Fluorotelomero alcolo | 4:2 FTOH | 2043-47-2 | -44/113 | 97 | 1330 | 3.07-3.30 |
| Fluorotelomero sulfonamide | 6:2 FTS | 27619-97-2 | | | | 3.47-3.98 |
| Fluorotelomero acrilato | 6:2 FTAC | 17527-29-6 | | 0.38 | 44.3 | 5.2 |

Tabella 6: Proprietà chimico-fisiche dei PFAS più rilevanti

Tra i PFAS, gli acidi perfluoroalchil carbossilici e solfonici (PFCAs e PFSA) sono acidi cosiddetti “forti” poiché hanno una pKa stimata (costante di dissociazione acida) che si avvicina a zero per i PFCA e -1 per i PFSA.

⁷ Lassen et al (2015)

⁸ Mp=Melting point e Bp=Boiling point

Ciò comporta che saranno presenti nella loro forma ionica (dissociata) in condizioni normali.

Inoltre, la catena perfluoralchilica è uno dei frammenti molecolari più idrofobici possibili e, analogamente, i gruppi funzionali anionici/acidi sono alcuni dei gruppi funzionali più idrofili conosciuti.

Per cui, il grado di idrofilia di ciascuna sostanza è da valutare in base al valore di $\log P_{ow}$ (ovvero del coefficiente di ripartizione ottanolo/acqua) ottenuto dalla formula:

$$\log P_{ow} = \log \left(\frac{[\text{soluto}]_{\text{ottanolo}}}{[\text{soluto}]_{\text{acqua}}} \right)$$

che sta ad indicare appunto la maggiore o minore affinità all'acqua. Infatti, a bassi valori di $\log P_{ow}$ corrispondono alti valori di solubilità in acqua.

Evidente è il caso del PFBS che con un $\log P_{ow}=0.26$ possiede un valore di solubilità a 25°C di 4340 mg/L.

Di conseguenza, questi acidi saranno molto probabilmente trasportati nell'ambiente tramite l'ambiente acquatico (considerando l'alto valore di solubilità in acqua che essi riportano).

I fluorotelomeri alcoli (FTOH), invece, sono meno solubili e più volatili, poiché presentano valori maggiori di pressione di vapore, in ragione del quale sono più facilmente trasportabili nell'ambiente per via aerea.

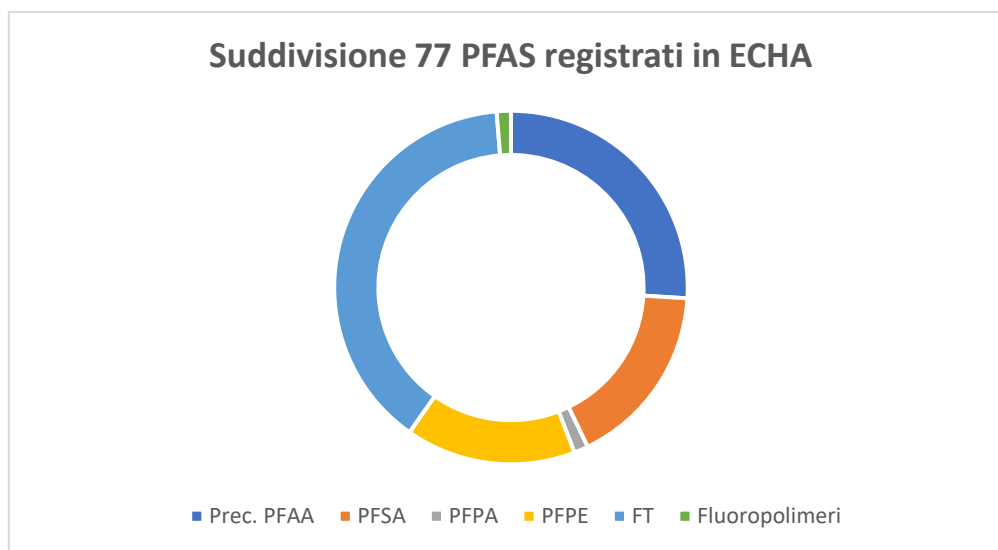
Come si può notare dalla tabella appena descritta, sono parecchi i campi vuoti in informazioni che risultano essere basilari per un composto chimico. Infatti, per questi e molti altri PFAS vi è una carenza di dati disponibili, pur essendo sostanze in commercio.

In più, le informazioni di tipo tossicologico ed ecotossicologico richiedono esperimenti e studi ancora più approfonditi perciò sono ancora più difficili da reperire.

Diverso, invece, è il caso delle 77 sostanze registrate nel database di ECHA⁹ per cui si ha una completezza di informazioni sia dal punto di vista delle proprietà chimico-fisiche che di quelle tossicologiche ed ecotossicologiche.

⁹ Agenzia europea delle sostanze chimiche

Si tratta di una varietà di tipologie di PFAS così suddivisa:



| Precursori di PFAA | Perfluoroalcani Solfoni (PFSA) | Perfluoroalchil fosfati (PFPA) | Per-polifluoroalchil eteri (PFPE) | Fluorotelomeri | Fluoropolimeri |
|--------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|----------------|----------------|
| 20 | 13 | 1 | 12 | 30 | 1 |

Tabella 7: Suddivisione 77 sostanze PFAS registrate nel database ECHA.

Il dato più rilevante è sicuramente quello che concerne i composti a base di fluorotelomeri.

La telomerizzazione, come descritta precedentemente, è un processo chimico che crea polimeri a catena corta, chiamati oligomeri, costituito da due a dieci unità ripetitive. Gli oligomeri vengono mescolati con polimeri dello stesso tipo al fine di aumentare la flessibilità e lavorabilità del materiale.

Per queste sostanze registrate si dispone di una vera e propria “carta d’identità” con dati completi ed esaustivi in relazione a ciascuna tipologia.

Questo tema risulta di notevole interesse dal punto di vista strettamente della sicurezza, poiché nel dossier di registrazione sono presenti indicazioni di pericolo (secondo la classificazione CLP¹⁰).

Il pericolo viene declinato secondo tre parametri: pericolo fisico, per la salute e per l’ambiente.

¹⁰ Il regolamento CLP (CE) n. 1272/2008 – Classification, labelling and packaging) del Parlamento Europeo e del Consiglio del 16 dicembre 2008 relativo alla classificazione, all’etichettatura e all’imballaggio delle sostanze e delle miscele che modifica e abroga le Direttive 67/548/CEE e 1999/45/CE e che reca modifica al Regolamento (CE) n.1907/2006 (REACH), allinea la precedente legislazione UE al GHS (Sistema mondiale armonizzato di classificazione ed etichettatura delle sostanze chimiche), un sistema delle Nazioni Unite per identificare le sostanze chimiche pericolose e informare gli utilizzatori in merito a tali pericoli.

Nella prima categoria ricadono classificazioni derivanti da proprietà chimico-fisiche. Pericoli fisici riguardano, ad esempio, l'esplosività, l'infiammabilità, la corrosività (per i metalli) e la piroforicità.

Nei pericoli per la salute, sulla base di esperimenti tossicologici o di altre valutazioni previste dal CLP, vengono classificate le sostanze in relazione alla tossicità acuta per le tre vie d'esposizione (dermica, inalatoria e orale), alla tossicità ad organo bersaglio (STOT) a singola esposizione (SE) o a esposizione ripetuta (RE), alla irritazione alla pelle e agli occhi, alla sensibilizzazione dermica e respiratoria, alla cancerogenità, alla mutagenicità e alla tossicità per la riproduzione.

Infine, sulla scorta di dati di destino ambientale (bioaccumulabilità) ed eco-tossicologici, vengono classificati i pericoli per l'ambiente come la tossicità sulle specie acquatiche di breve, medio e lungo termine e i pericoli concernenti lo strato di ozono.

Ecco alcuni esempi, uno per ciascuna famiglia tra i PFAS registrati, della completezza di informazioni relative a proprietà chimico-fisiche:

| Famiglia | Nome sostanza | CAS NR | Stato fisico 20°C | M _p (F _p)/B _p [°C] | Sol. in acqua [mg/L] | Pressione di vapore [Pa] (°20 C) | Log P _{ow} | Densità [kg/m ³] | Fascia di ton/y |
|-----------------|--|--------------|-------------------|--|------------------------|----------------------------------|---------------------|------------------------------|-----------------|
| Precursori PFAA | 1,1,1,2,2,4,5,5,5-nonafluoro-4-(trifluoromethyl)pentan-3-one | 756-13-8 | L | -108/49 | >10000 | 40.4x(10 ³) | ~5.5* | 1610 | >1000 |
| PFSA | tetraethylazanium heptadecafluorooctane-1-sulfonate | 56773-42-3 | S | 182-197/245* | 533x(10 ³) | 9.1x(10 ⁻⁷) | 4.78 | 1580 | 0-10 |
| PFPA | bis(1,1,2,2,3,3,4,4,4-nonafluorobutyl)phosphinic acid | 52299-25-9 | S | 47-53/216-243 | >10000 | 0.001 | 2.8 | 1850 | 0-10 |
| PFPE | Ammonium difluoro acetate | 1190931-27-1 | L | 65/138* | 667x(10 ³) | 2.5x(10 ⁻⁵) | -0.38 | 1909 | 10-100 |
| Fluorotelomeri | 1,1,2,2,3,3,4,4-octafluoro-1,4-diiodobutane | 375-50-8 | L | -4.1/150 | 9 (20°C) | 317.31 | 3.8 | 2500 | Intermedio*** |
| Fluoropolimeri | Hexafluoropropene | 161075-00-9 | L | -110/55-68 | 0.47 | >15x(10 ³) | 5.58 | ~ 1670 | 10-100 |

Tabella 8: Proprietà chimico-fisiche di alcuni PFAS registrati nel sito di ECHA. *Temperatura di decomposizione. **Stimato tramite QSAR (modello matematico che predice il comportamento), ma dato il breve hydrolysis half-life (<2.5 min), viene rilevato il valore di -1.31 per il prodotto di degradazione PFPA, CAS# 422-64-0. ***Inteso come intermedio di reazione, ovvero non intenzionalmente rimosso durante la sintesi.

E i relativi dati tossicologici ed eco-tossicologici:

| Fam. | CAS NR | Tossicità acuta | | | Tossicità cronica | | Ecotossicità | |
|------------------------|------------------|--|--------------------------------------|--------------------------------------|---|--|---|------------------------|
| | | Dermica DL ₅₀ [mg/kg] | Orale DL ₅₀ [mg/kg] | Inalat. CL ₅₀ [ppm] | Cancerogeno NOAEL* [ppm] [mg/kg/day] | Riproduzione NOAEL* [ppm] [mg/kg/day] | Acquatica LC ₅₀ [mg/L] | Bioacc. BCF |
| Prec. PFAA | 756-13-8 | >2000 OECD 402 | >2000 OECD 423 | 98 658 OECD 403 | Not necessary | >3 000 OECD 421 | >1 070 OECD 203 | 1.2 |
| PFSA | 56773- 42-3 | >2000 OECD 434 | 632 OECD 401 Cat.3 H301 | 5.2 No info Cat.4 H332 | 0.25 Carc. 2 | 0.1 OECD 421 Repr.1B H360 | 73.9 OECD 03 | 856 |
| PFPA | 52299- 25-9 | No data | >50 <300 Tossico** | No data | No data | No data | No data | No data |
| PFPE | 1190931- 27-1 | >2000 OECD 402 | >300 <2000 OECD 423 Cat.4 H302 | Not necessary | No data | 60 OECD 421 | >100 Oecd203 | 2.8 |
| Fluor otelo meri | 375-50-8 | >2000 OECD 402 | >2 000 OECD 401 | 1 238 OECD 403 | No data | No data | >0.155 OECD 203 Cat.1 H400 | No data |
| Fluor opoli meri | 161075- 00-9 | >2000 OECD 402 | >5 000 OECD 401 | >94 700 OECD 403 | No data | No effect observed | >100 OECD 203 | Not required *** |

Tabella 9: Proprietà tossicologiche ed ecotox di alcuni PFAS registrati nel sito di ECHA. *Valore per cui non si ha nessun effetto negativo. **Composto classificato come tossico ma nessuna informazione sulla categoria. ***Studio non richiesto poiché l'uso che ne fa l'impresa produttrice che ha registrato tale sostanza non prevede un'esposizione diretta nella matrice acquatica (considerata "negligible")

La tabella 9, riguardante le caratteristiche eco-tossicologiche e tossicologiche di queste sostanze prese come campione tra le diverse famiglie di composti registrati, fa riferimento solo alle proprietà di maggior rilievo.

Esistono, infatti, numerosi altri indici di tossicità come il grado di irritazione (a pelle e occhi), la sensibilizzazione cutanea, la mutagenicità e studi di tossicocinetica e di tossicodinamica, in grado di determinare il destino e il comportamento della sostanza una volta dentro l'organismo.

Per quanto concerne, invece, le proprietà eco-tossicologiche, in questo caso è stato scelto come esempio l'eco-tossicità acquatica con i pesci come specie di riferimento, ma sono presenti nei dossier numerosi studi effettuati anche su altri organismi come gli invertebrati, le alghe e i batteri.

Inoltre, è possibile valutare la tossicità anche per altri comparti ambientali come ad esempio: suolo, piante e volatili.

Il risultato numerico sperimentale presente in tabella è frutto di protocolli sperimentali, delle specifiche linee guida dell'OECD.

Infatti, gli studi sperimentali, per avere una certezza della qualità dello studio, devono essere effettuati conformemente alle GLP¹¹ (Good Laboratory Practice).

Per poter ottenere risultati confrontabili nel tempo e con diversi altri tipi di studi è importante che vengano rispettate le stesse metodologie, specificando i materiali, le cavie utilizzate e il periodo di esposizione.

Le linee guida, seguite per la parte sperimentale, sono quindi fondamentali perché definiscono nei dettagli i protocolli e le valutazioni che sono indispensabili effettuare per la conduzione corretta dello studio e l'attendibilità del risultato finale.

Ciò che risulta immediatamente evidente è la mancanza di dati, in molti casi di questa indagine campionaria, sul possibile effetto cancerogeno.

Questo perché, trattandosi di studi di tossicità cronica, effettuare dei test sperimentali di tale rilevanza risulta molto costoso (0,5-1M€) e richiede molto tempo (circa 1/8 della vita della cavia, 18-24 mesi) prima di ottenere risultati certi. Inoltre, sono necessarie anche ulteriori valutazioni, ad esempio di tipo epidemiologico, per la classificazione finale della sostanza.

Per poter essere 'classificata' in una categoria ed ottenere una indicazione di pericolo, infatti, una sostanza deve presentare degli effetti negativi di vario grado una volta superata la dose di riferimento.

Analoghe considerazioni valgono per gli studi su composti disturbatori del sistema endocrino (ED), per cui attualmente non esistono criteri CLP di classificazione, e per gli studi riguardanti la tossicità per la riproduzione.

Durante l'iter sperimentale, inoltre, una parte degli animali scelti muore non arrivando a generare risultati certi.

Lo studio della cancerogenesi, quindi, viene effettuato solo in quelle circostanze in cui vi sia un fondato sospetto che la sostanza in oggetto possa destare preoccupazioni in quel senso.

¹¹ La buona pratica di laboratorio (BPL), nella letteratura scientifica anglosassone good laboratory practice (GLP), è il complesso di regole riguardanti le procedure organizzative e le condizioni con cui, nei cosiddetti "Centri di Saggio", sono programmate, eseguite, controllate, registrate e archiviate le ricerche di laboratorio per le prove non cliniche.

L'unico composto risultato cancerogeno, tra quelli presenti, riguarda la famiglia degli acidi perfluoro solfonici (PFSA).

Ciò non sorprende poiché dello stesso gruppo fa parte anche il più famoso e citato PFOS (POP¹² presente anche all'interno della convenzione di Stoccolma), infatti, lo studio della cancerogenesi è stato effettuato proprio su questa sostanza (sul suo sale di potassio nello specifico) e ne è stato esteso il risultato a tutta la famiglia di riferimento tramite il "read across"¹³.

Inoltre, sempre all'interno della tabella, si evince come la molecola appartenente alla famiglia dei PFSA in questione, sia classificata in altri tre studi di tossicità (per la riproduzione e tossicità acuta per via inalatoria e orale), risultando, quindi, decisamente la più pericolosa.

¹² Inquinante organico persistente.

¹³ Il raggruppamento di sostanze e il read-across costituiscono uno degli approcci più comunemente utilizzati per inserire dati mancanti nelle registrazioni trasmesse ai sensi del regolamento REACH. Tale approccio si avvale di informazioni pertinenti relative a sostanze analoghe ("di base") per prevedere le proprietà delle sostanze "bersaglio". Se il metodo del raggruppamento e del read-across viene applicato correttamente, è possibile ridurre i test sperimentali in quanto non occorre sottoporre a prova ogni sostanza bersaglio.

5. Utilizzi

La principale caratteristica dei composti per-e-polifluorurati (PFAS) risiede nel fatto che gran parte dei legami chimici presenti è di tipo C-F (Carbonio-Fluoro), cioè uno dei legami covalenti più forti, e quindi più difficili da scindere.

Ne consegue che le molecole risultano molto stabili e in grado di sopportare alti livelli di sollecitazione termica ed aggressione chimica, più di quanto riescano altri composti.

| Legame | C-N | C-Cl | C-C | C-O | C-H | C-F |
|----------------------------|-----|------|-----|-----|-----|-----|
| Energia di legame [Kj/mol] | 306 | 330 | 350 | 360 | 410 | 440 |

Tabella 10: Energie di legame medie.

Inoltre, la simultanea natura idro e oleofoba, prerogativa dei soli composti fluorurati, conferisce loro caratteristiche tipiche dei surfattanti ed emulsionanti, cioè agiscono diminuendo la tensione superficiale dei liquidi e ne favoriscono quindi la bagnabilità a livello di interfaccia.

Tutte queste rilevanti caratteristiche fanno sì che tali composti risultino fondamentali nell'economia moderna e che vi sia un'importante produzione, a livello industriale, di numerosi polimeri funzionali. Qui di seguito viene illustrato il processo che porta alla formazione di un polimero funzionale a partire da una sostanza perfluoroalchilica di partenza tramite l'aggiunta di un estensore di catena prima e di un connettore poi:

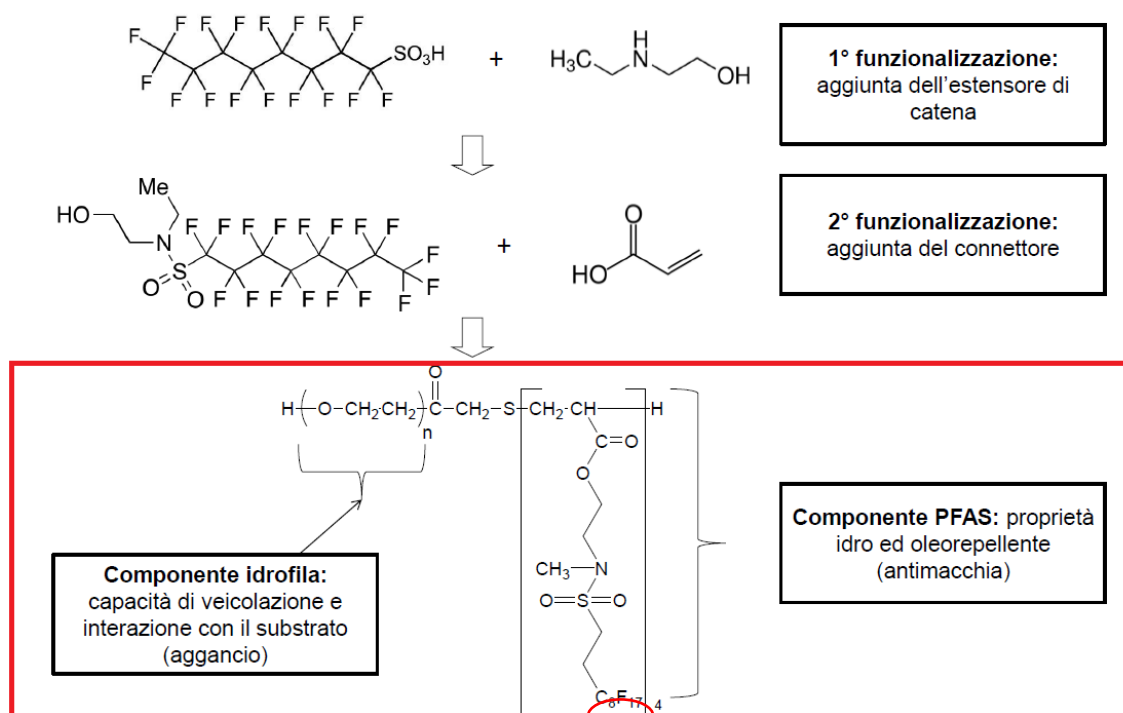


Figura 6: Esempio di un polimero funzionale prodotto a partire da un acido ottansolfonico (PFOS, C₈F₁₇SO₃H) a catena lunga.

Questa particolare funzione di contemporanea idro e oleo-repellenza viene esercitata nel seguente modo: la componente idrofila si attacca alla superficie (substrato) e la catena fluorurata (componente PFAS) rimane esposta verso l'esterno.

Tanto più la catena fluorurata è posta verticalmente, cioè con un angolo di scostamento dalla verticale più ridotto possibile, tanto più si acuisce il duplice effetto di idro e oleo-repellenza.

La riduzione di questo angolo è funzione della lunghezza di catena della componente PFAS.

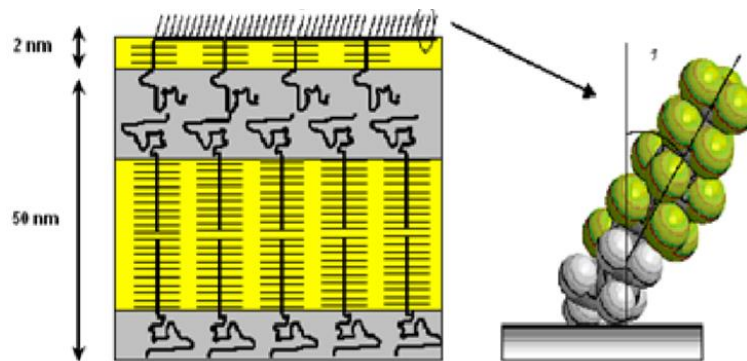


Figura 7: Proprietà di idro e oleo-repellenza della catena fluorurata in funzione della lunghezza di catena.

I polimeri funzionalizzati con PFOS e PFOA (molecole a catena lunga, dai 7 atomi di C in poi) quindi, mostrano questa utile proprietà, tipica dei composti fluorurati, in maniera molto più spiccata.

D'altronde, però, come ricordato in precedenza, la maggior lunghezza di catena comporta delle problematiche consistenti di bioaccumulo e conseguente inquinamento ambientale, perciò, la sintesi di PFAS nel corso degli ultimi anni si è spostata verso i polimeri funzionalizzati a partire da PFBS e PFBA (a catena corta) andando a determinare performance ridotte sotto questo aspetto.

Queste proprietà appena descritte spiegano l'enorme diffusione che hanno avuto queste sostanze a partire dagli anni 60 nella manifattura di un imprecisato numero di prodotti di uso quotidiano e nelle più svariate applicazioni industriali.

Le applicazioni commerciali più note sono, probabilmente, il rivestimento antiaderente per il pentolame da cucina (Teflon®), la produzione di indumenti impermeabilizzati (per esempio, Gore-Tex®) e l'antimacchia per tessuti (Scotchgard® della 3M).



Figura 8: Applicazioni PFAS più note. Da sinistra a destra, il Teflon (rivestimento film della Dupont), Gore-Tex (tessuto sintetico traspirante e impermeabile) e Scotchgard (antimacchia della 3M). I primi due sono a base di PFTE (politetrafluoroetilene C_2F_4)_n mentre l'ultimo è a base di PFOS (acido perfluorottansolfonico $C_8HF_{17}O_3S$).

5.1. Settori di utilizzo

I settori in cui si ha largo consumo dei PFAS sono i più svariati grazie alla loro versatilità d'impiego e comprendono:

- Il **settore aeronautico, aerospaziale e della difesa**, in cui i **fluoropolimeri** come PTFE sono ampiamente utilizzati in numerosi componenti meccanici (semiconduttori, cablaggio, tubing, guarnizioni, cavi...). In aggiunta, i sali di PFASs (principalmente **PFOS**) sono stati usati come additivi con un contenuto pari o inferiore allo 0,1 % nei fluidi idraulici per prevenire l'evaporazione, incendi e corrosione.
- Il **settore automobilistico** dove, in primis i **fluoropolimeri**, sono usati per migliorare i sistemi di distribuzione del carburante e per prevenire infiltrazioni di benzina, per esempio, riducendo la vaporizzazione di gas fuggitivo degli idrocarburi attraverso le pareti dei tubi di erogazione del carburante. In aggiunta, questi PFASs sono utilizzati nel cablaggio sotto il cofano e in molti componenti al fine di renderli resistenti al calore e ai fluidi che li attraversano.
- Nel campo dei **biocidi** vengono applicati **PFASs non polimerici** in due modalità: come sostanze attive, per esempio, sulfamidici a base di PFAS a catena corta in alcuni regolatori di crescita delle piante ed erbicidi e il n-etil perfluorooottano sulfonammide (meglio conosciuti come sulfluramid e sulfuramid) nelle esche per formiche per controllare le formiche tagliafoglie, formiche rosse e termiti. Oppure come sostanze inerti (esaltatori), ad esempio due sostanze a base PFAS sono state approvate nella formulazione di pesticidi negli Stati Uniti.
- Nel **cablaggio**, grazie alle loro caratteristiche dielettriche, di bassa infiammabilità e ottime proprietà meccaniche, i **fluoropolimeri** come PTFE o PVDF sono saggiamente usati per cavi e fili che vengono adoperati nelle strutture di comunicazione (come isolanti per l'elettronica ad alta frequenza), cavi plenum a bassa frequenza, reti di computer e altre aree impegnative.
- Nei **prodotti da costruzione**: i **fluoropolimeri**, come PTFE e PVDF, sono largamente usati come rivestimenti antincendio e resistenti agli agenti atmosferici per alcuni materiali come tessuti di vetro, piastrelle, lastre di pietra, calcestruzzo o metalli. In più, PFASs come fluoropolimeri, **polimeri fluorurati a catena laterale**, **PASF-** e **composti a base di fluorotelomeri** possono essere utilizzati come additivi (agenti di livellamento, agenti di

dispersione, agenti per migliorare la brillantezza e le proprietà antistatiche) per essere miscelati in vernici dove è necessaria una tensione superficiale molto bassa.

- In **elettronica**, vengono utilizzati i **fluoropolimeri** per via delle loro proprietà come dielettrico e idrorepellente, sono usati in applicazioni come circuiti stampati, che sono laminati in rame su uno strato di fluoropolimero rinforzato con fibre. In aggiunta, grazie alle sue proprietà piezoelettriche e piroelettriche, pellicole di PVDF sono usate in applicazioni come altoparlanti e trasduttori, al fine di fornire un segnale elettronico in risposta a segnali meccanici o termici, o inversamente, un movimento meccanico o una variazione del calore contenuto in risposta ad un campo elettrico applicato. Il sale di potassio di **PFBS** è commercializzato come ritardante di fiamma per resine di polycarbonato.
- Nel campo dell'**energia** sempre i **fluoropolimeri** (pellicole FEP) sono applicati per coprire i collettori solari, al fine di migliorare la loro resistenza agli agenti atmosferici. Il sale di litio di **PFAA**, come l'acido trifluorometansolfonico, è stato studiato come una cella a combustibile e un elettrolita a batteria.
- Il settore **antincendio** ne fa utilizzo per le schiume antincendio e per l'equipaggiamento antincendio. Le schiume antincendio come AFFF (schiume che formano un film acquoso), AR-AFFF (schiuma con film acquoso e resistente all'alcool, FP (schiuma di fluoroproteina), e FFFP (schiuma di fluoroproteina che forma un film), sono usate per estinguere gli incendi di pozze di petrolio e altri liquidi infiammabili.

Infatti, per tipologie d'incendio che coinvolgono olii infiammabili non viene utilizzata acqua come estinguente a causa della sua maggior densità rispetto al combustibile e quindi tenderebbe a depositarsi sotto allo stesso comportando ulteriori problematiche.

Per prima cosa, in caso di pozze contenute in bacini di confinamento, si rischierebbe la fuoriuscita dell'idrocarburo combustibile a causa del moto ondoso indotto dall'acqua sul fondo.

In più, le alte temperature manderebbero in ebollizione l'acqua (poiché ha una T_{eb} relativamente inferiore rispetto all'olio combustibile) e causerebbero una risalita di vapori per strippaggio¹⁴ che andrebbero a dar ancora maggior vigore all'incendio.

¹⁴ Trasferimento di un gas disciolto in un liquido dalla fase liquida a quella gassosa

Vari derivati a base di **PFCA, PASF e fluorotelomero** (polimerici o non polimerici) sono stati sviluppati come ingredienti attivi (formatori di film o stabilizzanti di schiuma) utilizzati in piccole quantità in queste schiume antincendio. Secondo la Fire Fight Foam Coalition, gli agenti AFFF sono utilizzati principalmente in campo militare, antincendio (ARFF), municipale (ad es. Vigili del fuoco), industria petrolchimica e piattaforme petrolifere nonché navi mercantili.



Le attrezzature antincendio, compresi gli indumenti protettivi per i vigili del fuoco, possono essere trattate in superficie con **polimeri fluorurati a catena laterale** o realizzati con **fluoropolimeri** (PTFE) come nel campo tessile.

- Nei **prodotti per la casa** le PFAS sono applicate in molteplici circostanze. I **fluoropolimeri** vengono adoperati per rivestire le superfici delle pentole per conferire proprietà antiaderenti. Altri sono utilizzati come emulsionanti, tensioattivi o agenti bagnanti nei detersivi, lucidanti per pavimenti e vernici al lattice.



Inoltre, alcuni PFAS, vengono aggiunti nei prodotti post-vendita (come spray idrorepellenti per abbigliamento e calzature), applicati per il trattamento di tessuti, tappezzerie, tappeti e pelli, al fine di conferire resistenza all'acqua, all'olio e alle macchie. Tipicamente questi PFAS sono derivati del **PFAA, nonché polimeri fluorurati a catena laterale basati su PASF e FT e composti non polimerici.**

- Gli **articoli medici**: il carattere inerte e non adesivo dei fluoropolimeri, li rende materiali adatti per camici e altri articoli. Inoltre, esiste ancora un uso sostanziale del film (raggi X) in medicina, che richiedono sostanze PFAS come tensioattivi nella realizzazione dei film. I tessuti medici, come teli e camici chirurgici, sono trattati con **polimeri fluorurati a catena laterale** (come PASF o polimeri met-acrilati a base di fluorotelomeri) per modificare le superfici, al fine di impartire resistenza ad acqua, olio e macchie.



- Nella **placcatura di metalli** (metalli pesanti e placcatura decorativa) vengono adoperati PFAS **non polimerici** (sali di potassio, litio, dietanolamina e ammonio di PFOS o fluorossomero solfonato 6:2) come tensioattivi, agenti bagnanti e agenti anti-appannamento sia per la cromatura decorativa che per i processi di cromatura dura. Il recente sviluppo della tecnologia dell'uso del cromo (III) anziché del cromo (VI) ha reso obsoleto l'uso di PFOS nella cromatura decorativa. Per la cromatura dura, il cromo (III) non è ottimale e, quindi, il PFOS è ancora usato per questa applicazione.

Risulta talmente difficile la sua sostituzione che il Regolamento 1203/2020 del 9 giugno 2020, ha modificato l'allegato I del Regolamento 1021/2019 per quanto riguarda la voce relativa all'acido perfluorottano solfonato e suoi derivati (PFOS):

Se la quantità rilasciata nell'ambiente è limitata al massimo, la fabbricazione e l'immissione sul mercato sono consentite fino al 7 settembre 2025 per l'uso come abbattitore di nebbie per la cromatura dura (con CrVI) a carattere non decorativo in sistemi a ciclo chiuso. La Commissione riesamina la necessità di una proroga della deroga per l'uso in questione dei PFOS per un massimo di cinque anni a partire dal 7 settembre 2025 purché entro il 7 settembre 2024 gli Stati membri in cui si fa ricorso ai PFOS riferiscano alla Commissione sui progressi compiuti per eliminare i PFOS e giustifichino il persistere della necessità di tale uso;

- Nella **petrolchimica e nell'estrazione mineraria**: PFAS **non polimerici come composti a base di PASF, composti a base di fluorotelomero e sali di PFOS** sono usati come tensioattivi per migliorare le prestazioni dei fluidi di estrazione e quindi aumentare l'efficienza dell'estrazione di petrolio e gas, come inibitori dell'evaporazione delle benzine, come solventi di idrocarburi e per aumentare l'efficienza di estrazione nelle miniere di rame e oro.

- La produzione di **carta e imballaggio** si serve di tre tipologie di PFAS: i **polimeri fluorurati a catena laterale** in cui gli alcoli a base di PASF o fluorotelomero, i loro esteri di acrilato o metacrilato, sono fissati su catene laterali; i sali di esteri fosfatici, ottenuti mediante esterificazione di **PASF** o alcoli a base di fluorotelomero con acido fosforico; **perfluoropolieteri**. Il trattamento superficiale con questi PFAS conferisce proprietà repellenti da olii e acqua alla carta, cartone e pasta di legno, compresi quelli a diretto contatto con gli alimenti.



- Per la **produzione di polimeri**: i sali di ammonio (in alcuni casi anche i sali di sodio) di **PFCA** a catena lunga come PFOA e PFNA sono stati applicati come coadiuvanti tecnologici (emulsionanti) a basse concentrazioni (circa 0,5 % in peso) nella polimerizzazione di alcuni fluoropolimeri (es. PTFE, FEP, PFA, PVDF) e fluoroelastomeri.

Dopo il 2006, molti produttori di fluoropolimeri in Cina, Giappone, Europa occidentale e Stati Uniti hanno iniziato a sostituire i sali di PFCA a catena lunga con i sali di PFCA a catena corta (come PFHxA) o altre alternative non perfluoroalchiliche (come gli acidi carbossilici polifluoroalchilici) per la produzione di fluoropolimeri.

- **Semiconduttori**: fluoropolimeri come **PFA**, vengono utilizzati per produrre componenti che vengono utilizzati per condurre liquidi e gas corrosivi nell'industria dei semiconduttori, dove i requisiti per materiali molto puri sono di primaria importanza. Piccole quantità di **PFOS** sono utilizzate in applicazioni di fotolitografia nella produzione di chip a semiconduttore.
- Nell'**industria tessile** sono coinvolti in due applicazioni: i tessuti altamente porosi (ad es. Gore-Tex) sono preparati mediante un processo basato sulla fibrillazione del **PTFE** ad alto peso molecolare. Questi tipi di tessuti sono ampiamente di utilizzo outdoor e accessori da campeggio, a causa della loro elevata permeabilità al vapore acqueo, ma non per l'acqua liquida. I **polimeri fluorurati a catena laterale** (come PASF o a base di fluorotelomero (meth) polimeri acrilici e poliuretani) vengono utilizzati come finiture per modificare le superfici dei materiali interessati (come tessuti, tappeti, pelle...) al fine di conferire resistenza all'acqua, all'olio, al suolo e alle macchie.

6. Inquadramento normativo

La difficoltà nel reperire parecchi dati fondamentali nella classificazione di proprietà chimico-fisiche e tossicologiche dei PFAS, come visto nei capitoli precedenti, pone in evidenza come nel corso degli anni siano state introdotte sul mercato migliaia di molecole PFAS (prodotti a partire dagli anni '40 negli USA) senza intraprendere una valutazione relativa all'impatto delle stesse sulla salute e sull'ambiente.

Il mancato controllo dal punto di vista normativo ha portato a sottovalutare l'enorme potenziale contaminante di alcune di queste sostanze causando situazioni dannose di vario tipo come, ad esempio in Italia, l'inquinamento delle acque superficiali e di falda occorso in Veneto e venuto alla luce nei primi anni duemila.

A tale proposito, l'Unione Europea (UE), dal punto di vista normativo, ha emesso nel corso degli anni vari regolamenti, ovvero atti legislativi vincolanti in tutti i suoi elementi nell'intera Unione, in materia di sostanze chimiche e dei rischi ad esse connesse quali la sicurezza e la tutela dell'ambiente.

L'inquinamento da PFAS risulta essere una problematica a livello internazionale, infatti, si registrano contaminazioni da sostanze fluorurate in terreni e falde acquifere di tutto il mondo, arrivando fino al circolo polare Artico, determinando un accumulo anche all'interno degli organismi umani.

6.1. Regolamento REACH

Il regolamento 1907/2006, composto di 141 articoli e 17 allegati tecnici, denominato REACH (*Registration, Evaluation, Authorisation and restriction of Chemicals*) è lo strumento normativo al quale produttori di sostanze chimiche, importatori e utenti a valle devono far riferimento, per l'immissione sul mercato delle sostanze e delle miscele.

Esso prevede la **registrazione, valutazione, autorizzazione e restrizione delle sostanze chimiche** oltre che l'istituzione dell'Agenzia europea per le sostanze chimiche (ECHA) con sede a Helsinki.

L'ECHA, appunto, ha un ruolo di coordinamento tecnico-scientifico delle attività previste dal regolamento e ha realizzato una banca dati per raccogliere e gestire i dati forniti dall'industria.

Gli obiettivi connessi dunque a queste attività sono, dunque, quelli di:

- migliorare la conoscenza dei pericoli e dei rischi derivanti da prodotti chimici in modo da assicurare un elevato livello di protezione della salute umana e dell'ambiente
- sviluppare metodi alternativi a quelli che richiedono l'utilizzo di animali vertebrati per la valutazione dei pericoli delle sostanze
- rafforzare la competitività e le capacità innovative dell'industria chimica dell'UE.

La **registrazione**, prima fase del processo, inizia con la presentazione di una richiesta di registrazione (fase di preregistrazione) tramite IUCLID¹⁵, ovvero l'applicazione software di gestione dei dati sviluppata da ECHA in collaborazione con l'OECD.

Il dichiarante dovrà indicare l'identità dell'azienda, della sostanza in oggetto e la possibilità di ulteriori studi ed esperimenti futuri (compresi quelli sugli animali) in grado di soddisfare i requisiti di legge. Dopo la valutazione della richiesta, ECHA ageverà il contatto tra l'azienda in questione e i dichiaranti precedenti e/o potenziali al fine di permettere la condivisione dei dati e la trasmissione comune.

Infatti, i dichiaranti devono adoperarsi per condividere i dati sulle proprietà intrinseche delle sostanze in modo equo, trasparente e non discriminatorio, in particolare per le informazioni che comportano sperimentazioni su animali vertebrati. In tal modo, si riducono i costi di registrazione e si evitano sperimentazioni inutili, in particolare su animali vertebrati.

La registrazione vera e propria avverrà attraverso il **dossier di registrazione** che rappresenta il mezzo attraverso cui vengono raccolte le informazioni sulle proprietà e sugli usi delle sostanze che vengono prodotte, importate o utilizzate al di sopra della soglia di una tonnellata all'anno.

Il grado di dettaglio di queste informazioni varia in base al volume di immissione sul mercato annuale. ECHA propone 4 categorie:

- 1-10 tonnellate/anno
- 10-100 tonnellate/anno
- 100-1000 tonnellate/anno
- 1000 o più tonnellate/anno

Quando si superano le 10 tonnellate l'anno viene prodotto anche un chemical safety assessment (CSA) e un chemical safety report (CSR) che mira a valutare i pericoli e i potenziali rischi associati alle sostanze stesse.

La registrazione, per la quale si applica una tassa, è intesa sia per le singole sostanze, sia per sostanze in miscele e sia per sostanze negli articoli. Il principio di fondo corrisponde a "una sostanza, una registrazione".

¹⁵IUCLID: International Uniform Chemical Information Database

Ciò significa che i produttori e gli importatori della stessa sostanza devono presentare congiuntamente la loro registrazione e le informazioni analitiche fornite dovrebbero essere sufficientemente coerenti da confermare l'identità della sostanza.

Per dare maggiore impulso all'innovazione, le sostanze utilizzate nell'ambito delle attività di **ricerca e sviluppo scientifici** (SR&D) in quantitativi inferiori a una tonnellata l'anno sono esentate anche dall'autorizzazione e dalla restrizione.

Le sostanze utilizzate in quantitativi superiori a una tonnellata l'anno per **attività di ricerca e sviluppo orientate ai prodotti e ai processi** (PPORD) possono essere esonerate dall'obbligo di registrazione per un periodo di cinque anni. Per beneficiare di questa esenzione è necessario presentare all'ECHA una notifica PPORD.

I **PFAS** attualmente registrati, stando al database prodotto dall'OECD alla data dell'ultimo aggiornamento risalente il giorno 08/02/2018, sono 77 su 4730 composti totali riportati nel database OECD.

A quella stessa data, invece, risultavano 1027 le sostanze in fase di preregistrazione, ovvero quella fase in cui l'azienda esprime l'intenzione di voler registrare un dato composto, il quale viene messo in una lista (con relativa deadline di tempo) di sostanze per l'appunto "preregistrate" per consentire ad altri eventuali soggetti interessati alla registrazione di poter lavorare comunemente al dossier di registrazione e ottimizzare la condivisione dei dati.

Al 31/05/2018 però, l'ECHA ha eliminato la fase di preregistrazione dal suo processo, prevedendo solo che una sostanza risulti o registrata o non registrata. Le informazioni richieste per la registrazione variano a seconda della fascia di tonnellaggio. Aumentando la fascia di tonnellaggio aumentano le informazioni chimico-fisiche e tossicologiche richieste. Le informazioni richieste sono elencate nei seguenti allegati del REACH:

- Allegato VII – Prescrizioni in materia di informazioni standard per le sostanze fabbricate o importate in quantitativi pari o superiori a 1 tonnellata
- Allegato VIII - Prescrizioni in materia di informazioni standard per le sostanze fabbricate o importate in quantitativi pari o superiori 10 tonnellate
- Allegato IX - Prescrizioni in materia di informazioni standard per le sostanze fabbricate o importate in quantitativi pari o superiori 100 tonnellate
- Allegato X - Prescrizioni in materia di informazioni standard per le sostanze fabbricate o importate in quantitativi pari o superiori 1 000 tonnellate.

Si riportano, di seguito, le informazioni standard richieste per le sostanze fabbricate o importate in quantitativi pari o superiori a una tonnellata contenute nell'allegato VII del regolamento REACH.

**Information required for standard registration of 1-10 tonnes a year
(Annex VII of REACH)**

| Non-vertebrate animal endpoints | Vertebrate animal endpoints |
|---|------------------------------------|
| Description of the state of the substance at 20°C / 101.3 kPa | Acute toxicity: oral |
| Melting/freezing point | |
| Boiling point (if applicable) | |
| Relative density | |
| Vapour pressure (if applicable) | |
| Surface tension (if applicable) | |
| Water solubility | |
| Partition coefficient | |
| Flash-point | |
| Flammability | |
| Explosive properties | |
| Self-ignition temperature | |
| Oxidising properties | |
| Granulometry (if applicable) | |
| <i>In vitro</i> skin irritation/corrosion | |
| <i>In vitro</i> eye irritation | |
| Skin sensitisation | |
| <i>In vitro</i> gene mutation in bacteria | |
| Short-term toxicity on invertebrates | |
| Growth inhibition study aquatic plants | |

Tabella11: Informazioni richieste per la prima fascia di tonnellaggio (1-10). Specificate nella colonna 1 dell'allegato VII del regolamento REACH, comprendente dati chimico-fisici e proprietà tossicologiche ed ecotossicologiche.

6.1.2 Sostanze SVHC (Substances of very high concern) e Candidate list

Si tratta di un sottogruppo, tra quelle registrate, di sostanze identificate come estremamente preoccupanti (SVHC). Questa lista ristretta di composti sospetti, in grado di provocare effetti negativi molto gravi e spesso irreversibili sugli esseri umani e sull'ambiente, prende il nome di Candidate list.

L'ammissione di una molecola all'interno di questo elenco avviene nella seconda fase del processo, ovvero la **valutazione** dei dossier di registrazione e delle sostanze.

Qualora l'ECHA o uno Stato membro ritengano che una sostanza comporti un rischio inaccettabile, per la salute o per l'ambiente, programmano un fascicolo conforme alle prescrizioni dell'Allegato XV. Una volta che il dossier viene predisposto, l'ECHA avvia una consultazione pubblica degli Stati Membri e delle parti interessate, in seguito alla quale la sostanza potrà essere inserita in Candidate List dall'ECHA.

La Candidate List completa e periodicamente aggiornata è consultabile sul sito dell'Agenzia e l'inclusione di una sostanza nell'elenco introduce obblighi di legge sulle aziende produttrici o importatrici.

Gli **effetti negativi** in questione sugli **esseri umani** in termini di tossicità cronica possono riguardare la riproduzione, la cancerogenicità, mutagenicità e comportare alterazioni all'apparato endocrino e respiratorio.

L'ambiente, invece, è soggetto a effetti di composti classificati come **PTB** ovvero **persistenti, tossici e bioaccumulabili** e composti molto persistenti e molto bioaccumulabili (vPvB).

La **Persistenza** di una sostanza, che si esprime in termini di emivita (half-life), riflette:

- la potenzialità di un'esposizione a lungo termine degli organismi alla sostanza
- la potenzialità di una sostanza di raggiungere l'ambiente marino e di essere trasportato in aree remote

Con il termine **bioaccumulo**, invece, si indica quel fenomeno di accumulo irreversibile di una sostanza nei tessuti degli organismi viventi.

Esso viene utilizzato, indirettamente, come parametro per la determinazione degli effetti tossici di una sostanza inquinante, dal momento che fornisce una stima più precisa del reale livello di contaminazione degli organismi, rispetto al solo calcolo dell'esposizione.

Il bioaccumulo delle sostanze tossiche può avvenire direttamente dall'ambiente in cui l'organismo vive o attraverso l'ingestione lungo le catene trofiche oppure in entrambi i modi: nel primo caso il fenomeno viene definito bioconcentrazione, nel secondo caso biomagnificazione.

In entrambi i casi le concentrazioni della sostanza nei tessuti dell'organismo diventano progressivamente più alte di quelle presenti nell'ambiente da cui è stata assorbita.

Il fattore di bioconcentrazione (BCF) viene definito come il rapporto, all'equilibrio, tra la concentrazione di una sostanza tossica nell'organismo e quella del mezzo circostante (per gli organismi acquatici il mezzo circostante è l'acqua, mentre per gli organismi terrestri corrisponde al cibo di cui si nutrono).

Nel caso specifico di specie acquatiche si esprime come il rapporto tra le concentrazioni della sostanza nel biota (C_o =[mg/kg, peso umido]) e nell'acqua (C_w [mg/L]) all'equilibrio, secondo la formula: C_o/C_w .

Naturalmente tale fattore varia, oltre che da sostanza a sostanza, anche da specie a specie.

Bisogna sottolineare che elevati livelli di bioaccumulo sono responsabili del fenomeno di "amplificazione", che porta quantità e concentrazioni nei comparti ambientali dai livelli di traccia a livelli tali da risultare potenzialmente preoccupanti.

La tossicità a livello ambientale, in questo caso, fa riferimento al potenziale tossico delle sostanze a cui sono esposti gli organismi acquatici durante il loro ciclo vitale, perciò il parametro più idoneo è la tossicità a lungo termine (NOEC [mg/L]) che descrive la concentrazione senza alcun effetto avverso osservato per gli organismi marini o d'acqua dolce.

I test di tossicità cronica sono condotti per tempi lunghi e, quasi sempre, sull'intero ciclo vitale degli organismi, permettendo di individuare concentrazioni efficaci molto al di sotto di quelle ottenute con test a breve termine.

L'allegato XIII del regolamento REACH stabilisce i criteri per classificare le sostanze come PTB o vPvB¹⁶ nel seguente modo:

| | Emivita in acqua di mare | Emivita in acqua dolce o estuario | Emivita in sedimenti marini | Emivita in sedimenti d'acqua dolce o est. | Emivita nel suolo |
|----------------------|--------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|---|-------------------|
| Persistente P | >60 giorni | >40 giorni | >180 giorni | >120 giorni | >120 giorni |
| Molto persistente vP | >60 giorni | >60 giorni | >180 giorni | >180 giorni | >180 giorni |

Tabella 12: Criteri di classificazione del regolamento REACH per sostanze persistenti (P) e molto persistenti (vP).

| | Fattore di bioaccumulo (BCF) |
|--------------------------|------------------------------|
| Bioaccumulabile B | >2000 |
| Molto bioaccumulabile vB | >5000 |

Tabella 13: Criteri di classificazione del regolamento REACH per sostanze bioaccumulabili (B) e molto bioaccumulabili (vB).

| | Mutagena | Cancerogena | Tossica per la riproduzione | Tossicità per specifici organi bersaglio | NOEC17 (Ecotossicità) |
|-------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------|--|-----------------------|
| Tossicità cronica | Cat. 1A e 1B (H340) | Cat. 1A e 1B (H350) | Cat. 1A,1B e 2 (H360, H361) | Cat. 1A,1B e 2 (H372, H373) | <0.01 [mg/L] |

Tabella 14: Criteri di classificazione del regolamento REACH per la tossicità cronica.

La Candidate list¹⁸, al momento, conta 209 sostanze preoccupanti.


Confrontando i CAS number, ovvero il numero che identifica univocamente ciascuna sostanza, di sostanze fluorurate presenti nella lista con quelli presenti nella classificazione dei PFAS svolta dall'OECD si identificano 11 famiglie di PFAS.

In particolare, in queste 11 sono contenute un totale di 75 sostanze uniche e sali derivati. Qui di seguito viene riportato l'elenco dei PFAS presenti in ordine di iscrizione:

¹⁶ Molto persistente e molto bioaccumulabile.

¹⁷ NOEC: no observed effect concentration, ovvero la più concentrazione applicata in un test che non ha un effetto statisticamente rilevante. Spesso è paragonato al LOEC che invece rappresenta la minima concentrazione per cui si rileva un effetto.

¹⁸ <https://echa.europa.eu/it/candidate-list-table>

| Denominazione della sostanza  | N. CE  | N. CAS  | Data di iscrizione  | Motivo dell'iscrizione  | Decisione |
|---|---|--|--|--|------------------|
| Tricosafluorododecanoic acid | 206-203-2 | 307-55-1 | 19/12/2012 | vPvB (Article 57e) | ED/169/2012 |
| Pentacosafuorotridecanoic acid | 276-745-2 | 72629-94-8 | 19/12/2012 | vPvB (Article 57e) | ED/169/2012 |
| Henicosafuoroundecanoic acid | 218-165-4 | 2058-94-8 | 19/12/2012 | vPvB (Article 57e) | ED/169/2012 |
| Heptacosafuorotetradecanoic acid | 206-803-4 | 376-06-7 | 19/12/2012 | vPvB (Article 57e) | ED/169/2012 |
| Pentadecafluorooctanoic acid (PFOA) | 206-397-9 | 335-67-1 | 20/06/2013 | <ul style="list-style-type: none"> Toxic for reproduction (Article 57c) PBT (Article 57d) | ED/69/2013 |
| Ammonium pentadecafluorooctanoate (APFO) | 223-320-4 | 3825-26-1 | 20/06/2013 | <ul style="list-style-type: none"> Toxic for reproduction (Article 57c) PBT (Article 57d) | ED/69/2013 |
| Perfluorononan-1-oic-acid and its sodium and ammonium salts  Ammonium salts of perfluorononan-1-oic-acid N. CE : - N. CAS: -, 4149-60-4 | - | - | 17/12/2015 | <ul style="list-style-type: none"> Toxic for reproduction (Article 57c) PBT (Article 57d) | ED/79/2015 |
| <i>9*Il gruppo di PFNA comprende 3 composti</i> | | | | | |
| Nonadecafluorodecanoic acid (PFDA) and its sodium and ammonium salts  Decanoic acid, nonadecafluoro-, sodium salt N. CE : - N. CAS: 3830-45-3 | - | - | 12/01/2017 | <ul style="list-style-type: none"> Toxic for reproduction (Article 57c) PBT (Article 57d) | ED/01/2017 |
| <i>10* Il gruppo dei PFDA contiene 3 composti</i> | | | | | |
| Perfluorohexane-1-sulphonic acid and its salts PFHxS  Ammonium perfluorohexane-1-sulphonate N. CE : 269-511-6 N. CAS: 68259-08-5 | - | - | 07/07/2017 | vPvB (Article 57e) | ED/30/2017 |
| <i>11* Il gruppo dei PFHxS contiene 37 composti</i> | | | | | |
| 2,3,3,3-tetrafluoro-2-(heptafluoropropoxy)propionic acid, its salts and its acyl halides covering any of their individual isomers and combinations thereof  2,3,3,3-tetrafluoro-2-(heptafluoropropoxy)propionyl fluoride N. CE : 218-173-8 N. CAS: 2062-98-8 | - | - | 16/07/2019 | <ul style="list-style-type: none"> Equivalent level of concern having probable serious effects to human health (Article 57(f) - human health) Equivalent level of concern having probable serious effects to the environment (Article 57(f) - environment) | ED/71/2019 |
| <i>12*Comprende 4 composti</i> | | | | | |
| Perfluorobutane sulfonic acid (PFBS) and its salts | - | - | 16/01/2020 | <ul style="list-style-type: none"> Equivalent level of concern having probable serious effects to human health (Article 57(f) - human health) Equivalent level of concern having probable serious effects to the environment (Article 57(f) - environment) | ECHA_01_2020.pdf |
| <i>13*Comprende 22 composti</i> | | | | | |

Si può notare come siano tutte sostanze di recente iscrizione in cui, la più “vecchia” risale al 2012.

Questo è un altro aspetto che sottolinea la recente diffusione della tematica legata ad un impatto negativo dei PFAS sulla salute e sull’ambiente.

Si tratta di PFAS non polimerici per la maggior parte (le prime 9 famiglie) appartenenti al sottogruppo di PFCAs ovvero acidi perfluoroalchil carbossilici.

Le restanti due, invece, riguardano composti a base di per- e polifluoroalchil eteri (PFPEs) e acidi perfluoroalcan solfonici (PFSAs).

Le sostanze in Candidate List possono in seguito diventare oggetto di **autorizzazione** (allegato XIV¹⁹) o eventualmente **restrizione** (allegato XVII²⁰) per decisione della Commissione europea.

L'allegato XIV del regolamento REACH riporta l'elenco delle sostanze chimiche (SVHC) che non potranno essere immesse sul mercato o usate a meno che non sia stata concessa un'**autorizzazione al singolo operatore per un uso specifico e limitata nel tempo**, poiché riconosciute come essenziali e difficilmente sostituibili.

Le imprese che vorranno comunque continuare a commercializzare o utilizzare tali sostanze, dovranno presentare una richiesta di autorizzazione all'ECHA, entro 18 mesi dalla scadenza dell'autorizzazione.

I costi elevati e i tempi della procedura di autorizzazione hanno lo scopo di scoraggiare l'ulteriore utilizzo o commercio di quelle sostanze SVHC.

Per questo potrebbero portare a una scomparsa dal mercato delle stesse sostanze nell'allegato XIV, per le quali sarà necessario cercare dei sostituti meno pericolosi.

Al momento nessuna sostanza PFAS è contenuta in questo allegato.

Diversamente, l'allegato XVII che limita o vieta la produzione, l'immissione sul mercato e l'utilizzo di tali sostanze, contiene uno dei più noti dei PFAS, ovvero il PFOA e i suoi sali (acido perfluorottanoico, appartenente alla famiglia dei PFCAs).

La decisione²¹ di ECHA stabilisce che a partire dal 4 luglio 2020 il PFOA non potrà essere immesso sul mercato con concentrazioni superiori a 25 ppb (0.001 mg/kg) in miscele o articoli. Dal 4 luglio 2022 la restrizione riguarderà anche i macchinari usati per costruire semi-conduttori e dal 2032 i dispositivi medici. Questo acido si trova anche all'interno di un'altra normativa di notevole importanza, quale la convenzione di Stoccolma sugli inquinanti organici persistenti.

¹⁹ <https://echa.europa.eu/it/authorisation-list>

²⁰ <https://echa.europa.eu/it/substances-restricted-under-reach>

²¹ Regolamento (UE) 2017/1000 che disciplina il PFOA (CAS 335-67-1), i suoi sali ed alcune sostanze correlate inserendola nell'Allegato XVII del Regolamento REACH.

6.2 La convenzione di Stoccolma: inquinanti organici persistenti (POPs)

I "persistent organic pollutant" (POPs) sono sostanze chimiche organiche (a base di carbonio) che possiedono una combinazione di proprietà chimico-fisiche tali da renderle altamente tossiche per gli esseri umani e gli animali, in grado di permanere intatte nell'ambiente per generazioni, percorrere lunghe distanze propagandosi attraverso l'aria o l'acqua raggiungendo regioni in cui non sono mai state prodotte o utilizzate e accumularsi nei tessuti grassi degli organismi viventi.

Prima della stesura della convenzione di Stoccolma questo tema era stato trattato solamente da pochi stati attraverso il Protocollo sugli inquinanti organici persistenti di Aarhus del 1998.

Si è resa necessaria, perciò, una gestione internazionale dei rischi in quanto nessuna regione è in grado di gestire da sola i rischi presentati da questo tipo di composti.

Per questo, nel maggio del 2001, venne firmato un accordo internazionale, la Convenzione di Stoccolma, per definire procedure di controllo della produzione, import/export, stoccaggio e lo smaltimento di queste sostanze altamente preoccupanti che, al momento, conta la partecipazione di 184 stati.

L'attuazione di tali atti legislativi nell'Unione europea avviene mediante il regolamento POPs (regolamento CE 850/2004), per cui, l'Italia, pur non avendo ratificato la Convenzione, è tenuta ad osservarne gli obblighi in virtù di tale regolamento Europeo.

I composti organici identificati come POPs si riferiscono, in particolare a 3 tipologie:

- Pesticidi (es.DDT)
- Prodotti chimici industriali
- Sottoprodotti non intenzionali formati durante i processi industriali, di degradazione o combustione (es. diossine)

La Convenzione, oltre al suo testo composto da 30 articoli, prevede 7 allegati (A-G). Gli allegati **A, B** e **C** regolano rispettivamente l'**eliminazione**, la **restrizione** e i **rilasci non intenzionali**.

La lista iniziale del 2001 contava 12 sostanze, mentre ad oggi, sono quasi triplicate arrivando a quota 35.

Qualsiasi membro della convenzione di Stoccolma infatti, compresa l'UE, può presentare una proposta per aggiungere un nuovo inquinante organico persistente agli allegati della convenzione.

Le proposte devono consentire di valutare le proprietà della sostanza rispetto ai criteri di controllo elencati nell'allegato D²² della convenzione.

Il comitato di esame sui POP (POPRC), un organismo di esperti previsto dalla convenzione di Stoccolma, valuta le proposte presentate.

Qualora giunga alla conclusione che tali proposte soddisfino i criteri di controllo, avvia una raccolta di informazioni su scala mondiale sugli ulteriori pericoli, rischi, impieghi ed esposizioni per compilare un profilo di rischio secondo la definizione data nell'allegato E della convenzione.

Sulla scorta del profilo di rischio, se si decide di procedere con la proposta, il POPRC pubblica un invito a livello mondiale a fornire informazioni su possibili soluzioni di gestione dei rischi, alternative, considerazioni socioeconomiche e misure di gestione dei rischi esistenti.

Nella fase finale il comitato valuta le informazioni e formula una raccomandazione alla conferenza delle parti sull'inserimento della sostanza nell'elenco della convenzione.

Si riassume di seguito l'intero iter procedurale:

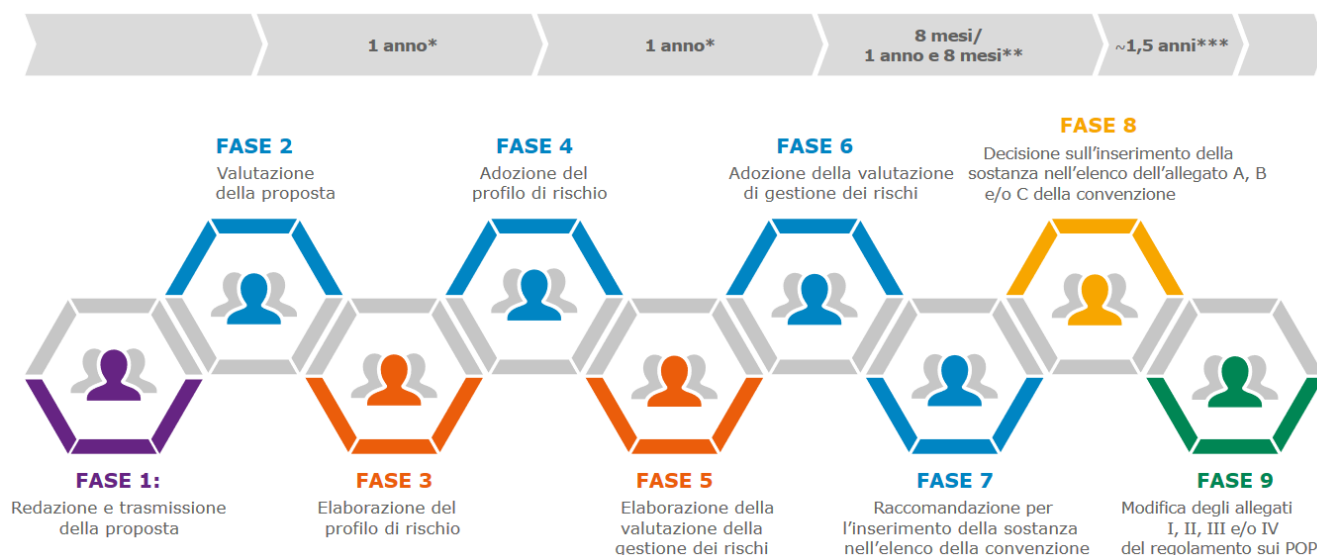


Figura 14: Procedura per la proposta di una nuova sostanza POP.

²² <http://chm.pops.int/TheConvention/Overview/TextoftheConvention/tabid/2232/Default.aspx>

6.2.1 PFAS all'interno della Convenzione

Il PFOA (acido perfluorottanoico) e i suoi sali si trovano nell'allegato A, perciò, gli stati dovranno intraprendere misure atte ad eliminare tale sostanza.

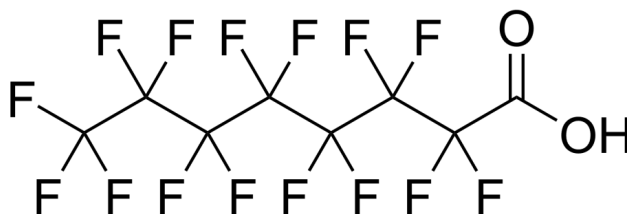


Figura 15: Acido perfluorottanoico (PFOA).

Questo acido, della famiglia degli acidi perfluoroalchilici carbossilici (PFCA), è vastamente utilizzato nella produzione di fluoroelastomeri e fluoropolimeri per la produzione di stoviglie e utensili da cucina.

I suoi composti correlati (inclusi i polimeri fluorurati a catena laterale), invece, vengono sfruttati come surfattanti e agenti trattanti le superfici in tessuto e nelle schiume antincendio. Sono state rilevate tracce di PFOA anche nei rifiuti industriali, tappeti anti-macchia, polveri domestiche acqua e cibo.

Ciò fa capire la sua quasi onnipresenza in svariati ambiti del commercio ed anche il conseguente enorme impatto dal punto di vista economico.

La formazione involontaria di PFOA, invece, è dovuta ad un inadeguato incenerimento di fluoropolimeri e dei rifiuti solidi urbani a causa delle modeste temperature raggiunte dagli impianti di combustione. In più, essendo fortemente stabile e persistente nell'ambiente, ha la capacità di essere trasportato per lunghi tratti.

Ciò si rende evidente dal monitoraggio dei dati sulle concentrazioni dell'acido in diverse matrici come aria, acqua, sedimenti, suolo e organismi viventi sia in regioni prossime a quelle della sua produzione sia in regioni molto più remote come il circolo polare artico. Infatti, i composti correlati al PFOA vengono rilasciati nell'aria, nell'acqua, nel suolo e nei rifiuti solidi e degradano a PFOA nell'ambiente e negli organismi.

Questo composto può bioaccumularsi e biomagnificare nei volatili, negli umani e nelle specie acquatiche mostrando effetti negativi senza distinzione di specie.

Viene identificato, inoltre, come una sostanza di grande preoccupazione poiché ad esso vengono collegate problematiche quali il cancro ai reni, il cancro ai testicoli, la malattia della tiroide, l'ipertensione indotta dalla gravidanza e il colesterolo alto.

Il processo di sostituzione del PFOA con composti meno pericolosi si rende perciò necessario. Primi passi in questo senso sono stati mossi nel campo delle schiume antincendio, infatti, in questo settore vengono impiegati composti organici fluorurati (alogeni in genere) nelle schiume antincendio per la loro capacità di migliorare le prestazioni, inibendo la chimica della combustione.

Durante l'incendio, le schiume rilasciano radicali fluoro che vanno a reagire con i radicali idrogeno formati nel processo di combustione, riducendo, di fatto, la reattività della combustione e le velocità di fiamma in gioco.

Al fine di ottenere i medesimi risultati, alcuni fabbricanti di schiume antincendio hanno investito nello sviluppo di nuovi concentrati privi di fluoro ottimizzati, andando incontro ad un'ardua sfida perché i settori ad alto rischio come l'industria chimica e petrolchimica richiedono schiume con il più alto grado possibile di prestazioni.

Esiste già in commercio una nuova generazione di schiume prive di fluoro ad alte prestazioni adatte a diverse applicazioni e che non persistono nell'ambiente, né presentano tendenze al bioaccumulo e neppure causano effetti tossici. Il vantaggio che ne deriva è che non è necessario trattare gli effluenti in un apposito inceneritore per rifiuti.

All'interno dell'allegato B (composti soggetti a restrizione), invece, sono presenti l'acido perfluorottano solfonico (PFOS e relativi sali) e il perfluorottano sulfonil fluoride (PFOS-F).

Il termine PFOS, però, fa riferimento all'anione completamente fluorurato che è comunemente presente nel sale di potassio e rientra nel macrogruppo delle sostanze perfluoroalchiliche solfonate (PFSA).

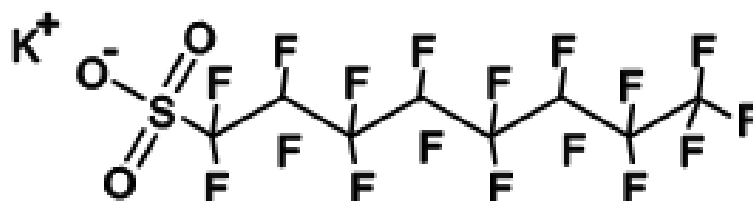


Figura 16: Sale di potassio del PFOS.

Si tratta, in molti casi, di sostanze di sintesi ma sono anche frutto non intenzionale della degradazione nella produzione di altri composti. Se per alcune applicazioni è possibile una loro

sostituzione, per altre ciò non è al momento ancora possibile, per questo il loro utilizzo è ristretto solamente alla produzione di componenti elettrici ed elettronici, pellicole fotografiche, fluidi idraulici per aerei e tessuti.

La loro caratteristica principale, che li contraddistingue rispetto alla maggior parte degli altri POPs, risiede nel fatto che sono considerati “nuotatori” piuttosto che “volatili”.

Queste definizioni sono riferite al parametro CTD (characteristic travel distance [km]) che esprime la capacità di trovarne traccia, anche a migliaia di km, in luoghi molto distanti da quelli in cui vengono prodotti, preferendo una matrice di trasporto come l’acqua piuttosto che l’aria. Ciò è strettamente connesso alla loro bassa tensione di vapore perciò tendono poco a volatilizzare.

Inoltre, quasi la totalità dei composti organici persistenti presenti nella lista nera della convenzione segue il modello "classico" di partizionamento in tessuti grassi. L’acido perfluottan solfonico, invece, si lega preferenzialmente alle proteine nel plasma, come l’albumina e le lipoproteine gamma, e alle proteine presenti nel fegato. Questo rende il sangue il mezzo prioritario e il fegato l’organo bersaglio principale (ben visibile anche negli studi cancerogeni della sostanza).

Allo stato attuale, il comitato di revisione dei POPs sta valutando di ampliare la lista mettendo sotto la lente d’ingrandimento altre 3 sostanze di cui una corrisponde ancora alla famiglia degli acidi perfluoroalchilici solfonati (PFSA): l’acido perfluoroesan solfonico PFH_xS e i suoi sali.

All’interno della convenzione di Stoccolma sono presenti, riassumendo, i seguenti PFAS:

| Famiglia | Composto | CAS number | Allegato di riferimento | Anno di iscrizione | Tipologia |
|----------|--------------------|------------|-------------------------|--------------------|---|
| PFCA | PFOA | 335-67-1 | A (eliminazione) | 2019 | - Prodotto chimico industriale |
| PFSA | PFOS | 1763-23-1 | B (restrizione) | 2009 | - Prodotto chimico industriale - Pesticida |
| PFSA | PFOS-F | 307-35-7 | B (restrizione) | 2009 | - Prodotto chimico industriale - Pesticida |
| PFSA | PFH _x S | 355-46-4 | Sotto esame | - | - |

Tabella 15: PFAS all’interno della convenzione di Stoccolma.

6.3 Regolamento (UE) 2019/1021 del Parlamento europeo sugli inquinanti organici persistenti (POPs)

Tramite il Regolamento (UE) 2019/1021, il Parlamento europeo e il Consiglio disciplinano la gestione degli inquinanti organici persistenti attuando una rifusione del precedente regolamento (CE) n. 850/2004 che risulta, dunque, abrogato.

Tale norma, entrata in vigore il 20/06/2019, richiama la convenzione di Stoccolma precedentemente descritta e il regolamento abrogato (n.850) ed è composta da 22 articoli e VII allegati che fanno riferimento a:

- Allegato I (Elenco delle sostanze presenti nella convenzione e nel protocollo)
- Allegato II (Elenco di sostanze soggette a limitazioni)
- Allegato III (Elenco delle sostanze soggette a disposizioni in materia di riduzione dei rilasci)
- Allegato IV (Elenco delle sostanze soggette alle disposizioni in materia di gestione dei rifiuti)
- Allegato V (Gestione dei rifiuti)
- Allegato VI (Regolamento abrogato ed elenco delle modifiche successive)
- Allegato VII (Tavola di concordanza con il precedente regolamento)

L'obiettivo rimane la tutela e la salvaguardia della salute umana e dell'ambiente dai POPs (persistent organic pollutants) vietando, eliminando gradualmente o limitando la fabbricazione, l'immissione in commercio e l'uso di sostanze soggette alla Convenzione di Stoccolma e al Protocollo sugli inquinanti organici persistenti.

Le Istituzioni europee fanno sapere che l'immissione in commercio e l'uso della maggior parte dei POPs che rientrano nelle disposizioni del protocollo o della convenzione sono già stati gradualmente eliminati all'interno dell'Unione.

Tuttavia, è necessario e opportuno vietare anche la fabbricazione di dette sostanze (elencate nell'allegato I e nell'allegato II, sia allo stato puro che all'interno di miscele o di articoli) e limitare al minimo le deroghe (previste in art.4 per specifiche sostanze), che saranno possibili soltanto qualora una sostanza svolga una funzione essenziale in un'applicazione specifica.

Per cui, all'articolo 4 sono dettate le deroghe per:

- a) sostanze utilizzate per attività di ricerca di laboratorio o come campione di riferimento;
- b) sostanze presenti in sostanze, miscele o articoli sotto forma di contaminanti non intenzionali in tracce, conformemente a quanto specificato nelle voci pertinenti dell'allegato I o II.

Le scorte e la gestione rifiuti, invece, sono regolate dall'articolo 5.

Infatti, qualsiasi tipo di scorta di sostanze riportate nell'allegato I o II di cui l'uso non è consentito, o contenenti tali sostanze, sono da gestire come se fossero rifiuti.

La regolamentazione sui rifiuti impone di evitare la contaminazione da parte di sostanze elencate nell'allegato IV (Elenco delle sostanze soggette alle disposizioni in materia di gestione dei rifiuti).

Tra queste sostanze rientra, per quanto concerne le sostanze perfluorate (PFAS), oggetto di questo elaborato, il PFOS (acido perfluorottano sulfonato e suoi derivati, (PFOS) $C_8F_{17}SO_2X$ ($X = OH$, sale metallico ($O-M^+$), alogenuro, ammidi, e altri derivati compresi i polimeri).

L'allegato IV contiene, dunque, dei valori limite utilizzati per la classificazione dei rifiuti.

Specificatamente, i rifiuti che contengono un quantitativo maggiore o uguale a 50 mg/kg di PFOS, e sui derivati, sono pericolosi e possono essere smaltiti solo con le operazioni previste nell'allegato V dello stesso regolamento.

Quest'ultimo aspetto, spesso trascurato, ha un potenziale impatto sui rifiuti contenenti PFOS, derivanti da impianti di abbattimento dei PFAS.

| | |
|-----|---|
| D9 | Trattamento fisico-chimico. |
| D10 | Incenerimento a terra. |
| R1 | Impiego principale come combustibile o come altro mezzo per produrre energia, eccetto i rifiuti contenenti PCB. |
| R4 | Riciclo/recupero di metalli e di composti metallici alle seguenti condizioni: le operazioni si limitano ai residui di processi di produzione del ferro e dell'acciaio quali polveri o fanghi da trattamento dei gas, scaglie di laminazione o polveri di filtri di acciaierie contenenti zinco, polveri di sistemi di depurazione dei gas delle fonderie di rame e rifiuti simili e residui di lisciviazione contenenti piombo generati dalla produzione di metalli non ferrosi. Sono esclusi i rifiuti contenenti PCB. Le operazioni sono limitate ai processi per il recupero di ferro e leghe di ferro (altoforno, forno a tino e forno a suola) e di metalli non ferrosi (processo Waelz in forno rotativo, processi con bagno di fusione che utilizzano forni verticali oppure orizzontali), a condizione che gli impianti soddisfino come minimo i valori limite di emissione di PCDD e PCDF stabiliti ai sensi della direttiva 2010/75/UE del Parlamento europeo e del Consiglio ⁽¹⁾ , indipendentemente dal fatto che i processi siano soggetti alla direttiva in questione o no, e fatte salve le altre disposizioni della direttiva. |

⁽¹⁾ Direttiva 2010/75/UE del Parlamento europeo e del Consiglio, del 24 novembre 2010, relativa alle emissioni industriali (prevenzione e riduzione integrate dell'inquinamento) (GU L 334 del 17.12.2010, pag. 17).

Tabella 16: Operazioni di smaltimento e recupero autorizzate purché vengano effettuate in modo tale da assicurare la distruzione o la trasformazione irreversibile degli inquinanti organici persistenti.

All'interno dell'articolo 6, il regolamento prevede che entro due anni dalla sua entrata in vigore gli Stati membri preparino, e successivamente mantengano, inventari dei rilasci in atmosfera, nelle acque e nel suolo delle sostanze elencate nell'allegato III (sostanze soggette a riduzione dei rilasci).

Ogni Stato membro dovrà dare comunicazione alla Commissione Europea circa il proprio piano d'azione concernente ad individuare, caratterizzare e minimizzare, nella prospettiva di eliminare se possibile quanto prima, i rilasci complessivi di tali sostanze.

6.4 Regolamento CLP

Il quadro normativo che regola la produzione e l'utilizzo delle sostanze chimiche all'interno dell'Unione Europea è completato dal regolamento n.1272/2008, il cosiddetto **CLP (Classification, labelling and packaging)**.

Due anni più recente rispetto al complementare REACH, Il Regolamento CLP ha introdotto in tutta l'Unione europea un nuovo sistema per la classificazione e l'etichettatura delle sostanze chimiche, basato sul Sistema mondiale armonizzato delle Nazioni Unite (GHS dell'ONU).

Uno dei principali obiettivi del regolamento CLP è determinare se una sostanza o miscela presenti delle proprietà che permettano di classificarla come **pericolosa**. In questo contesto, la **classificazione** è il punto di partenza per la comunicazione del pericolo.

Quando le informazioni pertinenti (ad es. dati tossicologici) su una sostanza o una miscela soddisfano i criteri di classificazione del regolamento CLP (allegato V parte 2-5), i pericoli di una sostanza o di una miscela vengono identificati assegnando una determinata classe e categoria di pericolo. Le classi di pericolo nel regolamento CLP riguardano pericoli fisici, per la salute, per l'ambiente e ulteriori pericoli.

Tra i pericoli per la salute, vengono riportate di seguito esempi di classificazione CLP per quanto concerne la tossicità acuta e quella cronica (cancerogenicità e tossicità per la riproduzione).





| Tossicità acuta | | | | |
|--|---|---|--|---|
| Classificazione | Categoria 1 | Categoria 2 | Categoria 3 | Categoria 4 |
| Pittogramma |  |  |  |  |
| Segnale | Danger | Danger | Danger | Warning |
| Indicazione di pericolo Via d'esp. Orale | H300: Fatale se ingerito | H300: Fatale se ingerito | H301: Tossico se ingerito | H302: Nocivo se ingerito |
| Concentrazione limite in miscela | ATE ²³ ≤ 5 | 5 < ATE ≤ 50 | 50 < ATE ≤ 300 | 300 < ATE ≤ 2000 |
| Indicazione di pericolo Via d'esp. Dermica | H310: Fatale se in contatto con la pelle | H310: Fatale se in contatto con la pelle | H311: Tossico se in contatto con la pelle | H312: Nocivo se in contatto con la pelle |
| Concentrazione limite in miscela | ATE ≤ 50 | 50 < ATE ≤ 200 | 200 < ATE ≤ 1000 | 1000 < ATE ≤ 2000 |
| Indicazione di pericolo Via d'esp. Inalatoria | H330: Fatale se inalato | H330: Fatale se inalato | H331: Tossico se inalato | H332: Nocivo se inalato |
| Stima della Tossicità Acuta (ATE) in mg/kg | ATE ≤ 100 | 100 < ATE ≤ 500 | 500 < ATE ≤ 2500 | 2500 < ATE ≤ 20000 |

Tabella 17: Classificazione della tossicità acuta all'interno del regolamento europeo CLP.



| Cancerogenicità | | |
|----------------------------------|---|---|
| Classificazione | Categoria 1 (1 A, 1 B) ²⁴ | Categoria 2 |
| Concentrazione limite in miscela | ≥ 0.1% | ≥ 1.0% |
| Pittogramma |  |  |
| Segnale | Danger | Warning |
| Indicazione di pericolo | H350: Può causare cancro (con indicazione di uno specifico organo bersaglio se è provato che non costituisce pericolo per altre vie d'esposizione) | H351: Sospetto di causare cancro (con indicazione di uno specifico organo bersaglio se è provato che non costituisce pericolo per altre vie d'esposizione) |

Tabella 18: Classificazione della cancerogenicità all'interno del regolamento europeo CLP.

²³ Acute toxicity estimate (ATE) è un indice per la classificazione di una sostanza derivato da: LD₅₀/LC₅₀

²⁴ La distinzione tra A e B si basa sul fatto che le prove per la classificazione provengano principalmente da evidenze di studi sull'uomo (categoria 1A) o da esperimenti sugli animali (categoria 1B).



| Tossicità per la riproduzione | | |
|----------------------------------|--|--|
| Classificazione | Categoria 1 (1 A, 1 B) | Categoria 2 |
| Concentrazione limite in miscela | ≥ 0.3% | ≥ 3.0% |
| Pittogramma |  |  |
| Segnale | Danger | Warning |
| Indicazione di pericolo | H360: Può causare danni alla fertilità o la morte del nascituro (con indicazione di uno specifico organo bersaglio se è provato che non costituisce pericolo per altre vie d'esposizione) | H361: Sospettato di poter causare danni alla fertilità o la morte del nascituro (con indicazione di uno specifico organo bersaglio se è provato che non costituisce pericolo per altre vie d'esposizione) |

Tabella 19: Classificazione della tossicità per la riproduzione all'interno del regolamento europeo CLP.

La tossicità acuta, una delle misure principali dei pericoli per la salute a cui si fa riferimento in uno studio tossicologico, intende il manifestarsi di effetti negativi per la salute dopo la somministrazione di un determinato quantitativo (dose) entro le 24 ore per le vie d'esposizione dermica e orale e, invece, entro le 4 ore per la via inalatoria.

La dose, riferita alla tossicità acuta per la salute umana in questione, per le vie d'esposizione orale e dermica, fa riferimento alla LD₅₀ (letal dose [mg/kg_{bw}²⁵]), ovvero quella dose, somministrata in una volta sola, in grado di uccidere il 50% (cioè la metà) di una popolazione campione di cavie (generalmente ratti, ma anche altri mammiferi come cani, quando il test riguarda la tossicità nell'uomo).

La via d'esposizione inalatoria risponde al parametro di concentrazione letale LC₅₀ (mg/L o ppm²⁶). La tossicità cronica, invece, prevede una somministrazione del tossico per sette giorni e un monitoraggio della cavia per una durata minima di 18/24 mesi.

Trascorso il tempo di osservazione, si svolgono tutte le analisi finali sull'animale e le variabili che possono verificarsi in questi lunghi studi sono la morte precoce dell'animale o eventuali infezioni che possono andare a falsare i risultati finali.

²⁵ Si riferisce al Body Weight, cioè al peso corporeo della cavia. L'indice bw è di solito è omesso.

²⁶ ppm (parti per milione): una unità di misura adimensionale che indica un rapporto tra quantità misurate omogenee di un milione a uno

Il target della tossicità cronica è la determinazione della NOEL (No Observed Effect Level) da cui si può determinare un livello di rischio, ovvero la probabilità che ha una sostanza tossica di determinare effetti negativi a contatto con l'organismo umano, grazie all'impiego di modelli matematici.

Una volta classificata una sostanza o una miscela, i pericoli identificati devono essere comunicati ad altri attori della catena d'approvvigionamento, inclusi i consumatori.

L'**etichettatura** dei pericoli consente di comunicare la classificazione di pericolo agli utilizzatori di una sostanza o di una miscela, tramite etichette e schede di dati di sicurezza, per avvertirli della presenza di un pericolo e della necessità di gestire i rischi associati.

Il regolamento CLP stabilisce criteri dettagliati per gli elementi dell'etichetta: pittogrammi, avvertenze e dichiarazioni standard concernenti il pericolo, la prevenzione, la reazione, lo stoccaggio e lo smaltimento, per ciascuna classe e categoria di pericolo.

Esso stabilisce anche le norme generali relative all'**imballaggio**, che garantiscono la sicurezza delle forniture delle sostanze e delle miscele pericolose.

La raccolta di tutte le informazioni e i dati disponibili relativi alla pericolosità di una sostanza o una miscela corrisponde, dunque, al primo passo da intraprendere.

Nel caso in cui non vi fossero dati disponibili, dovranno essere eseguite delle prove tossicologiche ed eco-tossicologiche che soddisfino le prescrizioni previste dal regolamento REACH, i principi OECD di buona pratica di laboratorio (GLP) e tutti i metodi riconosciuti a livello internazionale, convalidati secondo le procedure internazionali, al fine di garantire che i dati siano attendibili e di qualità elevata.

Qualora siano eseguite delle prove sugli animali, queste devono rispettare le prescrizioni in materia di protezione degli animali da laboratorio (direttiva 2010/63/UE).

Sono stati sviluppati diversi metodi alternativi per sostituire l'uso di animali al fine di ridurre il numero in una prova o perfezionare le procedure per renderle meno dolorose o stressanti per le cavie oggetto dello studio, tramite il principio delle 3R: **Replacement** (sostituzione dei test in vivo con test in vitro), **Refinement** (miglioramento delle condizioni dei test per limitare le sofferenze) e **Reduction** riduzione del numero di animali)²⁷.

²⁷ direttiva 2010/63/UE

Gli approcci alternativi possono anche tenere in considerazione proprietà chimiche, previsioni e modelli (Q)SAR²⁸ e prove in vitro su cellule o tessuti con tecnologie attuali o innovative.

Inoltre, le proprietà tossicologiche delle sostanze possono essere previste utilizzando informazioni provenienti dai dati di prova su composti analoghi mediante il metodo del "read-across" o, per un gruppo di sostanze, utilizzando l'approccio per "categoria".

Per supportare tali previsioni devono essere presentate informazioni sufficienti e giustificazioni adeguate.

Per i pericoli sulla salute umana, solo se tutti gli altri mezzi per la generazione di informazioni sono stati sfruttati e non sono disponibili dati di attendibilità e qualità adeguate, la sperimentazione in vivo può essere intrapresa come mezzo per generare nuove informazioni conformemente ai metodi di prova di cui all'articolo 13, paragrafo 3, del regolamento REACH.

È vietata la sperimentazione sugli esseri umani e sui primati non umani.

Devono essere generati dati per le vie d'esposizione pertinenti (orale, cutanea e per inalazione) e sulle forme o sugli stati fisici in cui la sostanza è immessa sul mercato e in cui se ne può ragionevolmente prevedere l'uso.

In relazione ai pericoli per l'ambiente, i dati utilizzati per la classificazione (acuta e cronica per l'ambiente acquatico) si basano principalmente sull'istituzione di "end point"²⁹ di pericolo tossici in tre diversi livelli trofici acquatici utilizzando protocolli di prova altamente standardizzati.

Pesci, crostacei e alghe (o altre piante) vengono utilizzati come surrogati che rappresentano una gamma di specie all'interno di ciascun livello trofico.

Le informazioni concernenti il destino ambientale (degradazione e bioaccumulo) di una sostanza o di una miscela vengono utilizzate in combinazione con i dati di tossicità per determinare la tossicità cronica e i fattori M (specifici moltiplicatori per l'ambiente acquatico).

Quanti ai pericoli fisici, i dati esistenti per la determinazione dei rischi fisici devono essere valutati in base alla loro idoneità e alla qualità delle prove utilizzate.

²⁸ I modelli di relazione struttura-attività (SAR) e di relazione quantitativa struttura-attività (QSAR) - collettivamente chiamati (Q)SAR - sono modelli matematici utilizzati per desumere le proprietà fisico-chimiche, biologiche e relative al destino nell'ambiente dei composti, in base alla loro struttura chimica nota.

²⁹ Tipologia di effetto che si vuole ricercare tramite uno studio tossicologico.

Le nuove sperimentazioni, invece, devono essere eseguite in conformità a un sistema di qualità riconosciuto o da laboratori accreditati (ad es. in possesso di EN ISO/IEC 17025) e devono essere basate sui metodi o sugli standard di cui all'allegato I del regolamento CLP.

Le prove devono essere condotte con lo stato fisico e la forma fisica adeguati della sostanza e della miscela che viene immessa sul mercato.

Se, ad esempio, a fini di fornitura o di trasporto, lo stesso prodotto chimico deve essere presentato in una forma fisica diversa da quella che ha formato oggetto della prova e che si ritiene possa verosimilmente modificarne in modo sostanziale la prestazione in una prova di classificazione, la sostanza deve essere sottoposta a prova anche nella nuova forma.

Pertanto, parametri quali concentrazione, forma, dimensione delle particelle, densità, ecc. possono anche influire sull'esito della prova e devono essere segnalati.

Le classificazioni CLP delle sostanze possono essere:

- Armonizzate, definite da ECHA e dagli Stati Membri
- Autoclassificazioni definite da chi immette sul mercato

Le classificazioni e le etichettature delle sostanze registrate ai sensi del REACH (art. 6), e ai sensi del regolamento CLP (artt. 39,40) sono notificate ad ECHA ed incluse nel database C&L³⁰ (Classification and Labelling) pubblicato sul sito di ECHA.

³⁰ <https://echa.europa.eu/it/information-on-chemicals/cl-inventory-database>

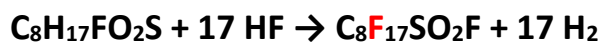
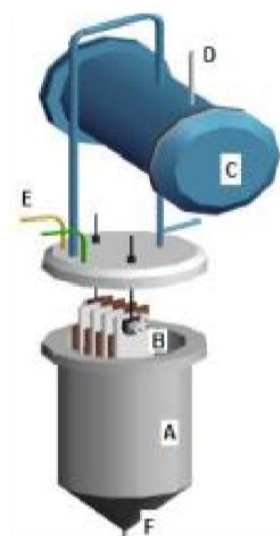
7. Metodologie di sintesi e problemi analitici

7.1. Sintesi di PFAS

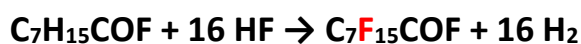
La sintesi dei PFAS avviene, in genere, mediante una delle due seguenti tecniche: fluorurazione elettrochimica (ECF) o telomerizzazione.

La prima dà luogo alla produzione di isomeri sia lineari che ramificati, mentre la telomerizzazione origina solo isomeri lineari.

La fluorurazione elettrochimica (EFC) è un processo tramite cui una materia prima organica (precursore), ad esempio il fluoruro ottansolfonile (OSF, $C_8H_{17}FO_2S$) per la produzione del PFOS o un fluoruro ottanoico ($C_7H_{15}COF$) per la produzione del PFOA, subisce una elettrolisi in acido fluoridrico (HF) anidro, comportando la sostituzione di tutti gli atomi di H della catena alchilica del precursore con atomi di F^{31} .



Equazione 1: Formazione del POSF, intermedio per ottenere il PFOS

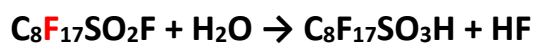


Equazione 2: Formazione del Fluoruro perfluorottanoico, intermedio per ottenere il PFOA

Figura 17: cella di elettrofluorurazione (A), pacco elettrodico (B), condensatore (C), sfintino incondensabili (D), alimentazione HF (E), scarico cella (F).

Così si ottengono due composti perfluorurati intermedi, il perfluorottan sulfonil fluoruro (POSF, $C_8F_{17}SO_2F$) e il fluoruro perfluorottanoico (POF, $C_7F_{15}COF$) che, in soluzione acquosa, daranno i prodotti PFOS e PFOA o i rispettivi derivati e sali:

³¹ Alsmeyer et al. 1994



Equazione 3: Sintesi del PFOS.



Equazione 4: Sintesi del PFOA.

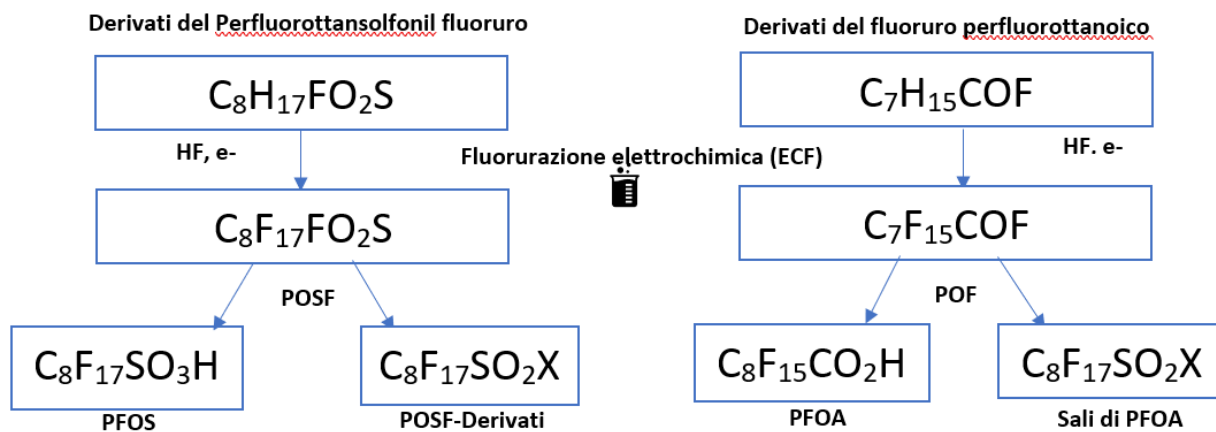


Figura 18: Processo di sintesi per elettrofluorurazione di due principali composti PFAS a catena lunga (PFOS a sinistra, PFOA a destra).

La natura radicalica del processo porta alla rottura e al riarrangiamento della catena di C con conseguente combinazione di isomeri perfluorurati lineari e ramificati.

Il rapporto tra catene lineari e ramificate è di circa 70-80% lineari e la restante parte 20-30% ramificati.³²

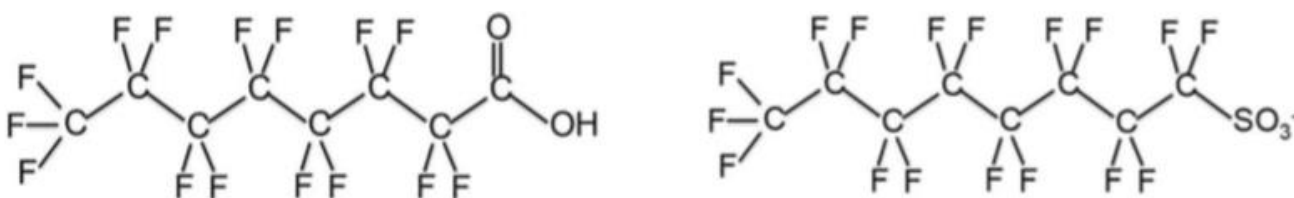


Figura 19: PFOA lineare sulla sinistra e PFOS lineare sulla destra.

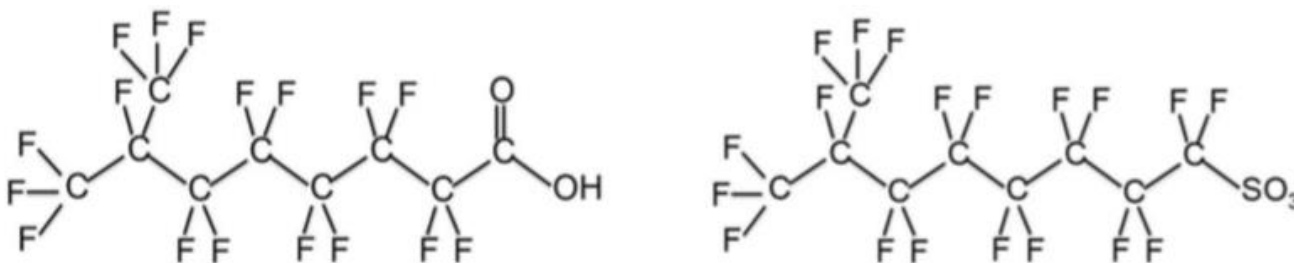
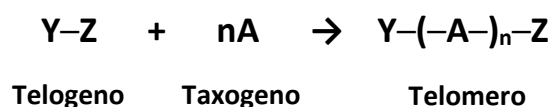


Figura 20: PFOA ramificato sulla sinistra e PFOS ramificato sulla destra.

³² 3M Company 1999; Reagen et al. 2007; Lehmler 2009; Benskin, De Silva, et al. 2010

La telomerizzazione, invece, è l'altro processo di sintesi per la produzione di PFAS che si basa sulla reazione tra un composto detto telogeno e un taxogeno per dare il telomero:



Equazione 5: Reazione di telomerizzazione.

Il composto telogeno di partenza, individuato in un perfluoroetil ioduro, principalmente nel pentafluoroetil ioduro (PFEI, C_2F_5I), viene fatto reagire con il tetrafluoroetilene (TFE, $CF_2=CF_2$) al fine di ottenere una miscela di perfluoroalchil ioduri a maggior lunghezza di catena (PFAI, $F(CF_2)_nI$) che prende il nome di "telomero A".

Successivamente si conduce un secondo step reattivo tra il telomero A e l'etilene ($CH_2=CH_2$) per ottenere un "telomero B", il fluorotelomero ioduro (FTI).

Sia il telomero A che il telomero B rappresentano intermedi coinvolti ulteriormente in successive reazioni per sintetizzare surfattanti e polimeri come, ad esempio, tipico è il caso dei fluorotelomeri alcoli (n:2 FTOH):

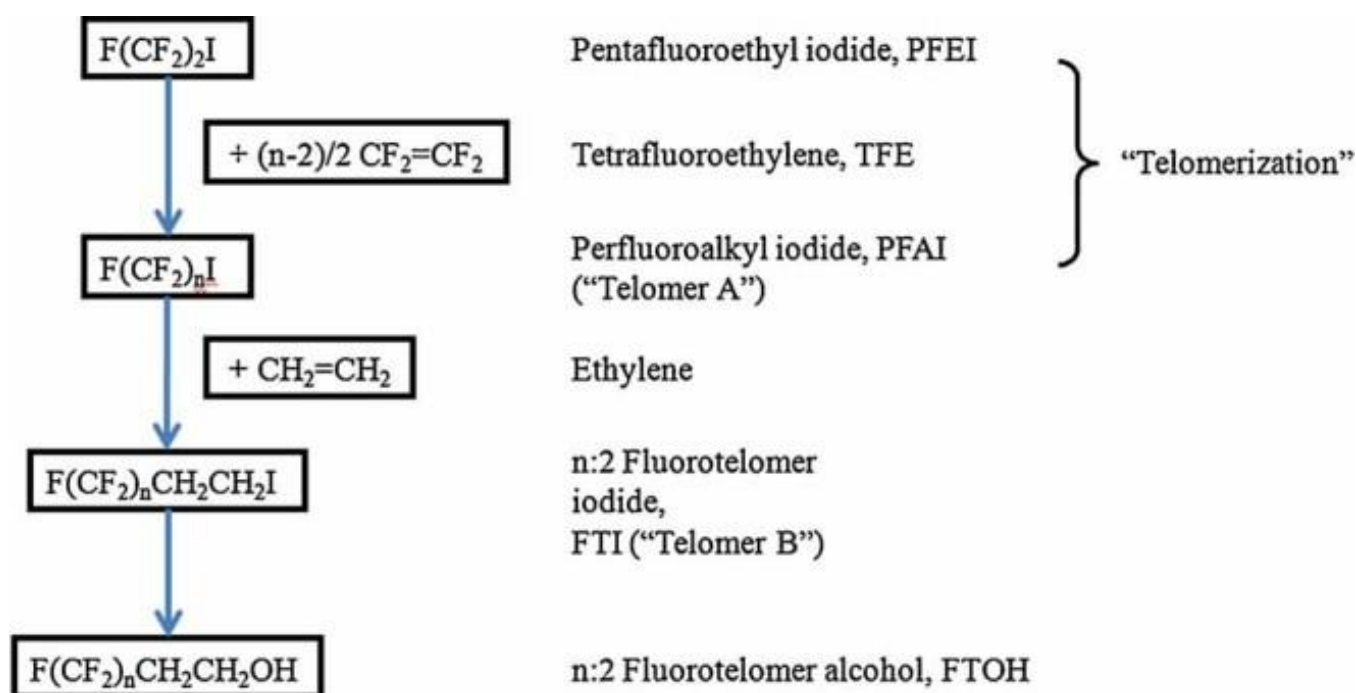


Figura 21: Processo di telomerizzazione per sintetizzare fluorotelomeri alcoli FTOH.

Dove n sta per il numero di atomi di carbonio completamente fluorurati, mentre "2" è indice del numero di atomi di carbonio non legati ad atomi di fluoro e, nello specifico quindi, quelli del gruppo metilene (CH_2) legati cioè agli atomi di idrogeno.

Prendendo, invece, in considerazione un perfluoroalchil ioduro (PFAI) con otto atomi di carbonio come telomero intermedio di partenza ($F(CF_2)_8I$), si può notare, dalla figura sottostante, a quale grande varietà di composti di sintesi si può giungere.

Da esso si ottengono, infatti, acidi carbossilici come PFOA e PFNA, fluorotelomeri ioduri (FTI), alcoli (FTOH), olefine (FTO), fluorotelomeri di acido solfonico (FTSA), fluorotelomeri acrilati (FTAC) e metacrilati (FTMAC), oltre che polimeri acrilati e uretani a catena laterale fluorurata.

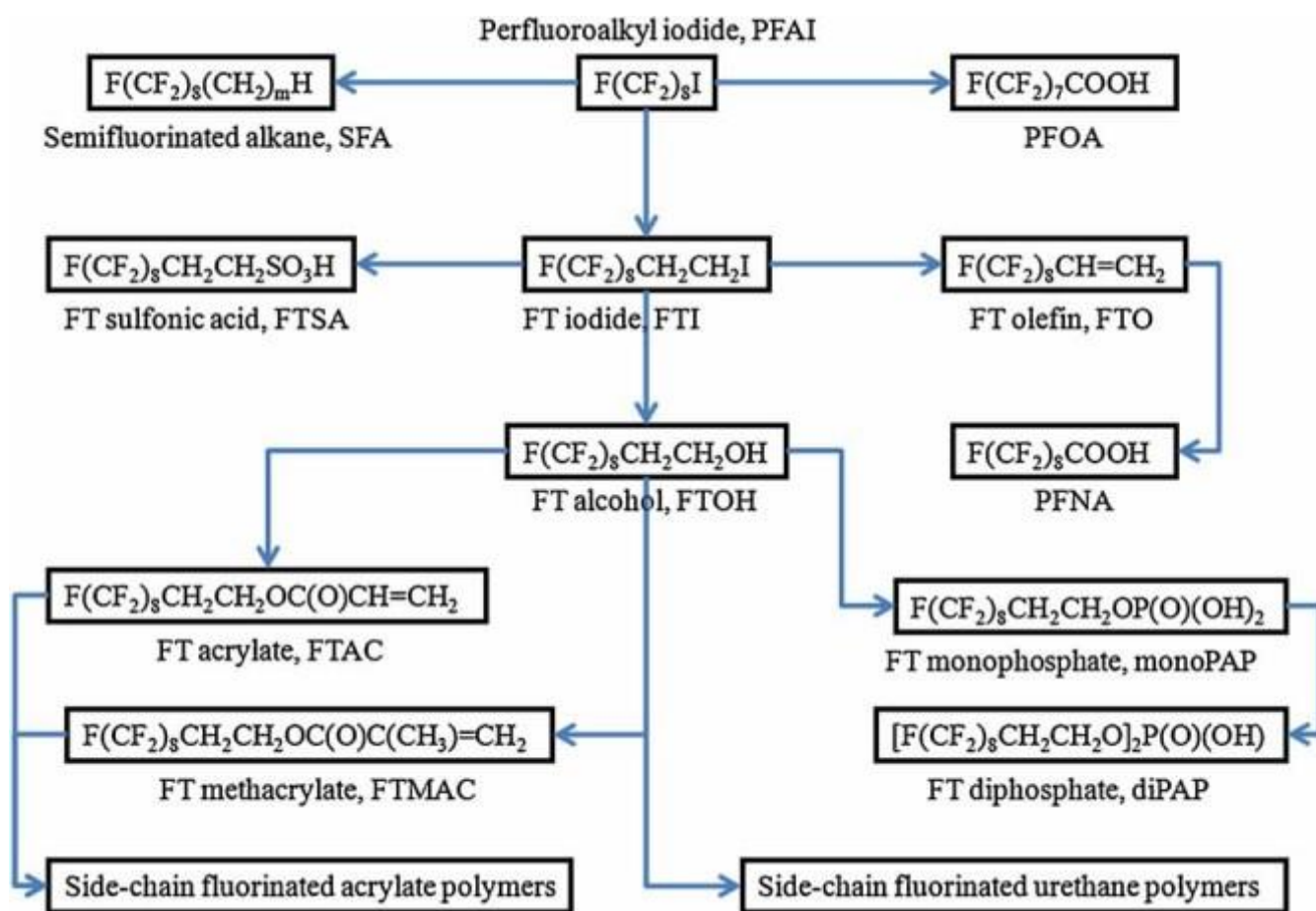


Figura 22: Composti di sintesi possibili da un perfluoroalchil ioduro ad otto atomi di C come il $F(CF_2)_8I$.

L'elettrofluorazione (EFC) e la telomerizzazione rappresentano, dunque, le due modalità attraverso cui si finalizza la sintesi dei composti PFAS.

In base alla tipologia di sostanza in gioco, riferendoci alla classificazione in famiglie di PFAS compiuta all'inizio di questo lavoro³³, la sintesi, in alcuni casi, è vincolata all'utilizzo di una sola delle due metodologie viste finora, in altri, invece, può essere realizzata con entrambe.

³³ Classificazione Buck et al. (2011)

Per le sostanze PFAS **non-polimeriche perfluorate**:

| | Classificazione | Struttura chimica $C_nF_{2n+1}R$, dove R= | Esempio | Usi | Metodologia di sintesi |
|--|---|--|---|---|------------------------|
| PFAAs Acidi perfluoroalch. perfluoroalch. | PFCAs Acidi perfluoroalchilici carbossilici | -COOH | PFOA $C_7F_{15}COOH$ | Surfattante | A |
| | Perfluoroalchilici carbossilati | -COO ⁻ | PFOA $C_7F_{15}COOH^-$ | Surfattante | A |
| | PFSAs Acidi perfl. solfonici | -SO ₃ H | PFOS $C_8F_{17}SO_3H$ | Surfattante | B |
| | | | PFBS $C_4F_9SO_3H$ | " | " |
| | Perfluoroalcani solfonati | -SO ₃ ⁻ | PFOS $C_8F_{17}SO_3^-$ | Surfattante | B |
| | | | PFBS $C_4F_9SO_3^-$ | " | " |
| | PFSIAs | -SO ₂ H | PFOSI $C_8F_{17}SO_2H$ | Intermedio | B |
| | PFPAs Acidi perluoroalchilici fosfonici | -P(=O)(OH) ₂ | C ₈ -PFPA $C_8F_{17}P(=O)(OH)_2$ | Surfattante | C |
| | PFPIAs Acidi perluoroalchilici fosfinici | -P(=O)(OH) | C ₈ / C ₈ - PFPIA $C_8F_{17}P(=O)(OH)$ | Surfattante | C |
| PASFs Perfluoro solfonil fluoruri | | -SO ₂ F | POSF $C_8F_{17}SO_2F$ | Materia prima per surfattanti e rivestimenti per superfici | B |
| | | | PBSF $C_4F_9SO_2F$ | " | " |
| FASAs Perfluoro sulfonamidi | | -SO ₂ NH ₂ | FOSA $C_8F_{17}SO_2NH_2$ | Materia prima per surfattanti e rivestimenti per superfici | B |
| PAFs Perfluoro fluoruri | | -COF | POF $C_7F_{15}COF$ | Materia prima per sintesi di PFOA | B |

| | | | | |
|--------------------------------------|------|---|---|---|
| PFAIs Perfluoro ioduri | -I | PFHxI C ₆ F ₁₃ I | Materia prima per surfattanti e rivestimenti per superfici | C |
| PFALS Perfluoro aldeidi | -CHO | PFNAL C ₈ F ₁₇ CHO | Intermedio | C |

Tabella 20: Classificazione per metodologia di sintesi dei PFAS non-polimerici perfluorurati. A= sostanze originate sia per elettrofluorurazione che per telomerizzazione. B= sostanze originate attraverso ECF. C= sostanze originate per telomerizzazione.

I composti poli-fluorurati, ovvero i composti per cui per almeno uno, ma non tutti, gli atomi di idrogeno legati alla catena carboniosa sono sostituiti da atomi di fluoro (Buck et al., 2011), la classificazione risulta essere la seguente:

| | Classificazione | Struttura chimica C _n F _{2n+1} R, dove R= | Esempio | Usi | Metodologi a di sintesi |
|--|---|--|---|--|----------------------------|
| Perfluoroalcani Sulfonamidi | N-Alkyl perfluoroalkane sulfonamides (MeFASAs, EtFASAs, BuFASAs) | -SO ₂ NH(R') R' = C _m H _{2m+1} (m = 1,2,4) | (MeFOSA) C ₈ F ₁₇ SO ₂ N(CH ₃)H | Materia prima per surfattanti e rivestimenti per superfici | A |
| | | | (EtFBSA) C ₄ F ₉ SO ₂ N(C ₂ H ₅)H | " | |
| | Perfluoroalkane sulfonamidoethan ols (FASEs) and N- alkyl perfluoroalkane sulfonamidoethan ols (MeFASEs, EtFASEs, BuFASEs) | -SO ₂ N(R')CH ₂ CH ₂ OH R' = C _m H _{2m+1} (m = 0,1,2,4) | (FOSE) C ₈ F ₁₇ SO ₂ NHCH ₂ CH ₂ OH | " | A |
| N-Alkyl perfluoroalkane sulfonamidoethyl acrylates and methacrylates | -SO ₂ N(R')CH ₂ CH ₂ O- C(O)CH=CH ₂ | (EtFOSAC) | " | A | |

| | | | | | |
|-----------------------|---|--|---|--|---|
| | | $R' = C_mH_{2m+1}$ ($m = 1,2,4$) | $C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)CH_2CH_2OC(O)CH=CH_2$ | | |
| | Perfluoroalkane sulfonamidoacetic acids (FASAAs) and <i>N</i> -alkyl perfluoroalkane sulfonamidoacetic acids (MeFASAAs, EtFASAAs, BuFASAAs) | $-SO_2N(R')CH_2COOH$ $R' = C_mH_{2m+1}$ ($m = 0,1,2,4$) | (EtFOSAA) $C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)CH_2CO_2H$ | Intermedio | A |
| Fluorotelomeri | Semifluorinated <i>n</i> -alkanes (SFAs) and alkenes (SFAenes) | $-(CH_2)_mH$ and $-CH=CH(CH_2)_{m-2}H$ ($m = 2-16$) | Perfluorohexylhexadecane $F(CF_2)_6(CH_2)_{16}H$ | Cera per sci E applicaz. Mediche | B |
| | n:2 Fluorotelomer iodides (n:2 FTIs) (Telomer B) | $-CH_2CH_2I$ | (8:2 FTI) $C_8F_{17}CH_2CH_2I$ | Materia prima per surfattanti e rivestimenti per superfici | B |
| | n:2 Fluorotelomer olefins (n:2 FTOs) | $-CH=CH_2$ | (6:2 FTO) $C_6F_{13}CH=CH_2$ | " | B |
| | n:2 Fluorotelomer alcohols (n:2 FTOHs) | $-CH_2CH_2OH$ | (10:2 FTOH) $C_{10}F_{21}CH_2CH_2OH$ | " | B |
| | n:2 Unsaturated fluorotelomer alcohols (n:2 FTUOHs) | $-CF=CHCH_2OH$ | (8:2 FTUOH), $C_7F_{15}CF=CHCH_2OH$ | Intermedio | B |
| | n:2 Fluorotelomer acrylates (n:2 FTACs) and methacrylates (n:2 FTMACs) | $-CH_2CH_2OC(O)CH=C$ H_2 and $CH_2CH_2OC(O)C(CH_3)=CH_2$ | (8:2 FTAC) $C_8F_{17}CH_2CH_2OC(O)CH=CH_2$ | Materia prima per FT-polimeri | B |
| | n:2 Polyfluoroalkyl phosphoric acid esters, polyfluoroalkyl phosphates, fluorotelomer phosphates (PAPs) | $(-CH_2CH_2O)_xP(=O)(OH)_{3-x}$ where $x = 1$ or 2 | (8:2 monoPAP) $C_8F_{17}CH_2CH_2OP(=O)(OH)_2$ | Surfattante | B |

| | | | | |
|--|--|--|-------------------------------------|---|
| n:2 Fluorotelomer aldehydes (n:2 FTALs) and unsaturated aldehydes (n:2 FTUALs) | -CH ₂ CHO and -CF=CHCHO | (8:2 FTAL) C ₈ F ₁₇ CH ₂ CHO | Intermedio | B |
| n:2 Fluorotelomer carboxylic acids (n:2 FTCAs) and unsaturated carboxylic acids (n:2 FTUCAs) | -CH ₂ COOH and -CF=CHCOOH | (8:2 FTCA) C ₈ F ₁₇ CH ₂ COOH | " | B |
| n:3 Saturated acids (n:3 Acids) and n:3 Unsaturated acids (n:3 UAcids) | -CH ₂ CH ₂ COOH and -CH=CHCOOH | (7:3 Acid) C ₇ F ₁₅ CH ₂ CH ₂ COOH (7:3 UAcid) C ₇ F ₁₅ CH=CHCOOH | " | B |
| n:2 Fluorotelomer sulfonic acids (n:2 FTSA) | -CH ₂ CH ₂ SO ₃ H | (8:2 FTSA), C ₈ F ₁₇ CH ₂ CH ₂ SO ₃ H | Surfattante | B |
| Polyfluoroalkyl ether carboxylic acids | -O(C _m F _{2m})OCHF(C _p F _{2p})COOH | 4,8-Dioxa-3H-perfluorononanoate, CF ₃ OCF ₂ CF ₂ CF ₂ OCHF ₂ CF ₂ COOH | Additivo lavorazione fluoropolimeri | B |

Tabella 9: Classificazione per metodologia di sintesi dei PFAS non-polimerici poli-fluorurati. A= sostanze originate attraverso ECF. B= sostanze originate per telomerizzazione.

Entrambe le metodologie di sintesi comunque, sia l'elettrofluorurazione (EFC) che la telomerizzazione, danno luogo a miscele complesse contenenti sostanze previste, residui di materie prime non reagite e/o sottoprodotti che, in alcuni casi, possono essere purificati mediante ulteriore trattamento.

Inoltre, i PFAS polifluorurati, possono degradarsi durante il loro ciclo di vita sia all'interno del prodotto che li contiene che nell'ambiente per formare vari intermedi di degradazione e PFAA stabili.

Pertanto, i PFAS presenti sul mercato globale e nell'ambiente sono costituiti da sostanze prodotte intenzionalmente e da sostanze generate involontariamente (ad esempio residui non reagiti, sottoprodotti e intermedi di degradazione).

7.2. Analisi di PFAS nelle acque: le problematiche dei PFAS “legati”

Un esempio tipico è quello rappresentato dagli impianti di depurazione delle acque in cui si registra una concentrazione di PFAS liberi in uscita superiore a quella in ingresso.

Questo paradosso è dovuto al fatto che il carico totale³⁴ delle sostanze perfluoroalchiliche presente nelle acque è dato dalla somma di PFAS liberi e PFAS legati, i quali sono costituiti da tutte quelle sostanze legate ai polimeri per il trattamento delle superfici o nei tensioattivi.

Durante un trattamento biologico, infatti, i batteri sono in grado non di degradare i PFAS ma la molecola (polimero) in cui sono contenuti. Il polimero però, non è formato solamente dalla componente PFAS, ma anche da un estensore di catena e da un connettore.



Figura 23: Struttura di un polimero funzionale.

Purtroppo, i metodi analitici tradizionali di EPA³⁵, ASTM³⁶ e ISO³⁷ sono in grado di rilevare solamente la frazione libera sottostimando, di fatto, il quantitativo del carico totale. Per questo è stato sviluppato una metodologia di “sblocco” dei PFAS (CNR-IRSA 4060), il quale prevede un trattamento ossidativo a 120°C in condizioni tamponate che rende più efficace la determinazione analitica.

Tuttavia, questa metodologia non è applicabile a qualsiasi tipologia di sostanza simultaneamente.

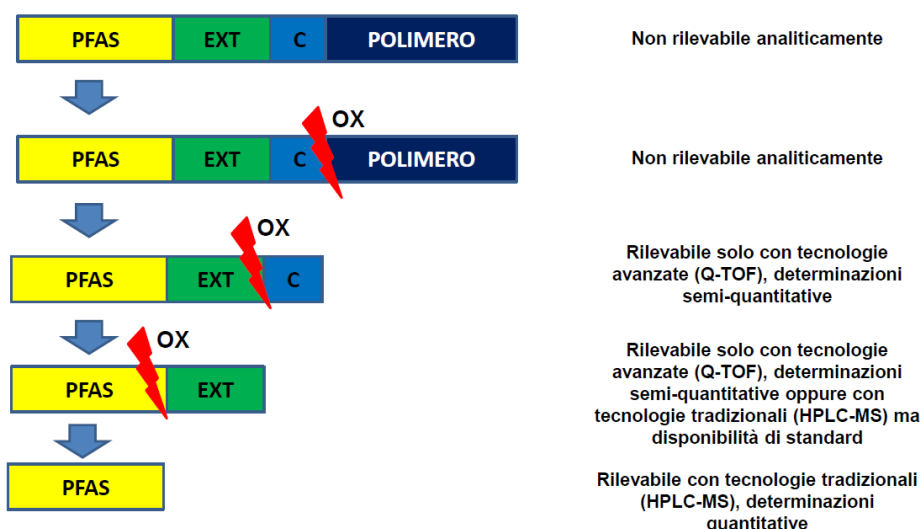


Figura 24: Meccanismo di “sblocco” dei PFAS mediante trattamento ossidativo. In base alla posizione in cui viene degradata la molecola, la componente PFAS potrà essere rilevata analiticamente o meno. Q-TOF: spettrometro di massa a tempo di volo e HPLC-MS: spettrometro di massa tandem.

³⁴ Carico totale PFAS = PFAS liberi + PFAS legati

³⁵ Environment Protection Agency, l’agenzia per la protezione ambientale statunitense.

³⁶ American Society for Testing and Materials International, organismo di normazione statunitense.

³⁷ International Organization for Standardization, organizzazione internazionale per la standardizzazione delle norme tecniche.

Infatti, a supporto di quanto detto, si riportano le analisi sulla presenza di PFAS nelle acque venete, presentate dal Prof. Lino Conte Dr. E. Agusson nell'ambito del workshop CIRCE2020³⁸ svolte su tre differenti matrici quali:

- Acque potabili
- Acque in uscita da impianto di trattamento
- Percolato di discarica

In ordine crescente di valori di concentrazione riscontrati troviamo le **acque potabili**:

| PFAS | | Tal quale ng/l | Ossidato ng/l |
|------|-----------------|-------------------|------------------|
| 1 | PFBA | 100 | 209 |
| 2 | PFPeA | 55 | 72 |
| 3 | PFBS | 105 | 122 |
| 4 | PFHxA | 58 | 70 |
| 5 | PFHpA | 20 | 37 |
| 6 | PFHxS | 14 | 15 |
| 7 | PFOA | 315 | 291 |
| 8 | PFNA | <10 | <10 |
| 9 | PFDeA | <10 | <10 |
| 10 | PFOS | 38 | 20 |
| 11 | PFUnA | <10 | <10 |
| 12 | PFDoA | <10 | <10 |
| 13 | Sommatoria PFAS | 703 | 836 |

Tabella 21: PFAS legati e PFAS liberi nelle acque potabili.

Le **acque in uscita da impianto di trattamento** presentano, invece, la seguente situazione:

| PFAS | | Tal quale ng/l | Ossidato ng/l |
|------|-----------------|-------------------|------------------|
| 1 | PFBA | 52 | 150 |
| 2 | PFPeA | 17 | 81 |
| 3 | PFBS | 109 | 236 |
| 4 | PFHxA | 43 | 489 |
| 5 | PFHpA | 17 | 77 |
| 6 | PFHxS | 15 | 14 |
| 7 | PFOA | 139 | 163 |
| 8 | PFNA | <10 | <10 |
| 9 | PFDeA | <10 | <10 |
| 10 | PFOS | 9 | 10 |
| 11 | PFUnA | <10 | <10 |
| 12 | PFDoA | <10 | <10 |
| 13 | Sommatoria PFAS | 401 | 1220 |

Tabella 22: PFAS legati e PFAS liberi nelle acque in uscita da impianto di trattamento.

³⁸ **CIR**cular economy concept in the Central Europe local productive districts. Si tratta di una strategia dell'UE per incentivare l'economia circolare.

Per poi concludere con le concentrazioni, ben più elevate, rilevate nei **percolati di discarica**:

| PFAS | | Tal quale ng/l | Ossidato ng/l |
|------|-----------------|-------------------|------------------|
| 1 | PFBA | 2510 | 6550 |
| 2 | PFPeA | 4660 | 14500 |
| 3 | PFBS | <2500 | 4900 |
| 4 | PFHxA | 3050 | 7500 |
| 5 | PFHpA | 3250 | 8250 |
| 6 | PFHxS | <1000 | 1950 |
| 7 | PFOA | 5810 | 9920 |
| 8 | PFNA | 3310 | 7350 |
| 9 | PFDeA | 35100 | 65230 |
| 10 | PFOS | <1000 | 1840 |
| 11 | PFUnA | 6280 | 12500 |
| 12 | PFDoA | <1000 | 2100 |
| 13 | Sommatoria PFAS | 63970 | 142590 |

Tabella 23: PFAS legati e PFAS liberi nei percolati di discarica.

Si può immediatamente notare la differenza che si ha tra il valore di concentrazione di PFAS “tal quale” ovvero senza il trattamento ossidativo, rilevato cioè solo tramite le tradizionali tecnologie di spettrometria di massa.

Il valore “ossidato” invece, tiene conto anche di quella quota parte di PFAS che non è possibile rilevare con le tecnologie tradizionali e che va ad incrementare il valore “tal quale”.

Se per le acque potabili lo scarto tra PFAS liberi e legati è abbastanza irrisorio, nelle altre due matrici la forbice si allarga sensibilmente soprattutto nel caso dei percolati.

Questa differenza è spiegata dal fatto che i percolati di discarica rappresentano, infatti, la “sorgente” principale di PFAS poiché nel corso del tempo hanno accumulato tanti materiali composti da queste sostanze.

Dalla “sorgente” appena descritta, passando per il terreno, si giunge alla falda e infine agli impianti di trattamento.

Questo lungo percorso comporta una notevole diluizione e, di conseguenza, un calo dei valori di concentrazione (di due ordini di grandezza).

Infatti, se si registrassero i valori rilevati per i percolati negli impianti di depurazione vorrebbe dire che la sorgente primaria avrebbe delle concentrazioni di PFAS, ancora più preoccupanti, nell’ordine di milioni di ng/L.

8. Contaminazione da Pfas: la situazione in Veneto

Nel novembre 2019 ha avuto inizio la prima udienza, presso il tribunale di Vicenza, del processo per inquinamento ambientale più grande mai avuto in Italia, insieme al disastro ambientale di Seveso, occorso nel 1976, a causa di una fuoriuscita in atmosfera di nubi tossiche di diossine.

Si tratta della contaminazione delle acque superficiali e della falda acquifera, venuta alla luce nel 2013, nella zona circostante al terreno in cui operava lo stabilimento dell'azienda chimica Miteni, produttrice di numerose sostanze perfluoroalchiliche (PFAS).

Nel 1965, infatti, nel comune di Trissino, in provincia di Vicenza, venne costruito un polo chimico dell'azienda tessile RiMar (Ricerche Marzotto) e, da quel momento ad oggi, si sono succedute nel tempo diverse multinazionali nella gestione dello stabilimento.



Figura 25: Stabilimento Miteni a Trissino (VI).

Nato con lo scopo di sviluppare sostanze chimiche innovative aventi caratteristiche per applicazioni idrorepellenti e antimacchia principalmente per il comparto tessile, per via del contesto economico in cui è inserito, ovvero il distretto conciario vicentino,³⁹ queste sostanze di sintesi corrispondevano per la maggior parte a composti perfluoroalchilici (PFAS) a catena lunga.

³⁹ Conta 455 imprese che producono pelli e cuoio da sottoprodotti dell'industria alimentare

In seguito, grazie alla versatilità delle proprietà di tali prodotti, il loro mercato venne ampliato anche al comparto farmaceutico e agroalimentare con un incremento massiccio della produzione.

Per via delle ingenti quantità di acqua richieste dal processo, utili per il raffreddamento dei macchinari e la lavorazione dei prodotti, lo stabilimento venne collocato nei pressi del torrente Agno. Bisogna registrare che, già dai primi anni '70, la falda freatica della valle dell'Agno (comuni di Trissino, Montecchio maggiore e Arzignano) è stata soggetta a numerosi episodi di inquinamento, derivanti dall'elevata presenza di attività produttive in quell'area, con diffusione di alcune sostanze tra cui trifluorobenzeni (BTF) e derivati azotati.

Sempre in quegli anni, la produzione di PFAS dello stabilimento di Trissino (principalmente dell'acido perfluorottanoico (PFOA)) ammontava a circa 250 tonnellate all'anno, ma non vi era ancora alcuna indicazione circa il loro smaltimento dei residui delle acque di processo.

Dagli scarichi dello stabilimento in questione, quindi, le sostanze perfluoroalchiliche sono state capaci di contaminare, dato il loro carattere fortemente bioaccumulabile, la falda acquifera (seconda per estensione a livello europeo) che rappresenta la fonte di approvvigionamento della distribuzione di acqua potabile, per irrigare i campi e per abbeverare gli animali negli allevamenti.

Le prime avvisaglie a riguardo della pericolosità di queste sostanze si ebbero solo nel 2006, quando, in seguito ad un primo studio americano⁴⁰ che ricercava i possibili effetti tossici sulla salute umana dall'esposizione da PFOA, la Miteni aveva iniziato uno screening ematologico sui propri dipendenti, per cercare i valori di Pfoa e Pfos nel sangue.

Più recentemente, nel 2013, a seguito della comunicazione da parte del Ministero dell'Ambiente e della tutela del Territorio e del Mare (MATTM), che segnalava l'anomala presenza di sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) in diversi corpi idrici superficiali e nei punti di erogazione pubblici delle acque della provincia di Vicenza e comuni limitrofi, il dipartimento ARPAV⁴¹ di Vicenza, tramite il protocollo n° 60628 del 04/06/2013, in collaborazione con le altre strutture dell'Agenzia regionale, iniziava le prime indagini funzionali alla delimitazione dell'inquinamento e all'individuazione delle fonti di immissione.

Allo stesso tempo, presso lo stabilimento di Trissino, veniva predisposta una barriera idraulica consistente in 3 pozzi barriera, al fine di trattenere e confinare gli sversamenti del materiale di lavorazione.

⁴⁰ "Draft risk assessment of the potential human health effects associated with exposure to perfluorooctanoic acid and its salts" (U.S. Environmental Protection Agency (EPA), 2005)

⁴¹ Agenzia Regionale Protezione Ambientale Veneto

Nel momento in cui viene recepita la comunicazione dal ministero però, le sostanze perfluoroalchiliche non disponevano di alcun tipo di normazione pur essendo in commercio da almeno 50 anni.

Ciò ha comportato la mancanza di standard analitici e capacità strumentale per la rilevazione delle stesse e l'assenza di valori di concentrazione soglia di riferimento su cui basare l'analisi.

Per quanto concerne le metodiche analitiche da attuare, si disponeva solamente di uno studio di qualche mese prima da parte di IRSA-CNR⁴² (marzo 2013) legato al rischio da presenza di PFAS nelle acque potabili e nei corpi ricettori di aree industriali della provincia di Vicenza, mediante il quale ARPAV ha dato inizio alle indagini ambientali.

8.1. Le acque sotterranee

Le sostanze PFAS, prese in analisi da ARPAV per determinare lo stato della contaminazione delle acque sotterranee, risultavano essere le seguenti, di cui le prime 12 fin da subito, ovvero a seguito della segnalazione di contaminazione da parte del Ministero dell'Ambiente (2013). Le successive 6 invece sono state aggiunte nel corso del 2018.

| Num. | Denominazione | Sigla del rapporto di prova | CAS NR |
|------|-----------------------------|--|--------------|
| 1 | Acido Perfluoro Butanoico | PFBA (PerfluoroButyric Acid) | 375-22-4 |
| 2 | Acido Perfluoro Pentanoico | PFPeA (PerfluoroPentanoic Acid) | 2706-90-3 |
| 3 | Perfluoro Butan Solfonato | PFBS (PerfluoroButane Sulfonate) | 375-73-5 |
| 4 | Acido Perfluoro Esanoico | PFH _x A (PerfluoroHexanoic Acid) | 307-24-4 |
| 5 | Acido Perfluoro Eptanoico | PFHpA (PerfluoroHeptanoic Acid) | 375-85-9 |
| 6 | Perfluoro Esan Solfonato | PFH _x S (PerfluoroHexane Sulfonate) | 355-46-4 |
| 7 | Acido Perfluoro Ottanoico | PFOA (PerfluoroOctanoic Acid) | 335-67-1 |
| 8 | Acido Perfluoro Nonanoico | PFNA (PerfluoroNonanoic Acid) | 375-91-1 |
| 9 | Acido Perfluoro Decanoico | PFDeA (PerfluoroDecanoic Acid) | 335-76-2 |
| 10 | Perfluoro Ottan Solfonato | PFOS (PerfluoroOctane Sulfonat) | 1763-23-1 |
| 11 | Acido Perfluoro Undecanoico | PFUnA (PerfluoroUndecanoic Acid) | 2058-94-8 |
| 12 | Acido Perfluoro Dodecanoico | PFDoA (PerfluoroDodecanoic Acid) | 307-55-1 |
| | | | |
| 13 | Perfluoro Eptan Solfonato | PFHpS (Perfluoro Heptane Sulfonate) | 21934-50-9 |
| 14 | GenX (den. commerciale) | HFPO-DA (Perfluoro 2-Propoxy-Propanoic Acid) | 13252-13-6 |
| 15 | | 4:2-FTS (4:2-FluoroTelomerSulfonate) | 757124-72-4 |
| 16 | | 6:2-FTS (6:2-FluoroTelomerSulfonate) | 27619-97-2 |
| 17 | | 8:2-FTS (8:2-FluoroTelomerSulfonate) | 39108-34-4 |
| 18 | | cC ₆ O ₄ | 1190931-27-1 |

Tabella 24: Pfas oggetto della analisi condotta da ARPAV

⁴² Istituto di ricerca sulle acque del Consiglio Nazionale delle Ricerche

Principalmente vi erano due obiettivi da perseguire:

- Definire con certezza dove sia stata l'origine della contaminazione in modo tale da attivare tutte le conseguenti procedure di messa in sicurezza e bonifica
- Quantificare l'entità della contaminazione e delimitarne i confini

Presa in considerazione la vastità del territorio interessato, i complessi rapporti tra acque superficiali e sotterranee e le molteplici fonti acquedottistiche presenti, l'indagine di ARPAV si è svolta a ritroso, partendo cioè dalle reti di distribuzione e dagli acquedotti e, da quelli, i corpi idrici superficiali e sotterranei interessati, fino all'area sorgente.

I primi risultati di questa analisi complessa mettevano in risalto una zona a nord-ovest di Vicenza, nella media valle dell'Agno, ma, un successivo affinamento dei controlli ha permesso di individuare la possibile origine (leakage) della contaminazione, in corrispondenza della Miteni S.p.A.

Dall'area sorgente, i PFAS si sono diffusi nell'ambiente tramite gli scarichi industriali (in fognatura), il Poscola (torrente che scorre accanto lo stabilimento) e il sottosuolo (la falda acquifera), rendendo dunque necessaria sin da subito (luglio 2013, con tre pozzi barriera iniziali) la procedura di messa in sicurezza del sito contaminato, come previsto dal d.lgs. 152/2006 (Testo unico ambientale).



Figura 26: Area della zona individuata come origine dell'inquinamento da sostanze perfluoroalchiliche, nella media valle dell'Agno (comune di Trissino (VI)). In azzurro sono tracciati i due torrenti che delimitano la valle, l'Agno (a ovest) e il Poscola (a est). In rosso, invece, è delimitata l'area dello stabilimento produttivo della Miteni S.p.A. Fonte: ARPAV.

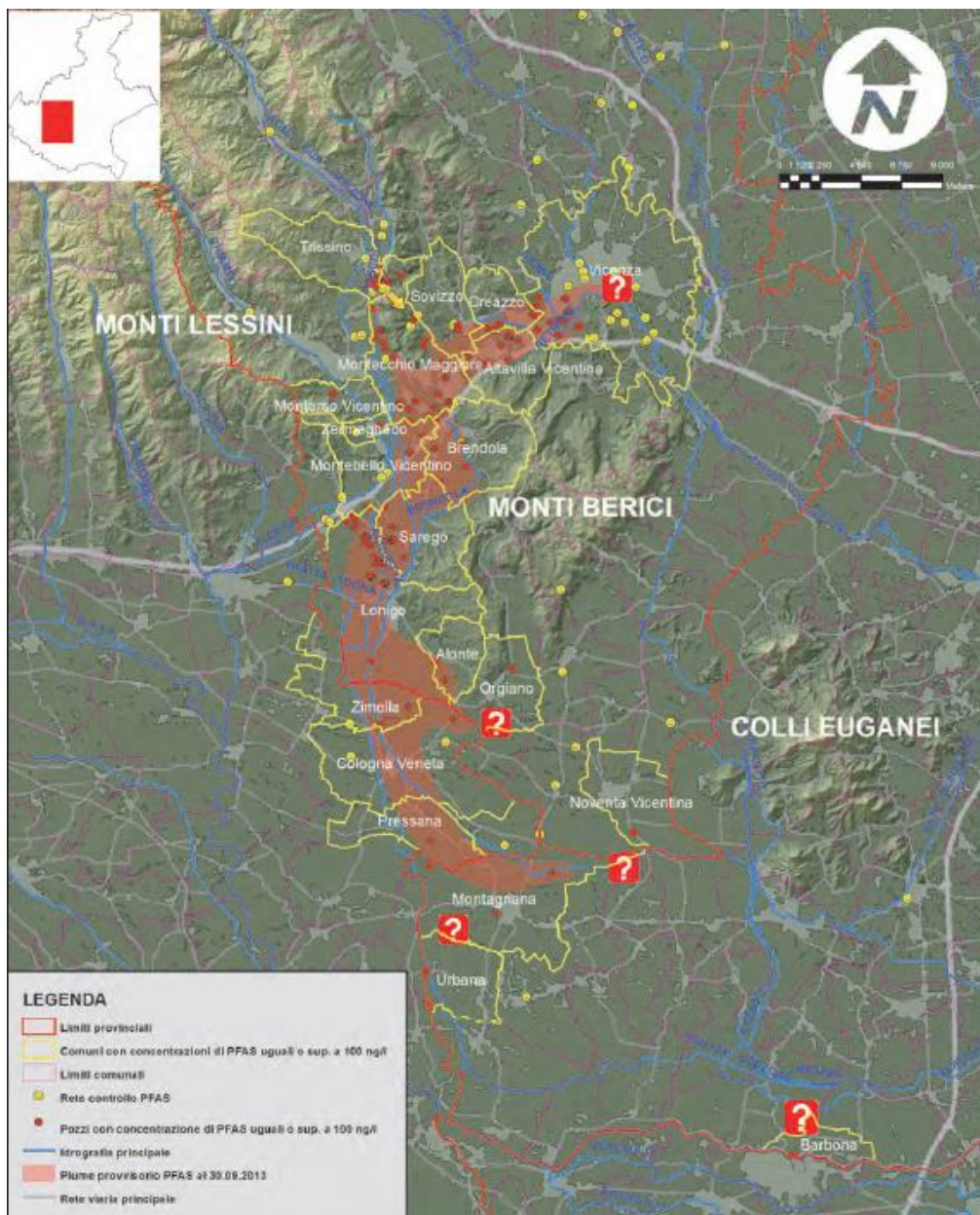


Figura 27: Prima delimitazione del plume di inquinante al 30.09.2013. I punti interrogativi segnalano aree in cui non era possibile, a quella data, una delimitazione omogenea dell'area inquinata. Fonte: ARPAV.

Parallelamente alla procedura di messa in sicurezza, ARPAV e la Regione Veneto hanno coinvolto l'Istituto Superiore di Sanità (ISS) per ottenere l'emissione di un parere sulle Concentrazioni Soglia di Contaminazione (CSC) per i suoli e le acque sotterranee⁴³ sui quali basare le attività di analisi derivanti dall'emungimento delle acque di falda.

In quegli anni, i PFAS maggiormente sotto osservazione erano quelli a catena lunga, in particolare PFOA e PFOS, per i quali sono stati individuati **limiti specifici per le acque sotterranee**:

⁴³ ISS Prot 23/06/2015-0018668, prot. ARPAV N. 74359 del 27/07/2015) (ARPAV 2015).

| PFOS | PFOA | altri PFAS |
|-----------------|----------------|----------------|
| ≤ 0,03 µg/litro | ≤ 0,5 µg/litro | ≤ 0,5 µg/litro |

Tabella 25: Limiti di concentrazione di PFAS per acque sotterranee

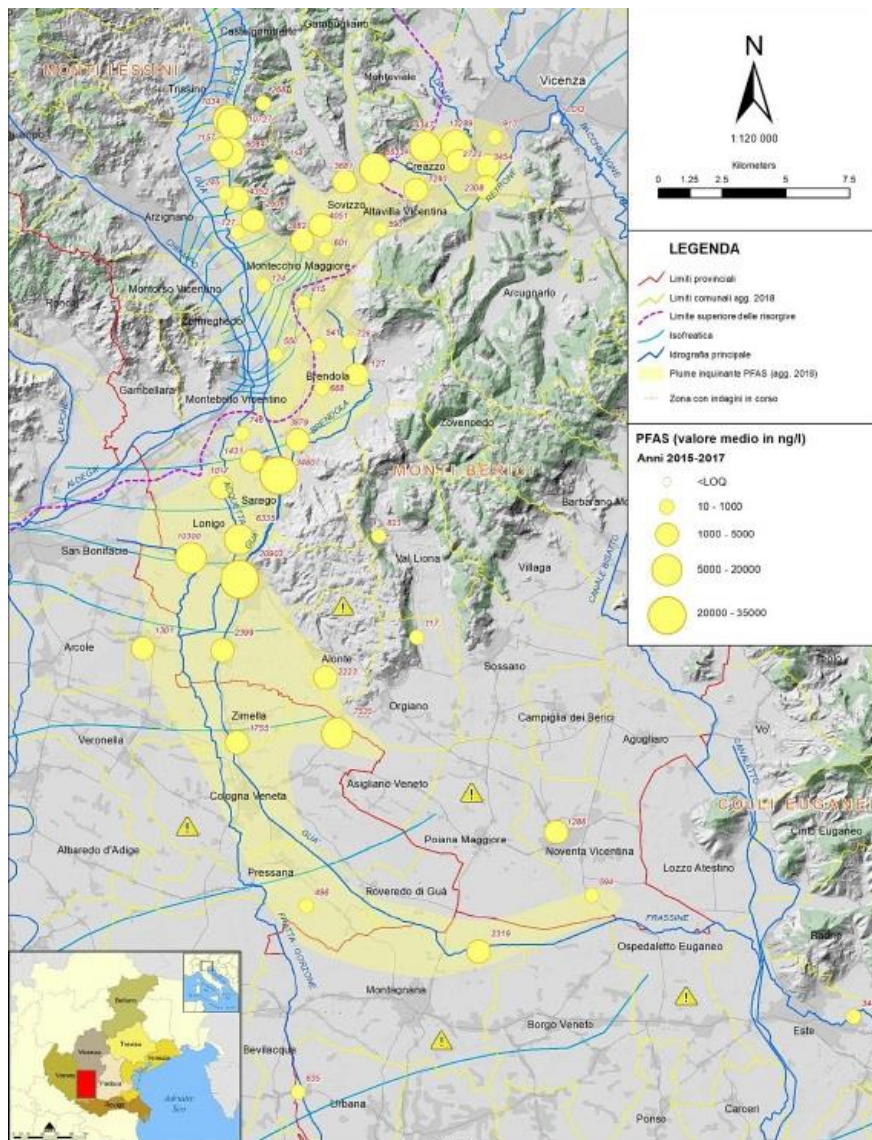


Figura 28: Livelli medi di concentrazione di PFAS nelle acque sotterranee (2015-2017). Fonte: ARPAV.

Il plume inquinante, rappresentato con l'area in giallo, è ricostruito su un valore soglia di concentrazione di 500 ng/l di PFAS totali.

I massimi valori di concentrazione di PFAS rilevati si individuano in tre zone distinte:

- in prossimità della sorgente di contaminazione (Trissino)
- in corrispondenza del fronte est della contaminazione (comuni di Creazzo e Vicenza)
- nei territori dei comuni di Sarego e Lonigo verso sud.

L'entità generale dell'inquinamento rilevato varia, in termini assoluti, tra valori nulli registrati fuori dal plume e il valore massimo assoluto di 48.047 ng/l registrato dalla stazione N. 52 in comune di Sarego nel corso della campagna di luglio 2017.

La specie PFAS inquinante più importante per entità e diffusione rilevata nelle acque sotterranee è il PFOA potendo assumere, per questo, una funzione di tracciante dell'inquinamento, mentre altri PFAS rilevanti nella contaminazione che presentano un grande attitudine a diffondersi nell'ambiente sotterraneo sono il PFBA, il PFBS, il PFHxA e il PFPeA.

8.2. La procedura di messa in sicurezza

La procedura di messa in sicurezza, consistente nell'emungimento e trattamento delle acque di falda, ha comportato l'implementazione dei pozzi barriera dai tre posti inizialmente nel luglio 2013 ai 77 pozzi/piezometri del 2018 di cui:

- 38 dedicati alla messa in sicurezza
- 3 utilizzati per il monitoraggio dei livelli freaticometrici
- 36 per il monitoraggio chimico.

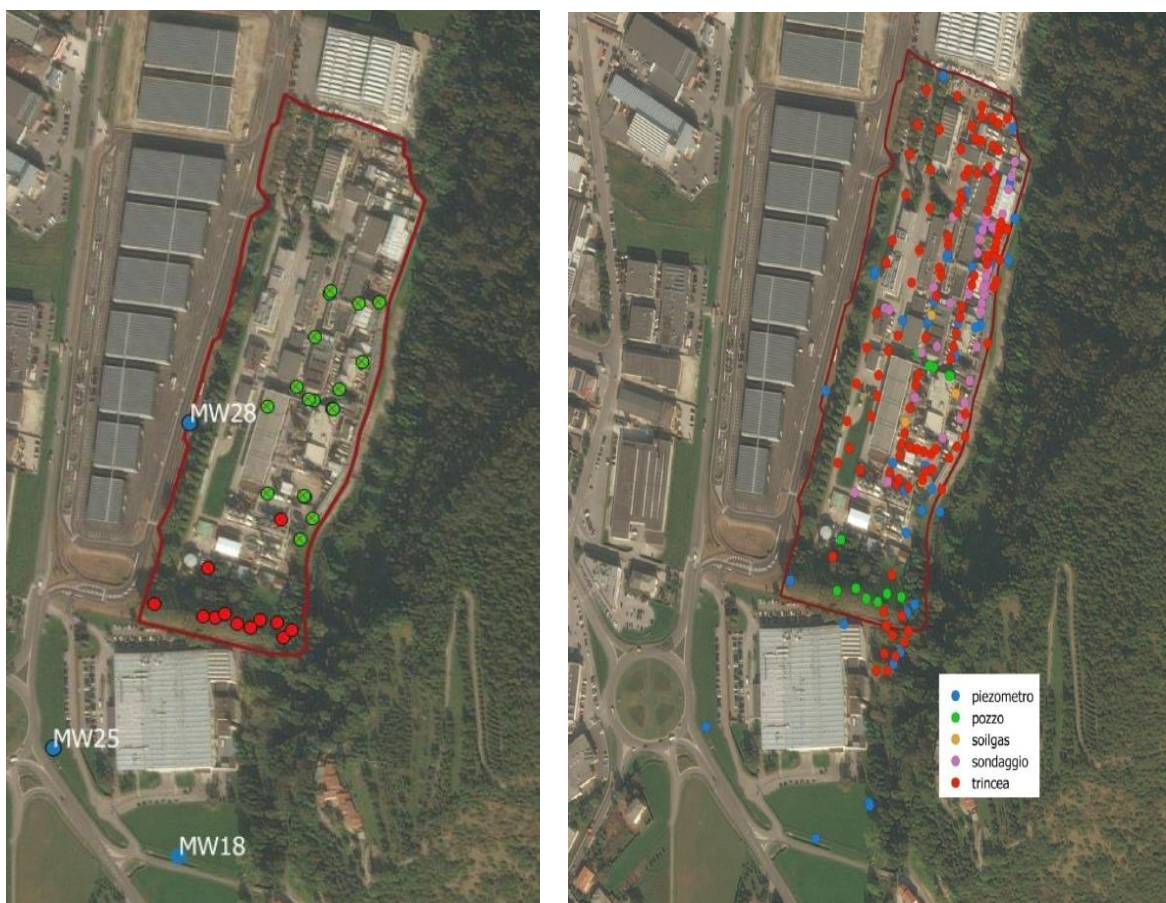


Figura 29: Messa in sicurezza dello stabilimento produttivo Miteni di Trissino (VI). Progressiva implementazione (2013-2018) di pozzi/piezometri. Fonte: ARPAV.

La progressiva implementazione si deve agli esiti delle indagini eseguite nel sito e ai risultati dei piezometri di monitoraggio (POC o punti di conformità) realizzati all'esterno del sito o in prossimità del confine dello stesso (in blu):

- MW18, posto all'esterno del sito, a sud, di cui si dispone di una serie biennale di dati;
- MW25 completato ad aprile 2016, esterno e posizionato a sud-ovest;
- MW28 completato a ottobre 2016, posto all'esterno del sito, a circa 20 metri dallo stabilimento lungo il margine ovest

In totale, fino a ottobre 2018, come da documentazione fornita dalla Ditta Miteni, dalle due barriere presenti, sono stati estratti 37 kg di PFOA, 10 kg di PFOS e 28 kg di altri PFAS per un totale di circa 75 kg. Inoltre, è stato estratto dalle acque sotterranee un grosso quantitativo (circa 500 kg) di derivati dei benzotrifluoruri e 41 kg di solventi clorurati, per un totale di circa 4'300'000 m³ di acqua emunta e trattata. Le acque emunte dalla barriera vengono trattate con un sistema di filtri a carbone e poi scaricate in acque superficiali.

Di seguito vengono riportati i valori di PFOA e la somma di altri PFAS, accomunati dal medesimo valore di CSC, rilevati al piezometro di monitoraggio MW 18:

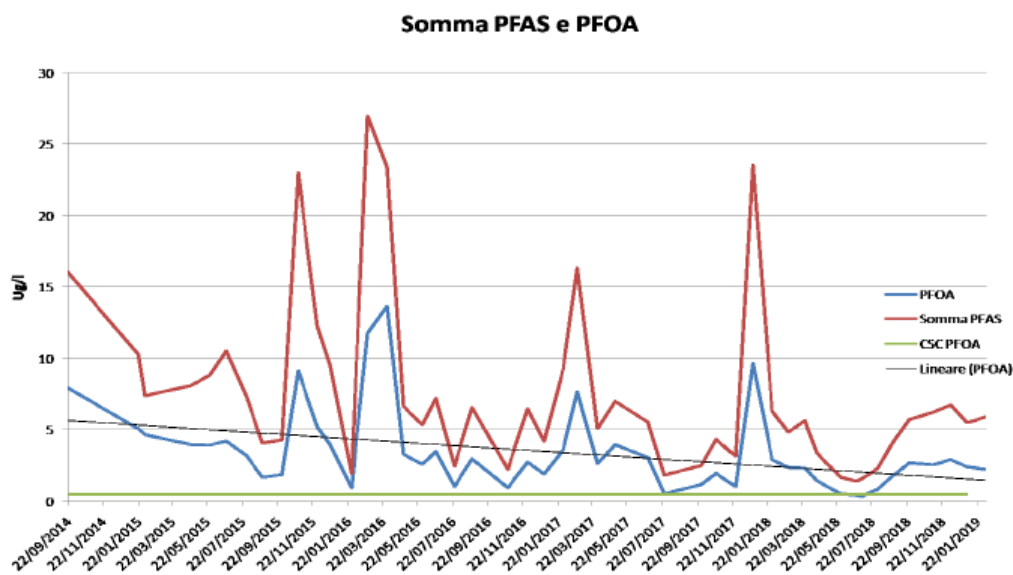


Figura 30: Valori di concentrazione di somma di PFAS e PFOA al punto di conformità MW18 (Set'14-Gen'19). Fonte:ARPAV.

Si può mettere in evidenza come nel mese di giugno 2018 era stata raggiunta, per la prima volta, la CSC per il PFOA così come definita dal parere ISS ($\leq 0,5 \mu\text{g}/\text{litro}$), tuttavia da metà luglio i valori hanno ripreso una tendenza negativa ritornando al di sopra della CSC pur non raggiungendo i picchi registrati negli anni precedenti.

La somma degli altri PFAS (in rosso) rimane, invece, sempre al di sopra del valor limite.

Per quanto concerne invece l'acido perfluorottansolfonico (PFOS) la situazione rilevata, durante lo stesso periodo in analisi (Settembre '14- Gennaio '19), è la seguente:

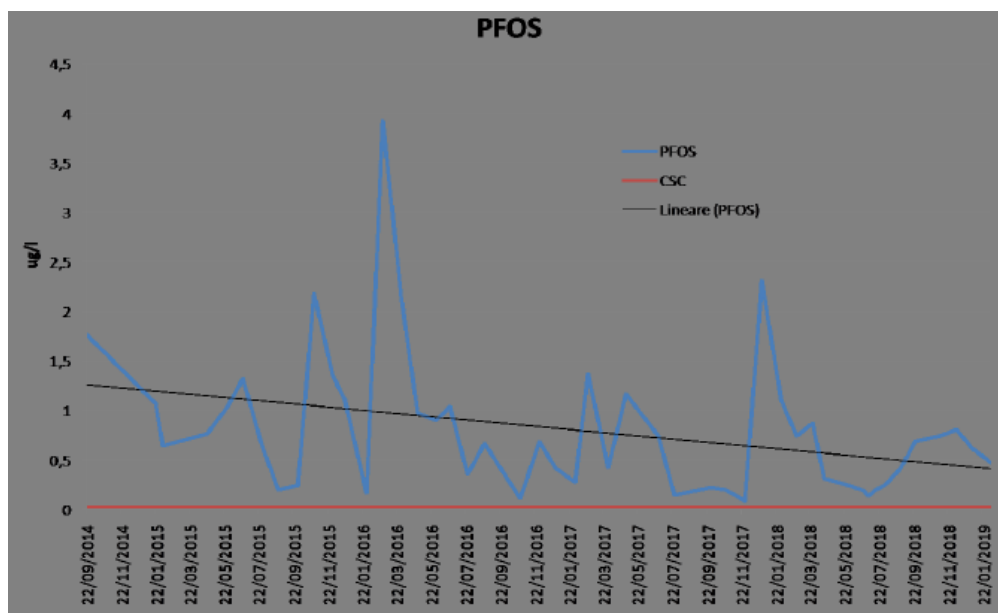


Figura 31: Valori di concentrazione di PFOS al punto di conformità MW18 (Set'14-Gen'19). Fonte: ARPAV.

Anche qui, come per il grafico precedente, si può notare come l'andamento della concentrazione di PFOS sia decrescente ma, dovendo far riferimento a un valore di concentrazione soglia ($\leq 0,03$ µg/litro) più restrittivo, a inizio 2019 non si era ancora giunti a quel livello.

Nel 2018, inoltre, nelle acque di falda sono stati rilevati alcuni composti di nuova generazione prodotti dalla Miteni, come il cC_6O_4 e il GenX (nome commerciale del HFPO-DA), le cui campagne produttive erano iniziate come prove pilota rispettivamente nel 2013 e 2014.

Infatti, trattandosi di sostanze di recente produzione, la loro presenza in falda non poteva essere legata a contaminazioni storiche o ad attività gestionali del passato, bensì attribuita all'attuale gestione dell'impianto.

La società Miteni S.p.A. di Trissino è stata dichiarata fallita con sentenza datata 09/11/2018 del Tribunale di Vicenza, ha cessato l'attività produttiva e sta continuando l'opera di bonifica delle sostanze chimiche presenti nell'installazione nel rispetto della prescrizione 5.73 dell'AIA (Autorizzazione integrata ambientale) secondo cui "Il Gestore dovrà provvedere al ripristino finale e al recupero ambientale dell'area anche in caso di chiusura dell'attività autorizzata".

8.3. Le acque superficiali

Nel luglio 2013 i laboratori ARPAV hanno messo a punto le procedure per la determinazione analitica nelle acque delle sostanze perfluoroalchiliche con riferimento al metodo ISO 25101:2009 e nello stesso mese sono iniziati i primi campionamenti di acque superficiali per l'analisi dei PFAS in una quindicina di punti lungo i principali corsi d'acqua a valle della zona di maggior contaminazione. Nel periodo 2013-2018, sono stati controllati 205 siti con frequenza di campionamento variabile (da annuale a quindicinale) per rispondere ai seguenti obiettivi conoscitivi:

- valutare lo stato di corpi idrici contaminati e la loro evoluzione
- controllare la presenza dei PFAS in altri corpi idrici potenzialmente non interessati dalla contaminazione
- controllare la presenza e l'evoluzione dei carichi fluviali delle sostanze ricercate in sezioni di chiusura dei bacini idrografici
- monitorare alcune stazioni rappresentative delle acque superficiali destinate alla produzione di acqua potabile
- valutare la presenza dei PFAS in acque derivate per scopi prevalentemente irrigui
- valutare gli scambi tra acque superficiali e sotterranee
- valutare lo stato dei corpi idrici a valle di pressioni puntuali potenzialmente contaminate.

Per quanto concerne i limiti di concentrazione, questi sono differenti da quelli visti in precedenza per le acque sotterranee. Con il Decreto Legislativo n. 172 del 13/10/2015, che integra e modifica il decreto 152/2006 parte terza, viene recepita la Direttiva 2013/39/UE.

Il decreto recepisce gli SQA⁴⁴ per il PFOS e fissa gli standard di qualità medi annui per altre cinque sostanze della famiglia dei PFAS, come nella seguente tabella:

| Sostanza | SQA-MA Media Annuale Acque interne [ng/l] | SQA-MA Media Annuale Acque marine - costiere [ng/l] | SQA-CMA Conc. max Acque interne [ng/l] | SQA-CMA Conc. massima Acque marine e di transizione [ng/l] | SQA-BIOTA [ng/kg*] | Tabella di riferimento del D.Lgs. 172/2015 |
|----------|---|---|--|--|--------------------|--|
| PFOS | 0,65 | 0,13 | 36 000 | 7 200 | 9 100 | 1/A (PP) |
| PFBA | 7 000 | 1 400 | | | | 1/B |
| PFPeA | 3 000 | 600 | | | | 1/B |
| PFHxA | 1 000 | 200 | | | | 1/B |
| PFBS | 3 000 | 600 | | | | 1/B |
| PFOA | 100 | 20 | | | | 1/B |

Tabella 26: Standard di qualità ambientale previsti dal D.lgs. 172/2015. Per acque interne si intendono fiumi, laghi e corpi idrici artificiali.

⁴⁴ Standard di qualità ambientale, ovvero la concentrazione di un particolare inquinante o gruppo di inquinanti nelle acque, nei sedimenti e nel biota che non deve essere superata, al fine di tutelare la salute umana e l'ambiente.

Per le rimanenti sostanze oggetto dell'analisi: PFHxS, PFHpA, PFNA, PFDeA, PFUnA, PFDoA non sono previsti valori di SQA per le acque superficiali.

Di seguito viene riportato l'andamento del monitoraggio delle sostanze PFAS ad opera di ARPAV nel periodo 2013-2018:

| PFAS (atomi di C) | N. misure | N. presenze | Val. min [ng/l] | Val. max [ng/l] | Val. medio [ng/l] | SQA-MA [ng/l] | SQA- CMA [ng/l] |
|----------------------|--------------|----------------|--------------------|--------------------|-------------------------|------------------|-----------------------|
| PFBS (4) | 1284 | 795 | <5 | 2.685 | 81 | 3.000 | |
| PFBA (4) | 1283 | 801 | <5 | 1.627 | 69 | 7.000 | |
| PFPeA (5) | 1284 | 600 | <5 | 450 | 29 | 3.000 | |
| PFHxS (6) | 1284 | 172 | <5 | 17270 | <10 | | |
| PFHxA (6) | 1284 | 632 | <5 | 474 | 30 | 1.000 | |
| PFHpA (7) | 1284 | 320 | <5 | 260 | <10 | | |
| PFOS (8) | 1284 | 599 | <0,2 | 424 | 14 | 0,65 | 36.000 |
| PFOA (8) | 1284 | 827 | <5 | 3.417 | 127 | 100 | |
| PFNA (9) | 1284 | 9 | <5 | 885 | <10 | | |
| PFDeA (10) | 1284 | 28 | <5 | 37 | <10 | | |
| PFUnA (11) | 1284 | 2 | <5 | 22 | <10 | | |
| PFDoA (12) | 1284 | 15 | <5 | 22 | <10 | | |

Tabella 27: Monitoraggio PFAS nelle acque superficiali (2013-2018).

Per una corretta valutazione del rispetto degli standard di qualità (media annua o concentrazione massima ammissibile), la normativa fissa, tra i requisiti minimi di prestazione dei metodi analitici, un limite di quantificazione (LOQ) uguale o inferiore al 30% del valore dello standard di qualità medio annuo (D. Lgs n. 219/2010).

Dal 2013 fino a settembre 2017 il LOQ per tutti i PFAS era pari a 10 ng/l; da ottobre 2017 tale valore è diminuito a 5 ng/l per tutti i PFAS tranne che per il PFOS, infatti, dal 2018, il limite di quantificazione per il PFOS è stato ulteriormente abbassato a 0,2 ng/l, raggiungendo i livelli richiesti dalla normativa (particolarmente stringenti per il PFOS).

Le sostanze che superano gli SQA-MA (Standard di Qualità Ambientale - Medio Annuo) sono il PFOS e il PFOA (evidenziati in giallo in tabella 15), mentre per gli altri PFAS non si registrano superamenti. Non sono stati mai rilevati valori superiori alla concentrazione massima ammissibile prevista per il PFOS (SQA-CMA=36 µg/l).

9. La situazione in Lombardia

Il primo segnale di attenzione e monitoraggio riguardante la presenza di sostanze PFAS in Lombardia si ebbe nel 2006, anno in cui, tramite il Progetto europeo PERFORCE, si avviò un'indagine per stabilire la presenza di perfluoroderivati nelle acque e nei sedimenti dei maggiori fiumi europei, dalla quale risultò che, rispetto ai fiumi oggetto dell'indagine, il fiume Po presentava le concentrazioni più elevate di acido perfluorottanoico (PFOA).

Questa prima valutazione venne confermata e approfondita da successive indagini sperimentali in altre zone del bacino del Po effettuate da istituti di ricerca come il Joint Research Centre (JRC) di Ispra e l'Istituto di Ricerca sulle Acque del Consiglio Nazionale delle Ricerche (IRSA-CNR).

L'evidenza di una situazione di potenziale rischio nel bacino del fiume Po ha portato nel 2011 alla stipula di una Convenzione tra il Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare (MATTM) e l'Istituto di Ricerca sulle Acque del CNR per la realizzazione di uno studio del Rischio Ambientale e Sanitario associato alla presenza di sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) nel Bacino del Po e nei principali bacini fluviali italiani.

Tale progetto, della durata di due anni e terminato nel 2013, ha rappresentato il primo studio completo sulla distribuzione dei composti perfluorurati nei principali bacini idrici italiani.

A livello nazionale, nel 2017, il MATTM ha chiesto all'Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (ISPRA) di avviare un'attività di monitoraggio dei PFAS armonizzando, i percorsi delle Agenzie ambientali regionali.

Per questo motivo, nel corso del 2017, ARPA Lombardia ha avviato un primo monitoraggio sperimentale dei PFAS in alcune aree del territorio (corsi d'acqua: bacino del Serio e bacino dell'Olona; acque sotterranee: area mantovana-bresciana), per giungere nell'anno 2018 ad un monitoraggio sistematico nei corsi d'acqua e nelle acque sotterranee.

Nel corso dell'anno 2018 ARPA Lombardia ha pertanto avviato e sviluppato le seguenti attività:

- attività analitica (acquisizione strumentazione e messa a punto metodiche analitiche)
- analisi delle pressioni presenti sul territorio regionale che presentano maggiore probabilità di interazione con le sostanze perfluoroalchiliche o con prodotti contenenti PFAS
- impostazione delle reti di monitoraggio dei PFAS nei corsi d'acqua e nelle acque sotterranee
- esecuzione delle campagne di monitoraggio.

9.1. L'attività analitica

I laboratori di ARPA Lombardia sin dal 2017 sono operativi per la determinazione delle sostanze perfluoroalchiliche. Attualmente risultano implementate metodiche dedicate a:

- acque sotterranee e superficiali ai fini di monitoraggio presso il laboratorio di Milano, sede laboratoristica di Monza (dal 2017) e presso il laboratorio di Brescia (dal 2018)
- acque reflue, acque di falda maggiormente contaminate e percolati, presso il Laboratorio di Brescia (dal 2017).

Nell'anno 2018 per la ricerca dei composti perfluoroalchilici sono stati analizzati circa 600 campioni, mentre nel primo semestre del 2019 il numero di campioni analizzati risulta circa 350.

Le metodiche disponibili sulle acque di monitoraggio, riferibili alla norma ISO 25101:2009, prevedono l'utilizzo di sistemi innovativi di rivelazione basati su una tecnologia ibrida (trappola ionica lineare-triplo quadrupolo) con analisi mediante iniezione diretta nello strumento e/o preconcentrazione degli analiti mediante sistemi di estrazione in fase solida manuale ("SPE off line") oppure integrata con lo strumento stesso ("SPE-on line").

Entrambi i laboratori determinano con questo metodo 12 congeneri PFAS, come da Tabella sotto riportata, per le acque superficiali e sotterranee. In carattere "grassetto" sono evidenziate le molecole normate dal D. Lgs.172/2015.

| Analiti | LOQ (ng/l) |
|----------------|-------------------|
| PFBA | 5 |
| PFPeA | 5 |
| PFBS | 5 |
| PFHxA | 5 |
| PFHpA | 5 |
| PFHxS | 5 |
| PFOA | 5 |
| PFNA | 5 |
| PFOS | 0,2 |
| PFDA | 5 |
| PFUnA | 10 |
| PFDoDA | 10 |

Tabella 28: Limiti di quantificazione (LOQ) per acque superficiali e sotterranee.

La richiesta di determinare i composti PFAS a concentrazioni molto basse, unitamente all'uso diffuso di tali sostanze, comporta il rischio di potenziali contaminazioni dei campioni da sottoporre ad analisi rendendo molto critica anche la fase del prelievo.

Sono quindi state concordate modalità per la verifica dei materiali utilizzati in campo e per le attività di campionamento (accurato avvinamento dei contenitori con i campioni da sottoporre all'analisi, esclusione dell'uso del parafilm per sigillare i contenitori).

Questo perché molti materiali normalmente o potenzialmente usati/usabili nelle operazioni sul campo possono contenere PFAS (ad esempio, i prodotti in politetrafluoroetilene quali tubi e strumenti di campionamento) e quindi possono potenzialmente cedere interferenti.

La valutazione delle possibili contaminazioni viene effettuata anche mediante l'analisi di "bianchi di campo".

Matrici più critiche, come le acque di scarico, i percolati e le acque sotterranee pesantemente contaminate, possono essere gestite su analoga strumentazione previo opportuno "trattamento" del campione (diluizioni ed estrazione del campione off-line che consente una purificazione e filtrazione del campione più spinte necessarie prima della loro introduzione nel sistema HPLC-triplo quadrupolo⁴⁵).

9.2. Il piano di monitoraggio

Per quanto concerne le **acque superficiali**, le stazioni di monitoraggio sono state individuate a partire delle aziende dotate di Autorizzazione Integrata Ambientale AIA (in Lombardia, ad oggi, pari a 1949), di cui 59 hanno scarico diretto in corpo idrico superficiale e appartengono alle categorie di interesse (galvaniche, cartiere, tessili, trattamento rifiuti con esclusione dell'incenerimento e discariche).

Inoltre, sono stati selezionati punti di monitoraggio a valle di altre potenziali fonti di pressione costituite dai principali impianti di trattamento di acque reflue urbane.

Per la scelta della rete di monitoraggio, sono state considerate, oltre alle stazioni localizzate a valle delle potenziali fonti sopra evidenziate, anche quelle posizionate in chiusura dei principali bacini e sottobacini lombardi, snodo del reticolo idrografico.

⁴⁵ L'analizzatore di massa a quadrupolo è un tipo di analizzatore impiegato nella spettrometria di massa. Nello spettrometro di massa l'analizzatore di massa quadrupolare è il componente dello strumento responsabile di convogliare gli ioni del campione in esame al rivelatore, sulla base del loro rapporto massa/carica (m/z).

Mentre, per le **acque sotterranee**, le modalità di individuazione dei pozzi e dei piezometri da monitorare sono state dettate dalla presenza di potenziali fonti di pressione quali, scariche attive e non attive e dai principali distretti industriali d'interesse nei cui cicli produttivi potrebbero essere presenti o essere stati presenti in passato PFAS.

Parallelamente a quanto effettuato per i corsi d'acqua, sono stati selezionati alcuni punti in corrispondenza delle principali chiusure di bacino e, in totale, l'elenco delle stazioni di monitoraggio per le acque sotterranee conta 57 elementi.

| N° stazioni monitoraggio acque superficiali | N° stazioni monitoraggio acque sotterranee |
|---|--|
| 59 | 57 |

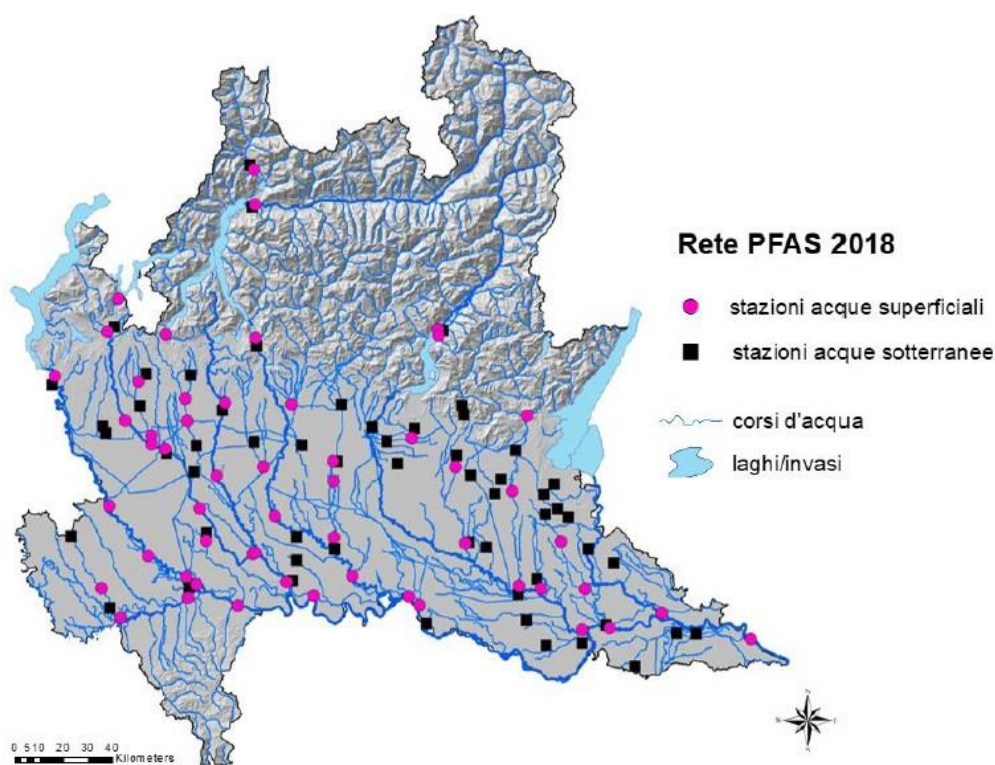


Figura 32: Stazioni di monitoraggio PFAS (2018) per acque superficiali e sotterranee

Il monitoraggio dei corsi d'acqua è avvenuto con frequenza bimestrale o trimestrale e, quando possibile, i prelievi sono stati eseguiti rispettando una cadenza almeno stagionale: primavera (marzo/aprile), estate (giugno), fine estate/autunno (agosto/settembre) e fine autunno/inverno (ottobre/dicembre).

Invece, per le acque sotterranee, il controllo della contaminazione è risultato pari a 1 a 3 volte/anno. La Tabella 14 riporta il numero totale di campioni analizzati per ciascun analita, rispettivamente nelle acque superficiali e sotterranee.

È inoltre riportato il numero di campioni che è stato possibile quantificare analiticamente (cioè aventi concentrazione superiore al limite di quantificazione analitica, LOQ).

| Numero analisi (N) | PFBA | PFPeA | PFBS | PFHxA | PHFpA | PFHxS | PFOA | PFNA | PFDeA | PFOS | PFUnA | PFDoA | TOT |
|-------------------------------|------|-------|------|-------|-------|-------|------|------|-------|------|-------|-------|------|
| N. analisi | 416 | 416 | 416 | 416 | 416 | 416 | 416 | 416 | 416 | 416 | 416 | 416 | 4992 |
| N. analisi Acque superficiali | 286 | 286 | 286 | 286 | 286 | 286 | 286 | 286 | 286 | 286 | 286 | 286 | 3432 |
| N. analisi Acque sotterranee | 130 | 130 | 130 | 130 | 130 | 130 | 130 | 130 | 130 | 130 | 130 | 130 | 1560 |
| N < LOQ | 246 | 280 | 284 | 279 | 339 | 405 | 235 | 395 | 405 | 98 | 416 | 416 | 3798 |
| N > LOQ | 170 | 136 | 132 | 137 | 77 | 11 | 181 | 21 | 11 | 318 | 0 | 0 | 1194 |

Tabella 29: Numero totale dei campioni analizzati, suddivisi per singolo analita.

Innanzitutto, si osserva che il numero dei campioni in cui la concentrazione dei congeneri è inferiore a LOQ è decisamente superiore rispetto al numero dei campioni per i quali tali sostanze sono analiticamente rilevabili.

Fa eccezione il parametro PFOS ed infatti il maggior numero di riscontri (N>LOQ) tra i congeneri indicati dalla normativa, è riferito a quest'ultimo, con il 76% di campioni sul totale analizzato (acque superficiali e sotterranee).

Le percentuali di riscontri per gli altri composti risultano pari a: 44% per PFOA, 41% per PFBA e circa 30% per PFBS, PFPeA e PFHxA.

Per le sostanze riscontrate (concentrazioni superiori a LOQ) nei successivi paragrafi vengono riportate valutazioni e statistiche relative alla distribuzione delle stesse rispetto agli Standard di Qualità Ambientale (SQA - per i corsi d'acqua) e ai Valori Soglia (VS - per le acque sotterranee) previsti dalla normativa.

Per le **acque superficiali**, la situazione è la seguente:

| N°determinaz. (N) | PFBA | PFPeA | PFBS | PFHxA | PHFpA | PFHxS | PFOA | PFNA | PFDeA | PFOS | PFUnA | PFDoA | TOT |
|-------------------|------|-------|------|-------|-------|-------|------|------|-------|------|-------|-------|-----|
| LOQ ≤ N ≤ SQA-MA | 145 | 118 | 106 | 118 | - | - | 137 | - | - | 24 | - | - | 648 |
| N > SQA-MA | 0 | 0 | 3 | 0 | - | - | 2 | - | - | 228 | - | - | 233 |

Tabella 30: Corsi d'acqua. Distribuzione delle determinazioni complessive rispetto allo standard di qualità medio annuo (SQA-MA).

Le concentrazioni di PFAS nelle acque superficiali, complessivamente, sono risultate nel 71% dei casi al di sotto dei limiti di quantificazione della metodica analitica (LOQ).

Nei casi in cui i limiti di quantificazione siano stati superati, i valori riscontrati sono risultati nella quasi totalità dei casi inferiori ai limiti di legge (D. Lgs.172/2015), con l'eccezione del composto PFOS.

Infatti, nel caso dell'acido perfluorottansolfonico (PFOS) sono stati riscontrati 228 superamenti dello standard medio previsto dalla normativa (pari a 0,65 ng/l).

Quindi il 90% dei campioni quantificati ha mostrato il superamento del valore di 0,65 ng/l, con uno scarto medio di tali superamenti è risultato pari a 3,21 ng/l. Si evidenzia, d'altro canto, che tutti i valori riscontrati di PFOS rispettano ampiamente la concentrazione massima SQA-CMA (36.000 ng/l).

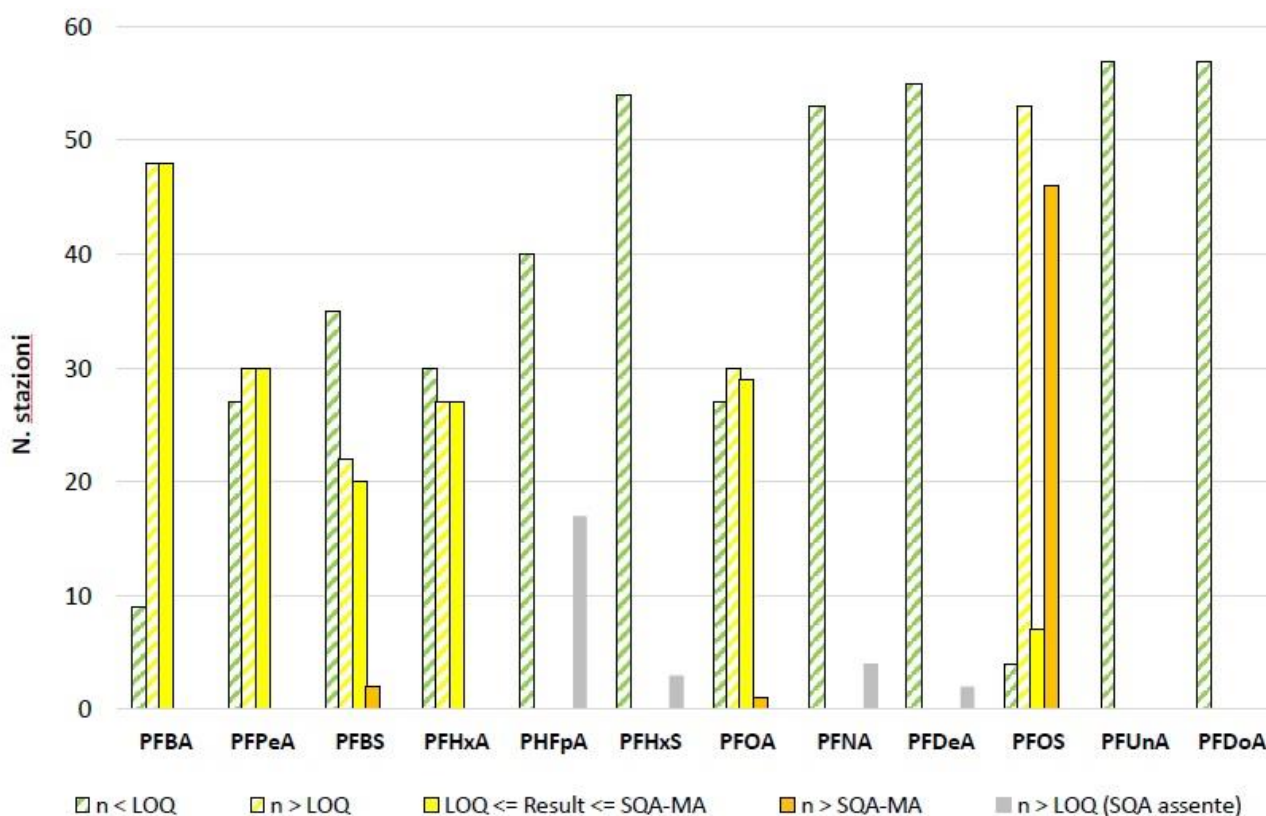


Figura 33: Corsi d'acqua. Elaborazioni relative alla concentrazione media annua (MA) dei composti calcolata nelle singole stazioni di monitoraggio tenendo conto anche del limite di quantificazione (LOQ).

Nella figura precedente, per ciascun composto, è riportato il numero di stazioni per le quali, nel corso del 2018, la concentrazione media annua è risultata inferiore al limite di quantificazione ($n < LOQ$) oppure maggiore o uguale ad esso ($n \geq LOQ$).

Per ogni singolo composto, è inoltre evidenziata la distribuzione del numero di stazioni aventi rispettivamente concentrazione inferiore e superiore allo standard di qualità medio annuo (SQA-MA).

Se per quasi tutti i composti in analisi la concentrazione rispetto alla SQA-MA (colonna arancione) rispetta i termini di legge, il PFOS merita un discorso a parte.

Infatti, l'acido perfluorottansolfonico (PFOS) sfiora il valore soglia in 46 su 57 stazioni monitorate, ovvero nel 81% dei casi, con la seguente distribuzione territoriale all'interno della regione:

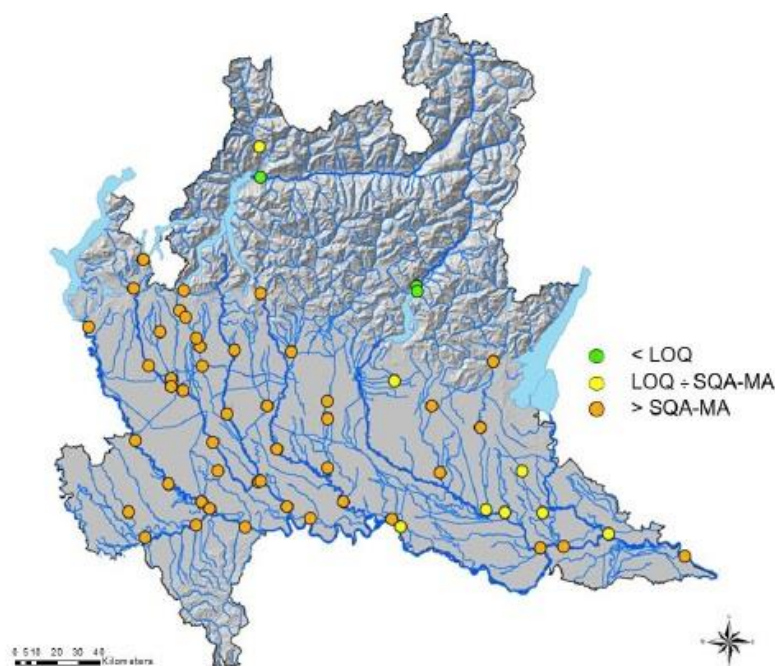


Figura 34: PFOS anno 2018. Distribuzione territoriale delle concentrazioni medie (ng/l).

Le **acque sotterranee**, invece, presentano una situazione meno preoccupante:

| Numero analisi (N) | PFBA | PFPeA | PFBS | PFHxA | PHFpA | PFHxS | PFOA | PFNA | PFDeA | PFOS | PFUnA | PFDoA | TOT |
|-----------------------------|------|-------|------|-------|-------|-------|------|------|-------|------|-------|-------|------|
| | | 130 | 130 | 130 | 130 | 130 | 130 | 130 | 130 | 130 | 130 | 130 | 130 |
| N < LOQ | 105 | 112 | 107 | 111 | 118 | 130 | 88 | 126 | 130 | 64 | 130 | 130 | 1351 |
| N ≥ LOQ | 25 | 18 | 23 | 19 | 12 | 0 | 42 | 4 | 0 | 66 | 0 | 0 | 209 |
| N > Valore Soglia | - | 0 | 0 | 0 | - | - | 0 | - | - | 0 | - | - | 0 |

Tabella 31: Analisi delle acque sotterranee.

Le concentrazioni di PFAS nelle acque sotterranee nell'87% dei casi, sono risultate al di sotto dei limiti di quantificazione della metodica analitica (LOQ).

Nei casi in cui i limiti di quantificazione siano stati superati, i valori riscontrati sono risultati nella totalità dei casi inferiori ai valori soglia previsti dal D.M. 6 luglio 2016.

I riscontri più frequenti sono da attribuire al composto PFOS e, in numero minore, ai composti PFOA e PFBS. In particolare, nel caso dell'acido perfluorottansolfonico (PFOS), il 51% dei campioni ha superato il valore di quantificazione analitica LOQ (pari a 0,2 ng/l), mantenendosi comunque inferiore al valore soglia pari a 30 ng/l.

L'attività svolta nell'anno 2018 costituisce il primo monitoraggio sistematico a livello regionale svolto da ARPA Lombardia grazie al quale è possibile tracciare un primo quadro sulla presenza di queste sostanze nelle acque superficiali e sotterranee del territorio regionale.

Per i corsi d'acqua, la presenza delle sostanze perfluoroalchiliche sul territorio regionale riguarda principalmente i composti PFOS e PFOA (composti a catena lunga) ed in minor misura PFBS e PFBA (composti a catena corta), interessando maggiormente la pianura occidentale. Per le acque sotterranee i riscontri più frequenti di PFOS riguardano l'alta pianura.

Nell'anno 2019, per le acque superficiali, prosegue il monitoraggio dei PFAS sulle stazioni in cui, nel corso del 2018, è stato riscontrato almeno un congenere.

Inoltre, sull'asta del fiume Po, i PFAS vengono monitorati con frequenza bimestrale su tutte le stazioni. Per le acque sotterranee prosegue il monitoraggio sui 57 pozzi oggetto di monitoraggio nel 2018.

A seguito di segnalazioni, nel mese di aprile 2019, relative a riscontri in territorio veneto ed in particolare alla situazione rilevata per il fiume Po al confine con Lombardia, i laboratori di ARPA Lombardia hanno esteso la metodica analitica già in essere anche alla sostanza cC_6O_4 , che è stata quindi inserita nei piani di monitoraggi a partire dal secondo semestre 2019.

10. PFAS: Gli effetti sull'uomo

Due sono le principali vie di esposizione che possono portare la presenza di sostanze perfluoroalchiliche nel sangue e dunque nell'organismo umano: tramite l'inalazione di aria inquinata, oppure attraverso l'ingestione di acqua e alimenti contaminati.

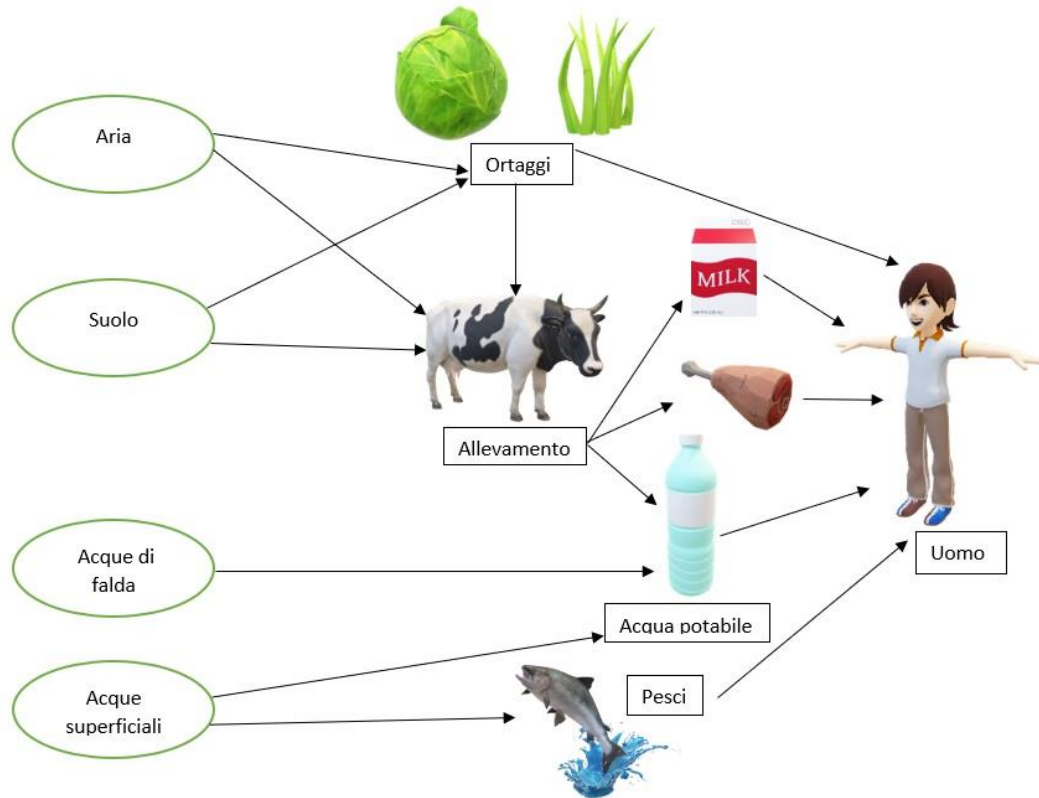


Figura 35: Vie d'esposizione PFAS per l'uomo

L'eliminazione dall'organismo di questi composti è resa notevolmente difficile a causa della loro proprietà chimico-fisica di essere fortemente bioaccumulabile, derivante dalla complessa composizione chimica. Come si può notare dalla seguente tabella, anche la lunghezza di catena perfluorurata incide sul valore di emivita⁴⁶ nel sangue/plasma.

| Emivita di alcuni PFAS nel siero/plasma ⁴⁷ | | | |
|---|------------------------|------------------------|------------------------|
| PFBA (C ₄) | PFBS (C ₄) | PFOA (C ₈) | PFOS (C ₈) |
| 3 giorni | 30 giorni | 2.3 / 3,8 anni | 5.4 anni |

Tabella 32: Valori di emivita di alcuni PFAS nel siero/plasma.

⁴⁶ Tempo richiesto per ridurre del 50% la concentrazione di una data sostanza.

⁴⁷ Riccardo Crebelli, 2013

10.1 Effetti sull'apparato endocrino

Le molecole PFAS maggiormente studiate, come l'acido perfluorottansolfonico (PFOS) e l'acido perfluottanoico (PFOA), risultano essere **interferenti endocrini**, ovvero composti che ostacolano il legame tra **ormone** (es. testosterone) e **recettore** probabilmente per antagonismo competitivo⁴⁸, causando, di fatto, un accumulo di ormoni liberi e un malfunzionamento dell'apparato endocrino con conseguenze sullo sviluppo dell'organismo.

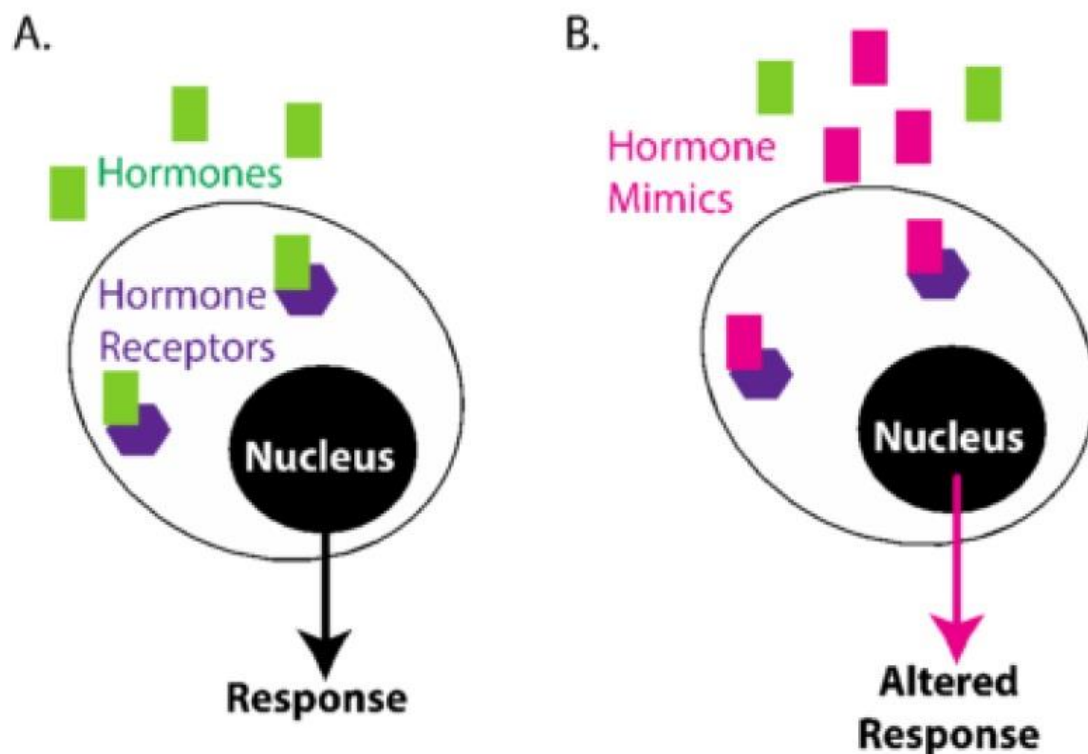


Figura 36: A. Funzionamento normale dell'apparato endocrino con l'ormone che si lega al suo recettore. B. Antagonismo competitivo, il PFAS va a legarsi col recettore sostituendo l'ormone e causando una risposta alterata dell'apparato.

L'università degli studi di Padova, tramite, il gruppo di ricerca del prof. Carlo Foresta, in collaborazione con il dottor Andrea Di Nisio, ha studiato i meccanismi che possono determinare l'interferenza tra PFAS e controllo ormonale del sistema endocrino-riproduttivo nell'uomo.

In sistemi cellulari in vitro⁴⁹, è stato dimostrato che queste sostanze (PFOS e PFOA) sono in grado di interferire significativamente con il legame tra il testosterone ed il suo recettore.

Ciò è dovuto ad analogie strutturali tra il PFAS e il testosterone che, occupando la medesima tasca presente sul recettore androgenico, va a comportare una riduzione di oltre il 40% dell'attività dell'ormone.

⁴⁸ L'antagonismo competitivo avviene quando l'antagonista (la sostanza PFAS nel caso in questione) compete per lo stesso recettore con la sostanza agonista. Entrambe le sostanze si possono legare allo stesso recettore ed è proprio per questo che si crea una sorta di competizione tra le due.

⁴⁹ La locuzione è usata per indicare fenomeni biologici riprodotti in "provetta" e non nell'organismo vivente.

Questo ormone sessuale maschile (testosterone, ormone steroideo liposolubile) normalmente, in assenza di PFAS, viene trasportato attraverso il torrente circolatorio grazie a proteine di trasporto, riuscendo a penetrare la membrana citoplasmatica cellulare.

All'interno della cellula incontra il recettore citoplasmatico nella sua forma inattiva, si lega formando un complesso ormone-recettore in grado di attraversare la membrana nucleare e legarsi al DNA con conseguente trascrizione dell'mRNA e traduzione in proteine attive.

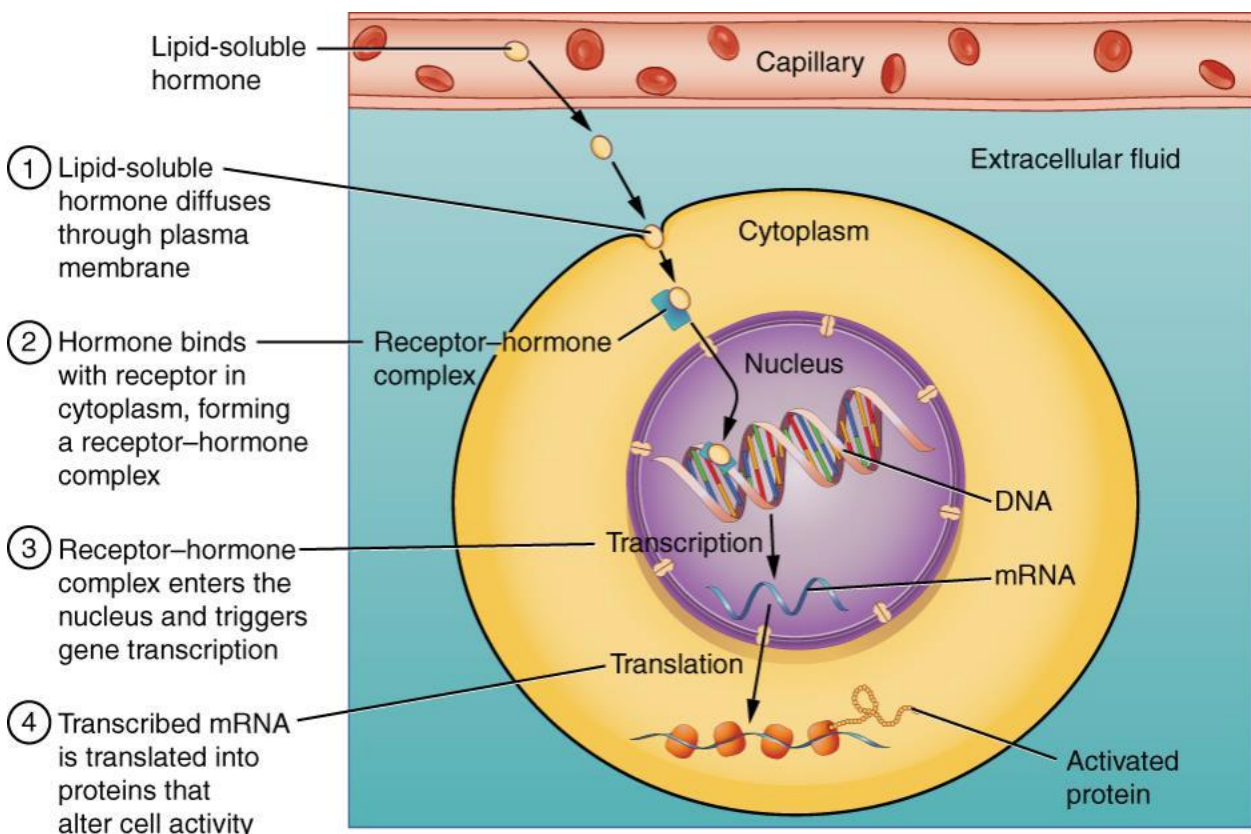


Figura 37: Percorso, in condizioni normali, da ormone a proteina attiva.

Il testosterone è responsabile della comparsa dei caratteri sessuali secondari (crescita dei peli della faccia, maggiore sviluppo delle ossa e dei muscoli, modificazione della voce che diviene più profonda).

Durante il periodo della pubertà determina l'accrescimento e la maturazione degli organi genitali e la preparazione alla riproduzione, inoltre, nell'adulto è necessario per la continua produzione degli spermatozoi e in caso di iposecrezione l'uomo può diventare sterile. I ricercatori hanno dimostrato che PFAS e testosterone possono interagire tra loro e, in seguito, circa il 10% del Testosterone viene sequestrato.

In più, sono stati valutati lo sviluppo e la funzione testicolare in 212 giovani di età compresa tra i 18 e 20 anni esposti all'inquinamento da PFAS, confrontando i risultati con quelli ottenuti in un gruppo di controllo formato da 171 giovani non esposti. Si è potuto osservare che un elevato livello di PFAS nel plasma e nel liquido seminale è correlato alla riduzione di:

- Quantità degli spermatozoi fecondanti
- Volume testicolare
- Lunghezza del pene
- AGD (distanza ano-genitale)

Queste sostanze possono provocare anche alterazioni seminali, tiroidee e disturbi endocrini: gli studi suggeriscono che l'esposizione ai PFAS può contribuire allo sviluppo di malattie metaboliche, tra cui il diabete e l'obesità.

Inoltre, la presenza di PFAS nel cordone ombelicale e nella placenta di donne esposte, si ipotizza possa causare problemi rispetto allo sviluppo del feto, caratterizzato da una diminuzione del peso alla nascita e una riduzione di sviluppo in altezza o, nei casi più gravi ad aborti o nascite premature.

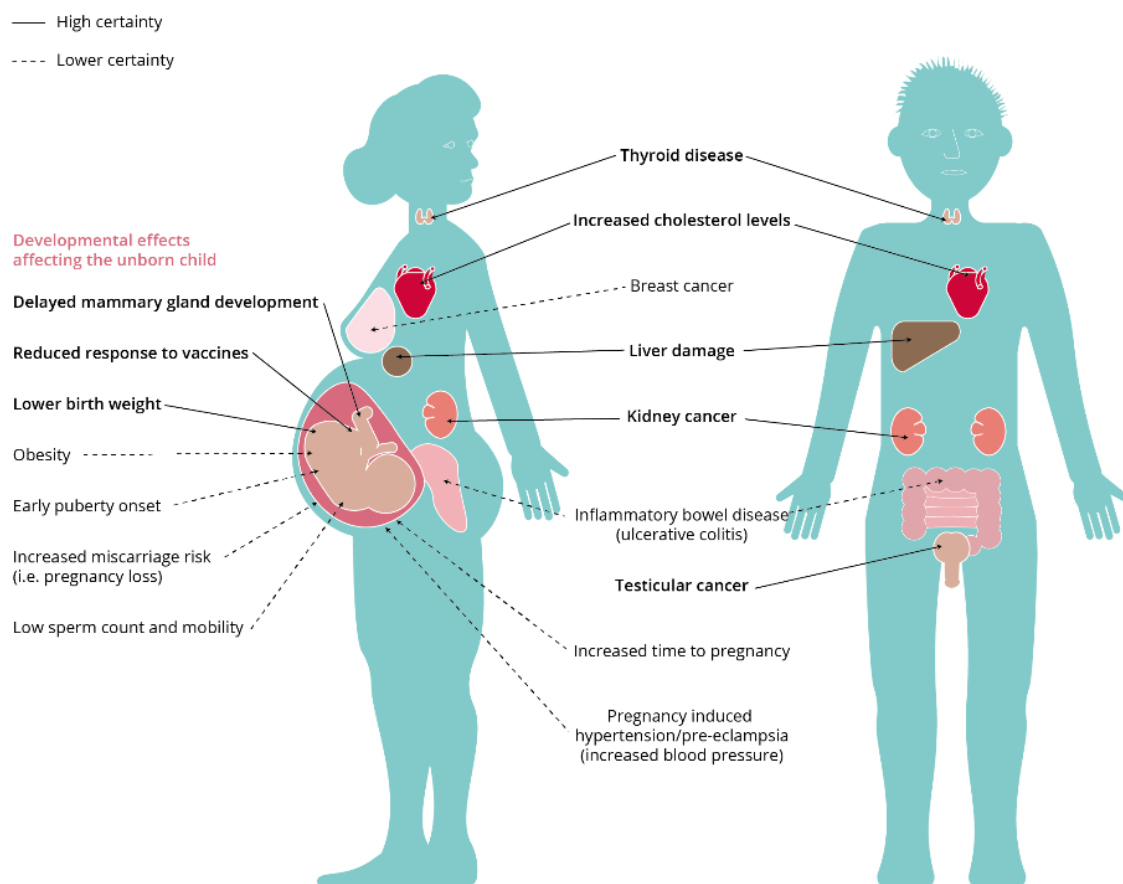


Figura 38: Effetti dei PFAS sul corpo umano. I collegamenti diretti presentano una maggior certezza rispetto a quelli tratteggiati.⁵⁰

⁵⁰ US National Toxicology Program, (2016); C8 Health Project Reports, (2012); WHO IARC, (2017); Barry et al., (2013); Fenton et al., (2009); and White et al., (2011).

Dati i numerosi potenziali disturbi che questi composti di sintesi possono comportare si è reso necessario uno screening, ovvero un'indagine sanitaria volta a prevenire e a combattere una malattia sottoponendo a controllo vasti gruppi di persone considerate a rischio.

Nel caso in questione mira a cercare possibili correlazioni tra i valori elevati di PFAS e l'alterazione dei valori del sangue.

I PFAS rappresentano il quinto fattore di rischio per l'insorgenza di malattie cronico-degenerative insieme a fumo, abuso di alcol, sedentarietà e alimentazione scorretta.

Questa indagine viene svolta ogni due anni in modo da rilevare un numero elevato di campioni e dati per poi stabilire le conseguenze effettive di tali molecole sull'organismo.

In una fase preclinica, le ricerche permettono di ridurre la mortalità, la prevalenza (proporzione di individui di una popolazione che, in un dato momento, presentano la malattia), di prolungare la durata media della vita, senza però ridurre l'insorgenza della malattia.

Il protocollo sanitario si suddivide in due fasi:

- **Screening di Primo livello** che prevede:
 - a) esami del sangue e delle urine per valutare lo stato di salute di fegato, reni, tiroide e l'eventuale presenza di alterazioni del metabolismo dei grassi e degli zuccheri
 - b) il dosaggio delle 12 sostanze PFAS nel siero
 - c) la misurazione della pressione arteriosa
 - d) un'intervista per individuare abitudini di vita non salutari e informazioni e consigli su come proteggere la propria salute.

Se dai risultati dello screening di Primo livello emerge che tutti gli esami sono nella norma, il soggetto sarà richiamato per un successivo screening dopo circa 2 anni.

- **Screening di Secondo livello** (effettuato solo se i valori di PFAS e PFOA sono alterati), prevede una visita specifica dal cardiologo per un'elevata concentrazione dei trigliceridi e del colesterolo, oppure una visita da parte di un endocrinologo per l'alterazione dei livelli endocrini.

11. Le tecnologie di rimozione

11.1 L'influenza delle proprietà chimico-fisiche e del valore di concentrazione

I processi di trattamento di contaminanti si suddividono in:

- Processi fisici (separazione tramite membrane in pressione, gravità, potenziale elettrico, cambiamento di fase, adsorbimento fisico...)
- Processi chimici (ossidazione, chemiadsorbimento, scambio ionico)
- Biologici (degradazione effettuata tramite biomasse)

In linea generale, per poter scegliere la tecnologia di rimozione di contaminati più adatta bisogna tenere in considerazione da un lato le **proprietà chimico-fisiche** delle sostanze oggetto del trattamento e dall'altro i **meccanismi** attraverso cui i vari processi di trattamento agiscono.

Nel caso specifico delle sostanze perfluoroalchiliche in questione (PFAS) è opportuno verificare un ulteriore elemento che rende ancor più complessa la scelta da intraprendere, che è rappresentato dalla **concentrazione**.

Facendo riferimento al convegno "Rimozione PFAS da acque reflue e rifiuti" organizzato lo scorso dicembre (2019) da IRSA CNR con la collaborazione tra gli altri anche del Politecnico di Milano, per quanto concerne il focus sulle proprietà chimico-fisiche si fa riferimento a:

- Peso molecolare
- Solubilità
- Volatilità
- Polarità
- Adsorbibilità
- Biodegradabilità

I numerosi legami di tipo C-F (legame ad alta energia), tipici di questa tipologia di composti, conferiscono alta stabilità alle molecole e quindi un'alta inerzia chimica e termica.

Inoltre, gli elevati valori di solubilità (ad esempio pari a 3400 mg/l per PFOA e 519-570 mg/l per PFOS) inducono una maggiore probabilità di ritrovare queste sostanze disciolte nelle acque piuttosto che nella matrice aria.

Il peso molecolare di questi composti varia in maniera sostanziale in base al fatto che ci si riferisca a PFAS a catena lunga oppure a catena corta.

Infatti, prendendo a titolo di esempio le due famiglie di composti perfluoroalchilici più note, ovvero gli acidi perfluoroalchil carbossilici e gli acidi perfluoroalcan solfonici, si può vedere quale sia la differenza in termini di peso molecolare a seconda che siano composti a lunga o corta catena perfluoroalchilica.

Gli acidi a catena lunga e oggetto di studio, classificati anche come inquinanti organici persistenti (POPs) e quindi presenti all'interno quindi della convenzione di Stoccolma, sono il PFOA e PFOS. Mentre i loro "parenti" a catena corta risultano essere il PFBA e il PFBS:

| Famiglia | Catena | Molecola | Struttura | Peso molecolare medio [g/mol] |
|--------------------------|--------|----------|--|-------------------------------|
| Acidi perf. Carbossilici | L | PFOA | C ₈ HF ₁₅ O ₂ | 414 |
| Acidi perf. Carbossilici | C | PFBA | C ₄ HF ₇ O ₂ | 214 |
| Acidi perf. Solfonici | L | PFOS | C ₈ HF ₁₇ O ₃ S | 500 |
| Acidi perf. Solfonici | C | PFBS | C ₄ HF ₉ O ₃ S | 300 |

Tabella 33: Peso molecolare di PFAS a catena lunga (PFOS e PFOA) e a catena corta (PFBS e PFBA)

Per quanto concerne la biodegradabilità, non esiste, al momento, un numero di studi sufficienti a provarne l'efficacia né in condizioni aerobiche né in condizioni anaerobiche⁵¹.

L'elemento della concentrazione, richiamato in precedenza, fa riferimento sia alla concentrazione dell'inquinante target (PFAS) e sia alla concentrazione delle altre "sostanze" presenti nel flusso liquido poiché entrambi i livelli di concentrazione concorrono ad influenzare l'effettiva applicabilità di un processo di trattamento.

Una volta chiariti questi aspetti preliminari, le opzioni di trattamento poste in analisi sono risultate le seguenti:

- a) **Processi biologici**
- b) **Processi chimici di ossidazione**
- c) **Processo chimico-fisico di chiariflocculazione (pretrattamento)**
- d) **Processo chimico-fisico di adsorbimento**
- e) **Processi fisici di separazione su membrane in pressione**

Non tutti i processi descritti potranno essere applicabili nelle stesse modalità e con le medesime rese di abbattimento.

Inoltre, i range delle efficienze di abbattimento che verranno descritti, sono ricavati facendo riferimento al limitato numero studi presenti in letteratura in materia di rimozione PFAS.

⁵¹ Schroeder et al., 2010 Wat.Sci.&Tech.

Bisogna, quindi, tenere in considerazione che non si tratta di valori consolidati come per molte altre casistiche che possiedono decine e decine di sperimentazioni alle spalle e valutare queste soglie con cautela.

All'interno dei **processi biologici (a)**, escludendo la trasformazione biochimica che, come detto in precedenza, non dimostra la biodegradazione di questo tipo di composti, l'unica tecnica che possiede riscontro positivo in letteratura è l'inglobamento o adsorbimento su biomassa (fanghi). Le efficienze di abbattimento sono fortemente variabili (20-90%) e dipendenti dal valore di pH del fango e concentrazione di fiocchi di fango attivo.

I **processi di ossidazione (b)** si basano su reazioni di ossido-riduzione a temperatura e pressione ambiente in cui gli ossidanti (ozono O_3 o perossido di idrogeno H_2O_2) sono convenzionalmente utilizzati singolarmente o in combinazione tra loro e/o con radiazione ultravioletta (UV) con l'obiettivo di produrre specie radicaliche, poiché queste possiedono un'elevata reattività e una scarsa selettività, caratteristiche molto utili nell'attacco a qualunque specie PFAS. Il radicale più comune a cui si fa riferimento è il radicale ossidrile ($\cdot OH$). Purtroppo, il legame C-F è talmente ad alta energia (legame forte) che neppure il radicale ossidrile riesce a scindere.

La **chiariflocculazione (c)**, invece, è il processo chimico-fisico di destabilizzazione delle soluzioni colloidali⁵², aggregazione dei fiocchi e successiva separazione solido/liquido (attraverso sedimentazione e/o filtrazione).

In sostanza si va a rimuovere materiale in sospensione che non è in grado di separarsi naturalmente per gravità tramite aggiunta di reattivi ad elevata carica cationica (per neutralizzare la carica superficiale dei colloidali solitamente negativa). Il principale fattore di influenza di questo processo è il valore di efOM (Effluent Organic Matter) acronimo che identifica la sostanza organica differente da composti target da rimuovere.

È fondamentale per questo processo la presenza di questa sostanza organica, soprattutto nella rimozione di queste molecole perfluorate, poiché i PFAS di per sé non sono destabilizzabili ma possono adsorbire sulla sostanza organica che può essere, invece, destabilizzata.

Matrici che non contengono questa sostanza organica di fondo (efOM), non condurranno a buoni risultati poiché manca l'elemento che funge "ponte" per la rimozione.

Inoltre, parametri discriminanti nell'influenza della resa di abbattimento sono:

⁵² Un colloide (o sistema colloidale) è una particolare miscela in cui una sostanza si trova in uno stato finemente disperso, intermedio tra la soluzione e la dispersione. Il sistema consiste quindi di due fasi: una fase costituita da una sostanza di dimensioni microscopiche (diametro da 88 nm a 1 μm) e una fase continua disperdente.

- **Concentrazione dei PFAS** (superiori al $\mu\text{g/l}$), quindi in percolati o reflui industriali dove le concentrazioni sono molto più alte rispetto alle acque potabili la chiariflocculazione risulterà essere molto più efficace.
- **Struttura della molecola PFAS**, in quanto influenza la possibilità di legarsi alla efOM. È maggiormente favorito l'abbattimento di molecole in cui prevale un effetto elettrostatico (forma ionica) e molecole maggiormente idrofobiche (a catena maggiore) poiché più facilmente si legano alla efOM.

Ordine di crescente di rimozione: PFBA < PFHxA < PFOA < PFDoA < PFOS.

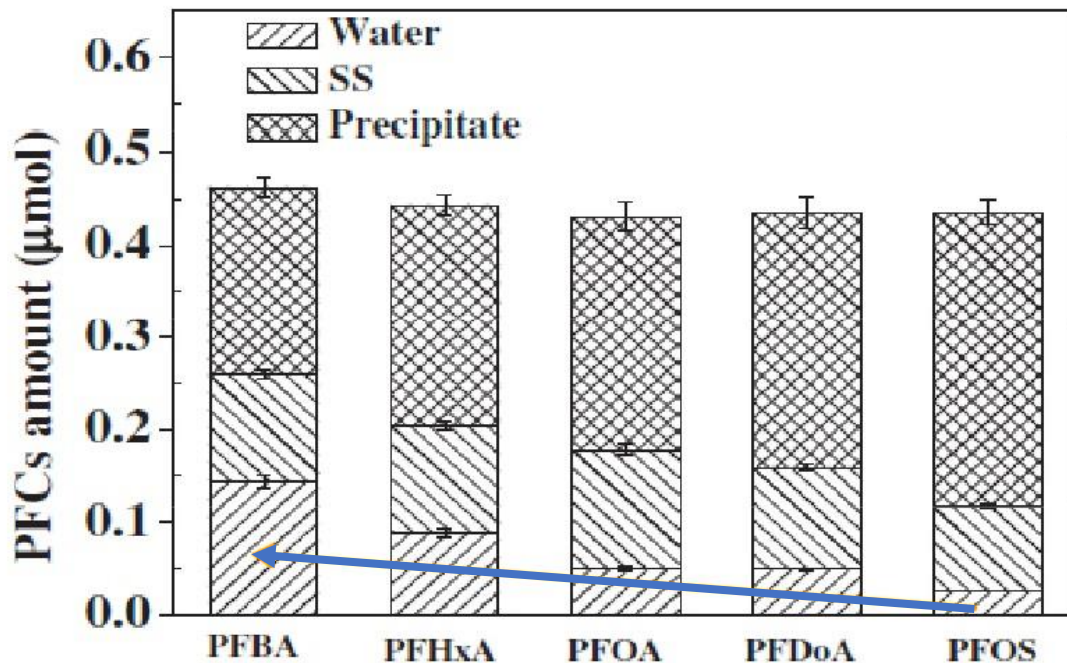


Figura 39: Efficienza di rimozione in funzione dell'idrofobicità della molecola in un trattamento di chiariflocculazione (Deng et al., 2011 Wat. Res.).

Come si può notare dalla freccia in figura, il livello di PFAS presente nelle acque (porzioni inferiori della colonna) decresce con l'aumentare della lunghezza di catena.

Tuttavia, anche col rispetto di questi fattori, si possono ottenere rimozioni dell'ordine del 30-40%. Questo è il motivo per il quale la chiariflocculazione viene considerata più come un pretrattamento. Per ottenere rese più spinte (>80%) si può far riferimento al processo di **adsorbimento (d)**.

Si tratta di un trasferimento di massa nel quale le molecole di contaminante sono trattenute sulla superficie di solidi porosi ma, qualunque sia il solido poroso e qualunque sia il tipo di contaminante, l'adsorbimento è caratterizzato da un equilibrio dinamico, quindi si può avere il rilascio delle sostanze prima adsorbite.

È un processo chimico-fisico poiché coesistono entrambe le tipologie di adsorbimento.

Quello di tipo fisico, determinato dalle forze attrattive di van der Waals, garantisce un rapido tasso di adesione delle molecole al solido poroso però, il sistema risulta termodinamicamente reversibile per via del limitato calore di adsorbimento (desorbimento) necessario (1 kcal/mol).

I legami chimici tra le molecole, invece, sono responsabili del chemiadsorbimento che, quindi, risulta essere irreversibile (stabilità del legame adsorbato-carbone attivo) per via delle elevate energie di legame da vincere (50-100 kcal/mol⁵³).

Il solido convenzionalmente utilizzato è il carbone attivo (sia in forma granulare, GAC, che in polvere, PAC) ma possono essere utilizzate anche resine sintetiche che possono essere sviluppate ad hoc per essere selettive per contaminati specifici.

L'adsorbimento dei PFAS risponde agli stessi criteri per la rimozione di qualsiasi altro composto inquinante:

- **Caratteristiche della matrice (effetto matrice) ed effetti competitivi.**

- **Dimensione e struttura della molecola target** (idrofobicità).

Il carbone attivo, ad esempio, è un adsorbente tendenzialmente idrofobo per cui predilige molecole a carattere idrofobo.

- **Rapporto tra carica superficiale della molecola target e adsorbente.**

- **Rapporto tra dimensione della molecola target e la dimensione dei pori.**

L'adsorbimento è tanto più favorito quanto queste due dimensioni siano paragonabili.

I PFAS sono molecole "piccole" per cui la scelta del carbone dovrà ricadere su quelli a porosità minore (carboni microporosi).

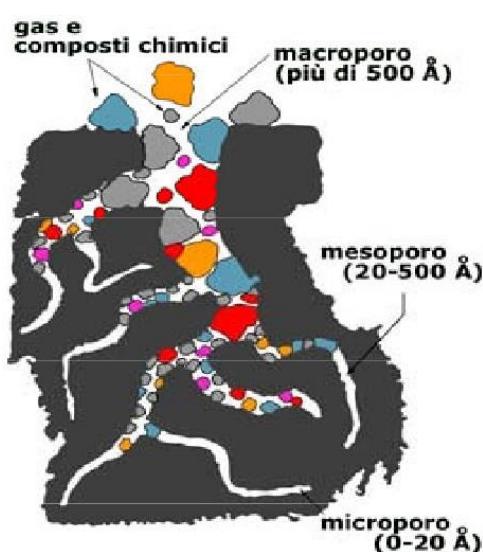


Figura 40: Esempio di carbone attivo con differenti porosità: microporo (0.8~2.0 nm), mesoporo (2~50 nm) e macroporo (>50 nm) (IUPAC, 1972).

⁵³ Kumar, et al., 2004

L'effetto matrice, però, è la vera criticità di questo processo. Infatti, il carbone attivo funge come una "spugna selettiva", ovvero rimuove preferenzialmente molecole a cui è più affine e poi, in seconda battuta, le altre.

Il problema consiste nel fatto che questa affinità non è solo di carattere chimico o strutturale, ma è anche legata al parametro della concentrazione. Quindi, una molecola PFAS che possiede tutte le caratteristiche ottimali dal punto di vista chimico-strutturale per poter ottenere alte percentuali di rimozione potrebbe comunque non raggiungere l'obiettivo qualora vi fossero presenti all'interno della matrice altri composti in concentrazioni di ordini grandezza superiori e che il carbone attivo è forzato a prediligere.

Da questo punto di vista, la chiariflocculazione può rappresentare un pretrattamento funzionale a questo processo poiché va ad agire sulla presenza di altri microinquinanti riducendo di conseguenza l'effetto matrice.

L'effetto competitivo, invece, non riguarda l'affinità in relazione a valori più o meno elevati di concentrazione (effetto matrice) ma è riferito all'affinità tra inquinanti della stessa classe.

Per approfondire quale sia il grado di rimovibilità dei PFAS contenuti in una matrice con una determinata tipologia di carbone attivo, nell'ottica di progettare un impianto reale, la sperimentazione in colonna risulta essere molto onerosa.

Per questo motivo, lo studio termodinamico e la modellazione dei processi di adsorbimento vengono condotti mediante la definizione di isoterme di adsorbimento, ossia relazioni empiriche che legano la quantità della specie adsorbita sul solido per unità di massa del solido (capacità adsorbente)⁵⁴ alla concentrazione della stessa specie in soluzione, ad una assegnata temperatura e in condizioni di equilibrio termodinamico.

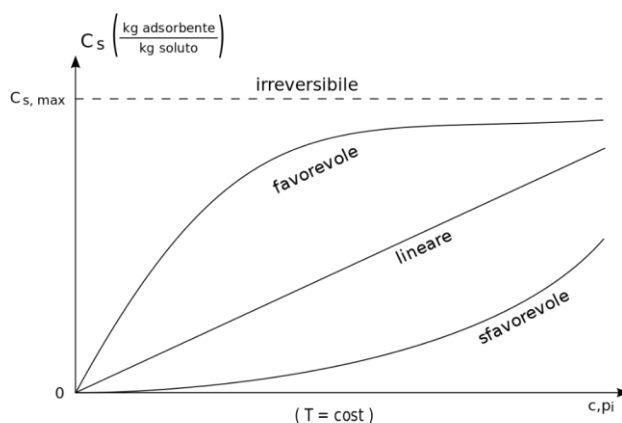


Figura 41: Esempio di isoterma di adsorbimento.

⁵⁴ Capacità adsorbente (C_s) = $m_{\text{adsorbato}}/m_{\text{adsorbente}}$

Esse fungono da indice di prestazione per predire l'andamento della rimozione (favorevole o sfavorevole) in determinate condizioni (tipo di matrice, conc. di PFAS, conc. di altre componenti, temperatura, pH...). L'aspetto fondamentale riguardante le isoterme è che la loro attendibilità è circoscritta alle condizioni in cui sono state determinate e non è possibile effettuare delle operazioni di estrapolazione di dati per altre situazioni.

Sono stati sviluppati diversi modelli per interpretare le isoterme sperimentali. Tra i più importanti ci sono i modelli di Langmuir (adsorbimento su singolo strato), B.e.t. (adsorbimento multistrato) e quelli di Freundlich (adsorbimento su micropori).

In particolare, in letteratura si dispone di un interessante studio⁵⁵ che fornisce le isoterme di adsorbimento per PFOA e PFOS calcolate secondo i modelli di Langmuir e Freundlich:

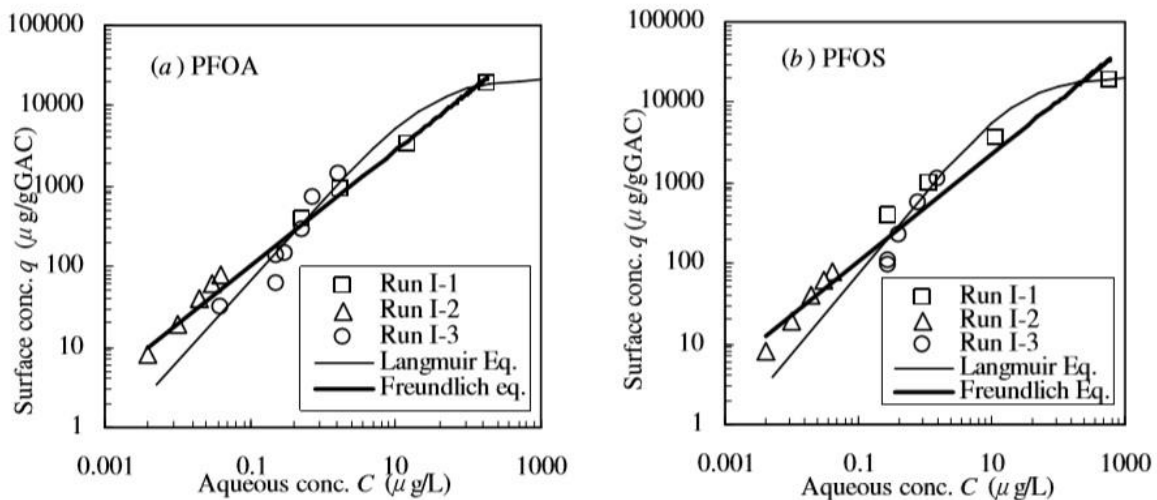


Figura 42: Isoterme di adsorbimento, calcolate a 25 °C, per PFOA e PFOS, mettono in relazione la capacità adsorbente (*q*) con la concentrazione di PFAS nella soluzione diluita.

Inoltre, viene descritta, seppur non in maniera significativa, l'influenza del pH della soluzione diluita oggetto del trattamento sulla capacità adsorbente per le molecole di PFAS:

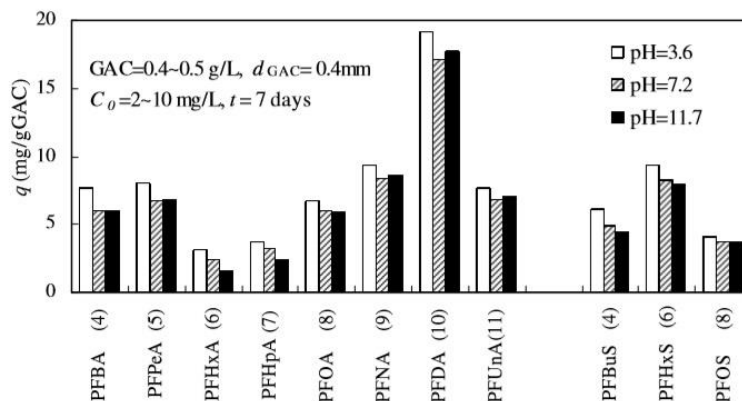


Figura 43: Influenza del pH sulla capacità di adsorbimento di molecole PFAS su solido adsorbente di tipo GAC-F400.

⁵⁵ Qiu, Yong, "Study on treatment technologies for perfluorochemicals in wastewater", 2007

Si può notare come, per ogni classe di PFAS, l'adsorbimento sia favorito in soluzioni di tipo acido (pH=3.6).

Le proprietà della superficie del solido poroso (GAC) possono essere modificate dalle cariche positive (H^+) o negative (OH^-) presenti in soluzione.

In soluzione acida, infatti, la superficie del GAC risulta essere maggiormente carica positivamente ottenendo, quindi, una maggiore affinità con gli anioni dei PFAS.

I processi di separazione su membrane in pressione (e), ultimi della trattazione, sono classificati in:

- Microfiltrazione (MF)
- Ultrafiltrazione (UF)
- Nanofiltrazione (NF)
- Osmosi inversa (RO)

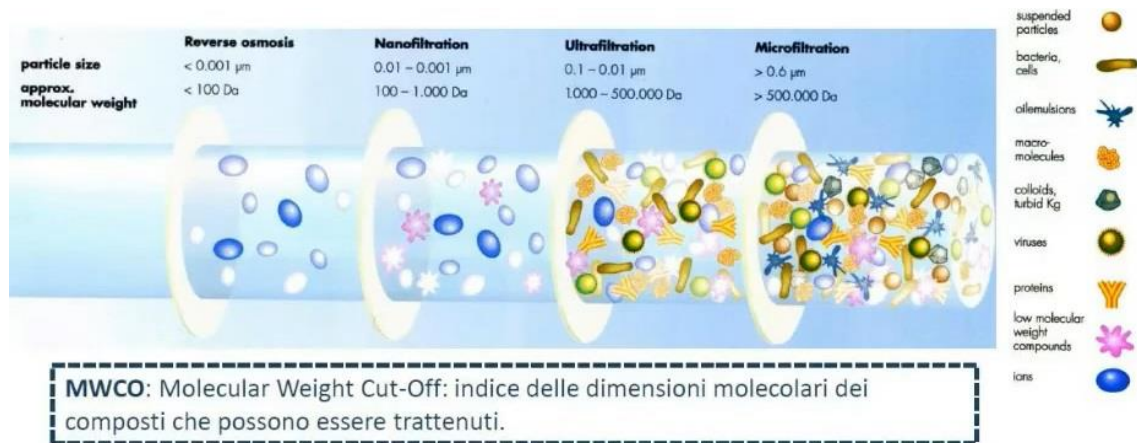


Figura 44: Classificazione dei processi di separazione su membrane in pressione.

Essendo processi basati su una filtrazione fisica operata tramite membrane in pressione, la prima operazione da effettuare è il confronto tra le dimensioni medie delle molecole PFAS con i diversi livelli di porosità caratteristici delle membrane.

Il diametro di una molecola perfluorurata è nell'ordine di 1-2 nm ed è molto più piccolo del diametro dei pori utilizzati nella microfiltrazione (600 nm) e nell'ultrafiltrazione (10 nm), motivo per cui sono entrambe da escludere se si vuole ottenere una rimozione diretta.

È possibile adoperare queste due tecniche appena citate solamente se la molecola accresce le sue dimensioni, necessitando dunque di un processo, posto a monte, di chiariflocculazione adsorbimento su carbone attivo.

Quindi, la rimozione diretta dei PFAS è assicurata esclusivamente da nanofiltrazione (NF) ed osmosi inversa (RO).

La principale problematica connessa a queste due tecniche è la scarsità dei dati presenti in letteratura poiché sono processi raramente presenti in una filiera di trattamento. Spesso si trovano a valle di filiere molto più complesse il cui scopo principale non è la rimozione di PFAS ma di altri composti differenti.

Contestualmente vengono rimossi anche i PFAS ma, la conseguenza di quanto detto, è che i parametri operativi (pressioni da applicare) adottati per la nanofiltrazione e l'osmosi inversa non sono specificatamente ottimizzati per il PFAS e per questo non vengono riportati.

In conclusione, si hanno rese pressoché complete per NF (>90% con maggiore variabilità da composto a composto) e per RO (>99% minore variabilità dei risultati, indipendentemente dal tipo di composto).

11.2. Analisi della sostenibilità

Dopo aver analizzato le caratteristiche delle molecole target e i parametri operativi che influenzano e quindi determinano una migliore prestazione dei processi di trattamento appena descritti, in questa sezione il focus è orientato su un ulteriore fattore: **la sostenibilità della tecnica di rimozione.**

L'università degli studi di Padova, nelle figure del Prof. Lino Conte e dell'Ing. Alessandro Zaggia, ha condotto uno studio che pone l'accento sulla tematica della sostenibilità (sia a livello economico che del livello di maturità) delle tecniche di rimozione di PFAS da matrice acquosa e ne ha presentato i risultati nell'ambito del workshop CIRCE 2020⁵⁶ tenutosi l'11 maggio 2020.

In particolare, i fattori di influenza da loro determinati risultano essere:

- **Caratteristiche dei PFAS da rimuovere:**
 - Stato ionico multiplo dei PFAS (anionico, cationico, non-ionico)
 - Isomerizzazione
 - Differenti gruppi funzionali
 - Mutazione dello stato dei PFAS (degradazione dei precursori)
- **Caratteristiche qualitative della matrice da trattare:**
 - Presenza di contaminanti competitivi
 - Salinità dell'acqua
 - Variabilità della matrice
- **Caratteristiche quantitative:**
 - Volumi da trattare
 - Costi di smaltimento in inceneritore (250-300 €/ton), saturazione delle quote disponibili, necessità di trasporto in inceneritori lontani (1,8-2 €/km)

⁵⁶ Il trattamento dei PFAS nell'ottica dell'economia circolare

Queste informazioni sono state dettagliatamente riportate all'interno della seguente tabella che discrimina anche la tipologia di matrice acquosa, ovvero: acque potabili, acque reflue in uscita da trattamento, acque di processo e rifiuti liquidi.

| Matrice | Caratteristiche qualitative | Caratteristiche quantitative | Caratteristiche PFAS |
|--|--|--|--|
| Acque potabili (rif. potabili) | <ul style="list-style-type: none"> • Acque pulite • COD <1 mg/l • Cond. <2500 μS/cm • SST <1 mg/l | <ul style="list-style-type: none"> • Bassa <50 l/s • Media 50-200 l/s • Alta >200 l/s | <ul style="list-style-type: none"> • Forma: libera, anionica, isomerica • Conc: <1000 ng/l |
| Acque reflue in uscita da trattamento (rif. reflue) | <ul style="list-style-type: none"> • Acque mediamente sporche • COD <160 mg/l • Cond. <2500 μS/cm • SST <80 mg/l | <ul style="list-style-type: none"> • Bassa <50 l/s • Media 50-300 l/s • Alta >300 l/s | <ul style="list-style-type: none"> • Forma: libera e legata (\approx30/70), anionica, cationica, nonionica, isomerica • Conc: 1000-5000 ng/l |
| Acque di processo (rif. processo) | <ul style="list-style-type: none"> • Acque molto sporche • COD 5000 - 10000 mg/l • Cond. 500-50000 μS/cm • SST 20 – 2000 mg/l | <ul style="list-style-type: none"> • Bassa <10 m³/h • Media 10 - 20 m³/h • Alta >20 m³/h | <ul style="list-style-type: none"> • Forma: legata, anionica, cationica, nonionica, isomerica • Conc. 10 – 20000 ng/l |
| Rifiuti liquidi (rif. percolati) | <ul style="list-style-type: none"> • Acque molto sporche • COD 200 – 200000 mg/l • Cond. 5000 – 50000 μS/cm • SST 50 – 50000 mg/l | <ul style="list-style-type: none"> • Bassa <5 m³/h • Media 5 - 15 m³/h • Alta >15 m³/h | <ul style="list-style-type: none"> • Forma: libera e legata (\approx30/70), anionica, cationica, nonionica, isomerica • Conc: 200-200000 ng/l |

Tabella 34: Fattori di influenza della sostenibilità della tecnica di rimozione in base al tipo di matrice.

In questo studio, le tecnologie prese in considerazione per arginare l'inquinamento da composti perfluoroalchilici sono le seguenti quattro:



Figura 45: Tecnologie di rimozione PFAS maggiormente utilizzate. Si tratta di due trattamenti di tipo fisico: adsorbimento su carbone attivo e separazione a membrana e due di tipo chimico (resine a scambio ionico e concentrazione).

Innanzitutto, bisogna sottolineare come lo stato dell'arte di impianti su scala reale preveda solo l'adsorbimento su carbone attivo per acque potabili, infatti risultano pochissimi e parziali i dati di letteratura sulle acque di scarico.

Inoltre, esistono, al momento, solo tipologie di progetti pilota e test di laboratorio per le tecniche a scambio ionico o separazione a membrane.

Un altro aspetto di cui tener conto è la mancanza di un approccio univoco per la rimozione dei PFAS, poiché il tipo di matrice d'interesse e le caratteristiche dei contaminanti, come visto in precedenza, giocano un ruolo fondamentale nella scelta più corretta.

Perciò, per ciascuna tecnologia considerata, il dipartimento di ingegneria industriale dell'Università degli studi di Padova ha presentato una panoramica che va a stimare, in prima istanza, diversi parametri per discriminare i punti di forza e di debolezza in relazione al tipo di matrice acquosa a cui verrà applicato il trattamento.

In particolare, vengono descritti i tratti salienti del **processo di trattamento**, il livello di **applicazione su scala reale** (tramite il parametro dell'applicabilità/maturità), la **capacità di rimozione del carico totale** dei PFAS (efficacia), la **capacità di trattenere selettivamente** i PFAS (selettività), il **livello di pretrattamento richiesto**, i **costi d'impianto e di esercizio**.

Infine, per ciascuna tecnica in relazione alla singola matrice, viene assegnato un giudizio qualitativo globale che vada a classificare la possibile soluzione come ottimale, buona o negativa.

Sono state considerate delle potenzialità (portate) medie per ciascuna tipologia di impianto: 100 l/s per le acque potabili, 200 l/s per acque reflue, 15 m³/h per acque di processo e 10 m³/h per percolati di discarica.

All'interno dei costi d'impianto rientrano i costi dei pretrattamenti ma non dei post-trattamenti, mentre i costi di esercizio fanno riferimento a una stima dei costi di smaltimento dei reflui prodotti.

L'adsorbimento su carbone attivo, unica tecnologia al momento presente su impianti in scala reale, è la prima delle alternative analizzate:

| Carbone attivo in polvere/granulare | | | | |
|-------------------------------------|--|-------------------------|----------------------|----------------------|
| Descrizione trattamento | Letto di materiale in polvere/granulare filtrante con elevata capacità adsorbente che trattiene in virtù di forze di interazione molecolare le sostanze organiche. | | | |
| | Potabili | Reflue | Processo | Percolati |
| Applicabilità/Maturità | Dimostrata | Parzialmente dimostrata | Potenziale | Potenziale |
| Efficacia su C ₄ * | Modesta | Modesta | Modesta | Modesta |
| Selettività su PFAS | Variabile | Scarsa | Scarsa | Scarsa |
| Pretrattamento | Modesto | Spinto | Molto spinto | Molto spinto |
| Riferimento potenzialità | 100 l/s | 200 l/s | 15 m ³ /h | 10 m ³ /h |
| Costi impianto | 150 k€ | 400 - 500 k€ | 35 – 45 k€ | 22 – 30 k€ |
| Costi esercizio annui | 160 -180 k€ | 5.5 – 6.5 M€ | 6 – 7 M€ | 4.5 – 5.5 M€ |
| | | | | |

Tabella 35: Panoramica del trattamento PFAS su carbone attivo per differenti matrici acquose. Stime di carattere qualitativo basate su costi di impianto di massima e su costi di esercizio relativi solo a costi di sostituzioni materiali filtranti. Il colore verde testimonia una valutazione globale positiva mentre il rosso negativa. *Con efficacia su C₄ si intende l'efficacia di abbattimento sui PFAS a catena corta.

Le acque potabili risultano l'unica matrice a cui è applicabile, al momento, questo trattamento in virtù dei costi contenuti (nonostante le elevate portate in gioco) e della ormai dimostrata maturità della tecnica. Le altre alternative, infatti, necessitano di ulteriori sviluppi soprattutto nella sperimentazione.

Il solido poroso convenzionalmente applicato è il **carbone attivo** (in forma granulare, GAC o in polvere, PAC). L'efficacia del trattamento sulla singola sostanza è da valutarsi con riferimento alla contemporanea presenza di altri composti organici nella matrice acquosa (effetto competitivo) e alla cinetica del processo.

Proprio in relazione a questo ultimo aspetto, mettendo a confronto i due tipi di cinetica del carbone attivo in forma granulare (GAC) e in polvere (PAC) nel trattamento di PFOA e PFOS⁵⁷, è risultato che il secondo ha una cinetica più performante.

⁵⁷ YU et al., 2009 Wat.Res.

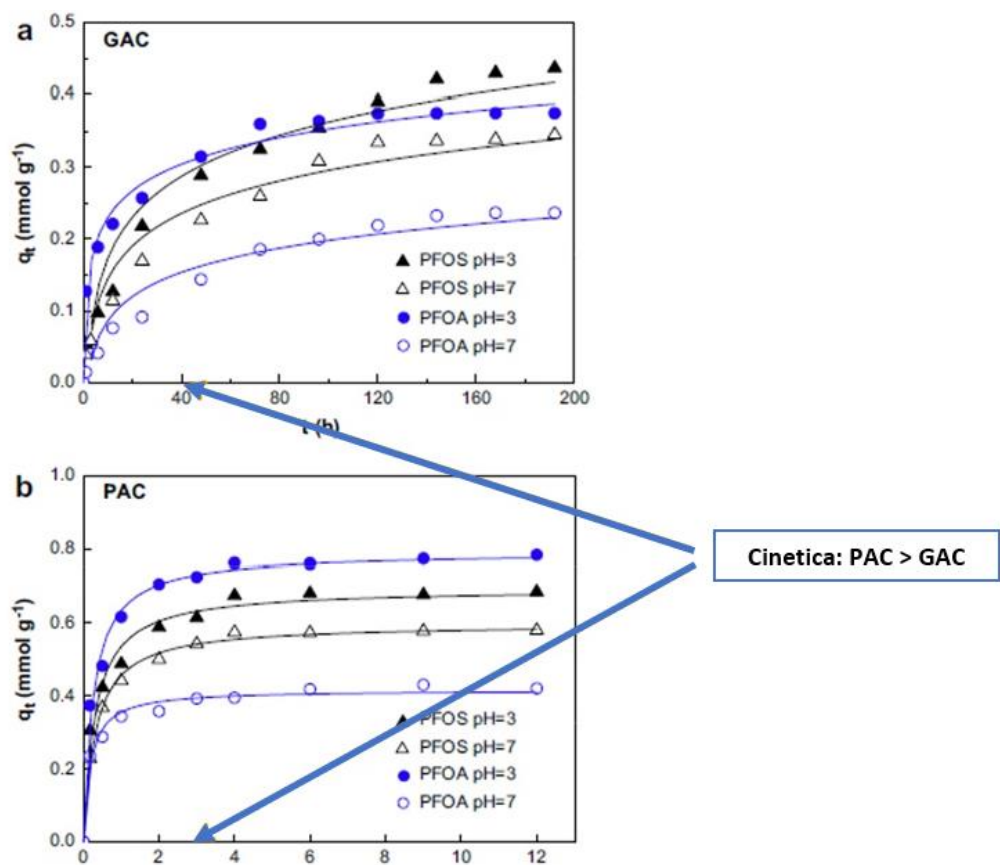


Figura 46: Confronto fra cinetica di un carbone attivo granulare (a) e uno in polvere (b).

La separazione a membrana (nanofiltrazione/osmosi inversa) rappresenta un trattamento di tipo fisico con le seguenti peculiarità:

| Separazione a membrana (nanofiltrazione/osmosi inversa) | | | | |
|---|--|-----------------|--------------------------|--------------------------|
| Descrizione trattamento | Separazione mediante membrane semipermeabili di tutte le specie dissolte. Pressioni di lavoro crescenti in funzione della salinità | | | |
| | Potabili | Reflue | Processo | Percolati |
| Applicabilità/Maturità | Potenziale | Potenziale | Sperimentale | Sperimentale |
| Efficacia su C_4^* | Totale | Totale | Totale | Totale |
| Selettività su PFAS | Non applicabile | Non applicabile | Non applicabile | Non applicabile |
| Pretrattamento | Modesto | Molto spinto | Molto spinto | Molto spinto |
| Riferimento potenzialità | 100 l/s | 200 l/s | 15 m^3/h | 10 m^3/h |
| Impianto | 1 – 1.5 M€ | 2.4 – 2.6 M€ | 250 – 270 k€ | 250 – 300 k€ |
| Esercizio annui | 60 – 65 M€ | 120 – 150 M€ | 8 – 9 M€ | 6 – 7 M€ |
| | | | | |

Tabella 36: Panoramica del trattamento PFAS tramite filtrazione a membrana per differenti matrici acquose. Stime di carattere qualitativo basate su costi di impianto di massima per impianti di pretrattamento ove richiesti e su costi di esercizio relativi solo a costi di smaltimento dei concentrati. Il colore rosso riguarda una valutazione globale negativa. *Con efficacia su C_4 si intende l'efficacia di abbattimento sui PFAS a catena corta.

L'osmosi inversa è un fenomeno che prevede il passaggio dell'acqua attraverso una speciale membrana semipermeabile.

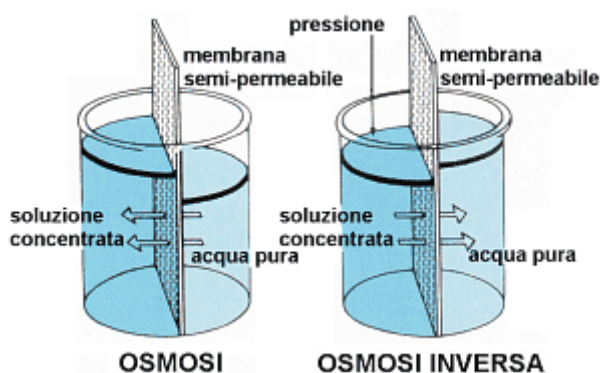


Figura 47: Osmosi e Osmosi inversa, principi di funzionamento.

I moderni impianti di osmosi inversa sono in grado di rendere potabili le acque con un'elevata concentrazione di sali e di inquinanti.

La separazione dell'acqua da PFAS avviene tramite sofisticati meccanismi di diffusione e dissoluzione⁵⁸, ovvero l'acqua da trattare viene direzionata verso la membrana filtrante da una pompa, che esercita una pressione per ottenere due flussi in uscita.

L'acqua che attraversa la membrana costituisce il permeato e che risulterà libera da PFAS.

Contrariamente, l'acqua rimanente con un'elevata concentrazione di composti fluorurati, il cosiddetto concentrato, viene inviata a un successivo trattamento.

Gli elevatissimi costi di esercizio, dell'ordine di milioni di euro, derivano dal fatto che in Italia non sono presenti impianti autorizzati al trattamento di questi rifiuti speciali.

Motivo per cui lo smaltimento del concentrato dovrebbe essere affidato a paesi in cui è possibile effettuare lo smaltimento (es. Olanda e Germania), rendendo i costi di gestione non sostenibili poiché bisogna aggiungere ai costi del trattamento di osmosi inversa, anche quelli di trasporto del concentrato e del relativo trattamento presso un impianto autorizzato fuori dall'Italia.

Al momento, dunque, l'osmosi inversa rimane ancora una tecnologia scarsamente presa in considerazione se non per applicazioni di tipo domestico.

⁵⁸ Il disciogliersi di una sostanza in un solvente o la sua trasformazione in un prodotto solubile per mezzo di un liquido d'attacco.

Passando, invece, ad un trattamento di tipo chimico, le resine a scambio ionico presentano la medesima problematica degli elevati costi di gestione dell'impianto ad osmosi inversa appena descritto, però, rappresenta una soluzione competitiva (in relazione all'adsorbimento) per la depurazione delle acque potabili in quanto ha una maggiore efficacia sulle molecole a catena corta:

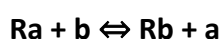
| Resine a scambio ionico | | | | |
|-------------------------------|---|--------------|----------------------|----------------------|
| Descrizione trattamento | Letto di materiale sintetico con elevata capacità di scambio che trattiene le sostanze ioniche. | | | |
| | Potabili | Reflue | Processo | Percolati |
| Applicabilità/Maturità | Parzialmente dimostrata | Sperimentale | Potenziale | Potenziale |
| Efficacia su C ₄ * | Apprezzabile | Apprezzabile | Apprezzabile | Apprezzabile |
| Selettività su PFAS | Variabile | Scarsa | Scarsa | Scarsa |
| Pretrattamento | Modesto | Spinto | Molto spinto | Molto spinto |
| Riferimento potenzialità | 100 l/s | 200 l/s | 15 m ³ /h | 10 m ³ /h |
| Impianto | 150 k€ | 300 – 600 k€ | 30 – 50 k€ | 20 – 40 k€ |
| Esercizio annui | 180 – 240 k€ | 3 – 12 M€ | 16 – 18 M€ | 8 – 10 M€ |
| | | | | |

Tabella 37: Panoramica del trattamento PFAS tramite resine a scambio ionico per differenti matrici acquose. Stime di carattere qualitativo basate su costi di impianto di massima e su costi di esercizio relativi solo a costi di sostituzione di materiali filtranti. Il colore rosso riguarda una valutazione globale negativa, mentre il giallo una valutazione buona. *Con efficacia su C₄ si intende l'efficacia di abbattimento sui PFAS a catena corta.

Lo scambio ionico è un processo reversibile che avviene tra una soluzione (contenente PFAS in questo caso) e una sostanza scambiatrice, generalmente una resina sintetica.

Le resine sono costituite da polimeri insolubili di forma sferica, con diametri generalmente dell'ordine di 0,5 - 1 mm, che possiedono la capacità di scambiare ioni con la soluzione che le attraversa.

Se si indica con "R" la resina e con "a" e "b" i due ioni che intervengono nel processo di scambio ionico, allora lo stesso può sinteticamente rappresentarsi attraverso la seguente reazione:



Equazione 6: Reazione di scambio ionico.

La doppia freccia sottintende che lo scambio sia reversibile e, quindi, l'equilibrio chimico sarà funzione delle concentrazioni delle specie ioniche che partecipano alla reazione.

Esistono due famiglie fondamentali di resine: cationiche e anioniche, ognuna delle quali però può essere forte o debole.

A seconda del tipo di ione che sono in grado di scambiare le resine vengono classificate in cationiche o anioniche, e in funzione del gruppo funzionale possono essere forti o deboli.

L'ultima tecnica passata in rassegna, invece, descrive una valida soluzione al trattamento delle acque reflue e di processo:

| Concentrazione sottovuoto a multiplo effetto | | | | |
|--|---|-----------------|----------------------|----------------------|
| Descrizione trattamento | Separazione mediante distillazione dell'acqua in concentratori in cascata con recupero dei calori latenti in cascata (8-10 effetti) | | | |
| | Potabili | Reflue | Processo | Percolati |
| Applicabilità/Maturità | Potenziale | Potenziale | Sperimentale | Sperimentale |
| Efficacia su C ₄ * | Apprezzabile | Apprezzabile | Apprezzabile | Apprezzabile |
| Selettività su PFAS | Non applicabile | Non applicabile | Non applicabile | Non applicabile |
| Pretrattamento | Assente | Modesto | Modesto | Modesto |
| Riferimento potenzialità | 100 l/s | 200 l/s | 15 m ³ /h | 10 m ³ /h |
| Impianto | 40 - 50 M€ | 80 - 100 M€ | 3 - 4 M€ | 2 - 3 M€ |
| Esercizio annui | 19 - 20 M€ | 35 - 40 M€ | 750 - 800 k€ | 550 - 600 k€ |
| | | | | |

Tabella 38: Panoramica del trattamento PFAS tramite concentrazione per differenti matrici acquose. Stime di carattere qualitativo basate su costi di impianto di massima e su costi di esercizio relativi solo a costi di sostituzione di materiali filtranti. Il colore rosso riguarda una valutazione globale negativa, mentre il giallo una valutazione buona. *Con efficacia su C₄ si intende l'efficacia di abbattimento sui PFAS a catena corta.

La valutazione globale assegnata per le acque di processo e per i percolati di scarica risulta essere "buona" (colore giallo) e non ottimale (colore verde) poiché la tecnologia è ancora in fase di sperimentazione. Infatti, la SICIT di Arzignano (VI) ha inviato una domanda di brevetto per questa particolare tecnologia denominata "Concentrazione M.M.E. (multiple effect evaporation) e polishing in osmosi inversa".

Il refluo, contenente il solvente e una miscela di PFAS, viene dapprima pretrattato e in seguito inviato ad un evaporatore a multiplo effetto (stadio 2 in figura) in cui si va a ridurre il residuo a quantità minime.

I parametri operativi dell'evaporatore (pressioni d'esercizio) variano in funzione della composizione della miscela in ingresso. La pressione deve essere regolata in modo tale da evitare che alcuni dei PFAS presenti in miscela raggiungano la loro temperatura di ebollizione e migrino in fase gassosa. Inoltre, bisognerà garantire un abbassamento progressivo della temperatura di ebollizione del solvente (acqua) nei successivi stadi dell'evaporatore per far sì che il calore latente prodotto dall'evaporazione fornisca un contributo entalpico utile all'evaporazione dello stadio immediatamente successivo.

Tutto ciò può essere realizzato garantendo un profilo decrescente delle pressioni in gioco poiché così facendo si andrà a ridurre la temperatura di ebollizione dell'acqua. L'evaporatore a multiplo effetto, quindi, è un'apparecchiatura caratterizzata da un elevato risparmio energetico.

La soluzione finale (solvente residuo non evaporato più PFAS) andrà al trattamento di osmosi inversa (stadio 3 in figura) da cui si otterrà acqua di recupero che verrà riutilizzata nel ciclo produttivo.

I residui di PFAS provenienti dai tre stadi fin qui descritti verranno convogliati ad un trattamento di ossidazione termica (stadio 4 in figura) che produrrà un residuo minimo da destinare alla discarica. Lo stadio successivo prevede la cogenerazione di energia e calore prodotti dalla reazione di ossidazione che andranno ad alimentare, in parte, l'evaporazione in atto nel concentratore a multiplo effetto.

L'ultimo step riguarda il trattamento dei fumi prodotti durante l'ossidazione prima di ottenere dei gas depurati.

Le specifiche riguardanti il bilancio idrico e l'abbattimento dei PFAS vengono stimate nel seguente ordine di grandezza:

| Bilancio idrico | Recupero | Smaltimento |
|-----------------|----------|-------------|
| | ~ 95-97% | ~ 3-5% |

Tabella 39: Stima del bilancio idrico del trattamento a concentrazione M.M.E. con osmosi inversa.

| Abbattimento PFAS |
|-------------------|
| ~97-99% |

Tabella 40: Stima dell'abbattimento dei PFAS del trattamento a concentrazione M.M.E. con osmosi inversa.

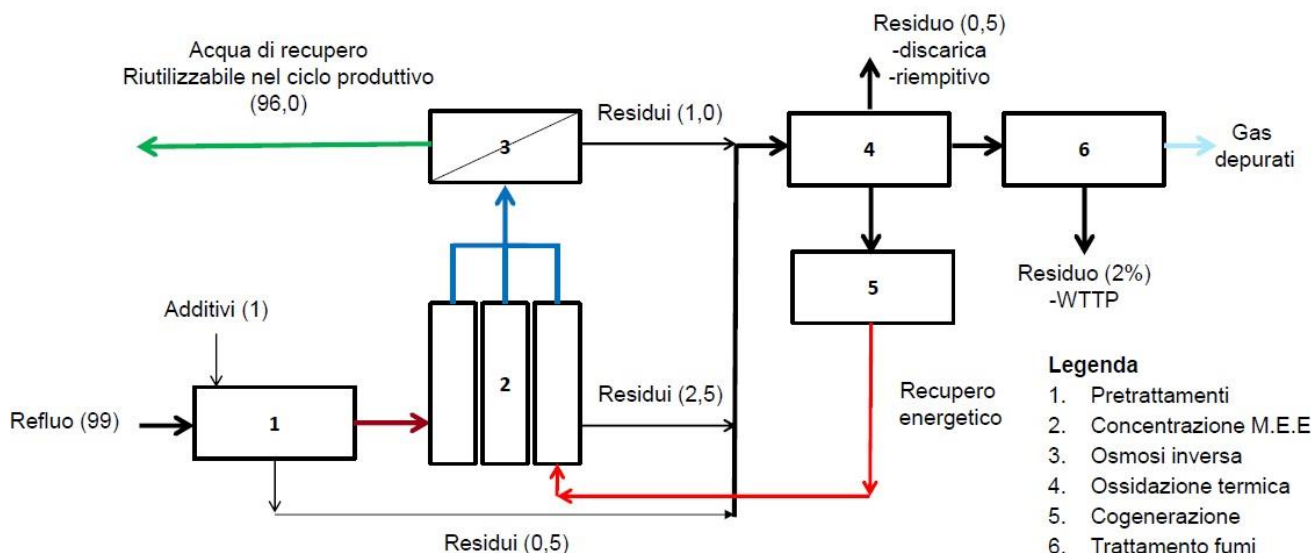


Figura 48: Schema di principio del trattamento di concentrazione M.M.E. con osmosi inversa.

Da questa breve panoramica generale ciò che ne scaturisce è l'evidenza di una mancata soluzione per la matrice "acque reflue in uscita da trattamento" (rif. Acque reflue, vedi tab.34) poiché fanno solitamente riferimento ad impianti ad alte capacità (portate) che comportano dei costi di gestione sproporzionati rispetto alle altre opzioni.

Inoltre, la composizione tipica di questo tipo di acque vede la presenza di numerose forme di PFAS (libera e legata (≈30/70), anionica, cationica, non-ionica, isomerica) che, combinata alle medie concentrazioni presenti (acque mediamente sporche) rende ancor più complesso l'abbattimento.

Infatti, paradossalmente, dal punto di vista delle rese di abbattimento, l'impatto è molto più evidente in soluzione molto concentrate (acque molto sporche).

11.3. Il progetto PFAS remover

In data 09/07/2020 ho avuto l'opportunità grazie ad ARPA Lombardia, nelle figure della Dott.ssa Emma Porro e del Dr. Domenico Marchesini, di poter visitare, presso lo stabilimento di S.T.A. Società trattamento acque S.r.l. di Mantova, l'impianto pilota dotato di tecnologia PFAS Remover.

La tecnologia è stata brevettata da Erica S.r.l., società che opera da oltre 25 anni nel settore dei rifiuti industriali e che possiede una divisione dedicata ai percolati di discarica.

L'Ing. Edoardo Slavik, coordinatore del progetto PFAS remover, ne ha esposto il funzionamento e le potenzialità future.

Si tratta di una filtrazione su carbone attivo applicata ai percolati di discarica.

L'analisi della sostenibilità di questo tipo di tecnica applicata ai percolati di discarica, già analizzata in precedenza in questo testo tramite lo studio dell'Università di Padova, sottolineava una applicabilità potenziale ma che necessita di ulteriori approfondimenti attraverso sperimentazioni in campo. In questo contesto si inserisce, dunque, l'attività promossa da Erica S.r.l.

Per i percolati di discarica è necessario trovare delle tecnologie idonee a lavorare su grandi volumi e per lunghi periodi (poiché, ad esempio, alcuni composti che sono fuori produzione continueranno ad essere generati nei percolati di discarica per molti anni).

Un altro aspetto analizzato nel corso della sperimentazione è che non esiste un percolato, tra quelli analizzati in Italia (discariche di rifiuti industriali, urbani e inerti) che non contenga PFAS.

Per via dei grandi volumi in gioco (milioni di mc in Italia, tutti con presenza di PFAS) e per sfruttare al meglio le economie di scala, questa tecnologia risulta applicabile preferibilmente presso gli impianti di depurazione piuttosto che decentrare il trattamento nel luogo di produzione.

Inoltre, il trattamento del percolato effettuato in discarica genera comunque un rifiuto liquido (più o meno concentrato) che deve essere smaltito in altro impianto idoneo (per via termica).

Un impianto standard di depurazione consta in un trattamento chimico-fisico seguito da un trattamento biologico a fanghi attivi, quindi esistono, di fatto, 3 possibili opzioni in cui collocare il PFAS remover con differenti considerazioni da porre in risalto:

- **A valle dell'intera filiera di trattamento** (dopo il trattamento biologico): massima redditività tecnico/economica (poiché i carboni lavorano nelle migliori condizioni) ma presenza certa dei PFAS nei fanghi biologici e maggiori volumi idrici da trattare.
- **A valle del trattamento chimico-fisico**: migliori performances (poiché il processo chimico-fisico agisce sulla sostanza organica ma ha anche un certo effetto sui composti perfluorurati) e minori costi, ma possibile presenza dei PFAS nei fanghi chimici.
- **A monte dell'impianto di depurazione**: la soluzione più complessa in quanto la tecnologia viene applicata sul percolato "tal quale", ma è indubbiamente l'opzione migliore dal punto di vista della sostenibilità ambientale, in quanto elimina la presenza dei PFAS dai fanghi.

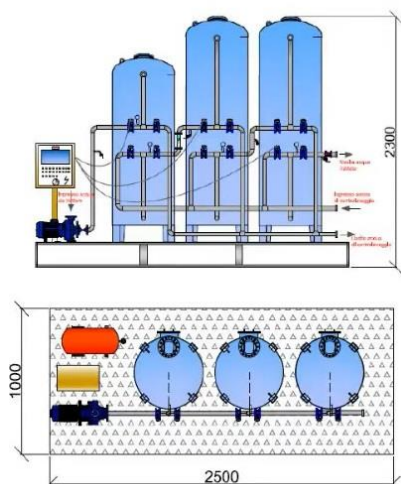
Il valore aggiunto di questa tecnica è la riattivazione del carbone attivo, ovvero lo stesso adsorbente potrà essere riutilizzato una volta che verranno desorbiti gli inquinanti, rappresentando una soluzione in linea nell'ottica dell'economia circolare.

Dopo alcuni test in laboratorio su singoli percolati e miscele di percolati rappresentativi di alcune discariche del Nord Italia e dopo aver costruito le isoterme di adsorbimento, sono stati selezionati **due tipi di carbone attivo da porre in serie** di differente natura e porosità che rappresentassero la migliore combinazione.

Successivamente è stato quindi progettato l'impianto pilota (circa 10 mc/giorno in continuo) e nel 2018 è partita la prima sperimentazione, presso un impianto di depurazione del gruppo S.T.A. Trattamento Acque, localizzato in Provincia di Cremona, già autorizzato al trattamento dei percolati di discarica e coincisa nel periodo in cui la problematica dell'inquinamento delle acque da PFAS in Veneto cominciava a riscuotere una risonanza sempre maggiore.



Figura 49: PFAS remover, impianto di Cremona (CR)



| Specifiche | |
|--------------------------|----------------|
| Portata oraria max [l/h] | 500 |
| Peso a vuoto [kg] | 800 |
| Ingombro [mm] | 2500x1000x2300 |
| Materiale colonne | Inox 304 |
| Materiale tubazioni | PVC |

Figura 50: Impianto PFAS remover, vista di fronte e dall'alto.



Figura 51: Strumentazione e controllo dell'impianto.

L'impianto, interamente automatizzato, è composto da:

- Pompa di carico
- Filtro a sabbia (pretrattamento, prima colonna più bassa) e due filtri a carboni attivi differenti
- Quadro elettrico di comando e PLC (programmable logic solver) che controlla automatismi e valvole
- Tubazioni in acciaio inox e valvole pneumatiche in PVC
- Flussimetro per la regolazione della portata, contaltri meccanico in uscita e manometri
- Compressore dell'aria

La prima sperimentazione, condivisa interamente con ARPA Lombardia, consisteva in 4 cicli sperimentali su tipologie di percolati diversi e rappresentativi dei percolati (trattati in totale 220 mc di percolato), ponendo la tecnologia a monte dell'intero impianto di depurazione.

Essendo una tecnologia per lo più applicata sulla matrice delle acque potabili (acque "pulite" a basso carico di COD⁵⁹), si è resa necessaria una approfondita sperimentazione per studiare:

- l'effetto matrice e gli effetti competitivi tipici, invece, di una importante matrice organica come quella rappresentata da un percolato.
- verificare approfonditamente il comportamento dei carboni attivi anche sui PFAS a catena corta, vista la minor efficacia già verificata nel trattamento di acque a basso contenuto organico (e nota in letteratura).
- stimare con cura i costi di investimento e di gestione della tecnologia

⁵⁹ Chemical oxygen demand, rappresenta la quantità di ossigeno necessaria per la completa ossidazione per via chimica dei composti organici e inorganici presenti in un campione di acqua.

Di seguito vengono riportati i valori analitici delle concentrazioni di PFAS, sia a catena lunga che corta, riscontrati nell'impianto di Casalmaggiore (CR):

| Ciclo speriment. | Regione | COD | PFOA (8) | PFOS (8) | PFHxA (6) | PFPEA (5) | PFBA (4) | PFBS (4) | Σ PFAS |
|------------------|---------------|--------|----------|----------|-----------|-----------|----------|----------|--------|
| | | [mg/l] | [ng/l] | [ng/l] | [ng/l] | [ng/l] | [ng/l] | [ng/l] | [ng/l] |
| S.T.A. n.1 | Mix percolati | 1250 | 1140 | 27 | 510 | 140 | 1580 | 1170 | 4567 |
| S.T.A. n.2 | Lombardia | 3440 | 16200 | 450 | 3540 | 1470 | 4050 | 142000 | 167710 |
| S.T.A. n.3 | Lombardia | 13000 | 52000 | 1600 | 5900 | 800 | 8100 | 168000 | 236400 |
| S.T.A. n.4 | Veneto | 1260 | 9100 | 398 | 5500 | 3310 | 11100 | 16300 | 45708 |

Tabella 41: Risultati dei 4 cicli sperimentali effettuati nell'impianto di trattamento di Casalmaggiore (CR). Tra parentesi indicato il numero di atomi di carbonio per ciascuna specie PFAS.

Come si può vedere sono stati scelti volutamente 4 percolati a differente carico di COD e di somma di PFAS per poter valutare, in diverse condizioni di matrice, le soluzioni ottimali in termini di abbattimento.

In seguito, nel 2019, ha avuto luogo una seconda sperimentazione presso l'impianto di depurazione Ireti S.p.A. a Parma, con lo scopo di verificare il funzionamento dell'impianto pilota nella "normale" vita di un impianto di depurazione.

Infatti, l'installazione sperimentale è stata introdotta nel normale processo di funzionamento dell'impianto di depurazione, approvvigionandolo con il mix normalmente ricevuto dall'impianto stesso e non con miscele ad hoc come nella prima sperimentazione di Cremona.

In questo caso il pilota è stato posizionato a valle dell'impianto chimico-fisico e a monte dell'impianto di depurazione a fanghi attivi.

In più, per affinare la rimozione dei PFAS a catena corta è stata inserita una ulteriore colonna a carboni attivi (terza colonna).

Con questa seconda sperimentazione sono stati trattati circa 250 mc di percolato ed è stata ulteriormente approfondita la stima dei costi gestionali.



Figura 52: PFAS remover a Parma (PR) con colonna aggiuntiva.

11.3.1. Confronto delle rese di abbattimento tra le due sperimentazioni

I dati risultanti dalle due sperimentazioni dell'impianto pilota derivano dall'analisi di 145 campioni nell'impianto di Casalmaggiore (CR) con relativi 3573 singoli parametri analitici rilevati (COD, TOC⁶⁰...) e 80 campioni in quello di Parma (PR) con un totale di 1517 singoli parametri.

Di seguito vengono riportate le posizioni in cui veniva preso il campione per il monitoraggio nei due impianti.

Mentre nella prima sperimentazione le prese per il monitoraggio venivano fatte anche a diverse altezze della singola colonna a carboni attivi, nella seconda venivano rilevati solamente i campioni in ingresso e uscita dalle colonne per motivi di tempistica delle operazioni di analisi visto che si trattava di una sperimentazione limitata nel tempo.

⁶⁰ Carbonio organico totale (TOC) è una misura della quantità di carbonio legato in un composto organico ed è spesso utilizzato come indicatore non-specifico della qualità delle acque o nell'analisi dei fumi risultanti dai processi di combustione come indice del livello di completezza della combustione stessa.

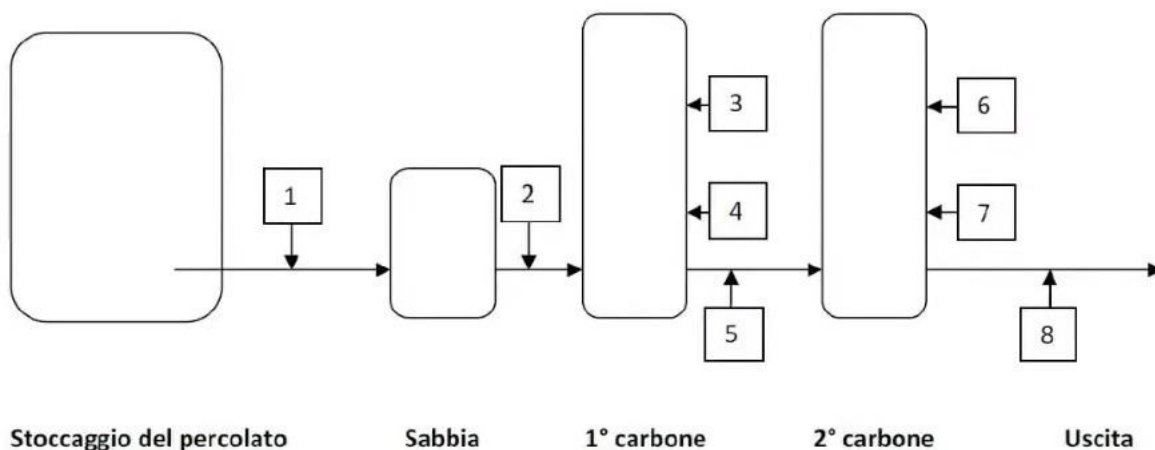


Figura 53: Prese di campionamento nell'impianto PFAS remover di Casalmaggiore (CR).

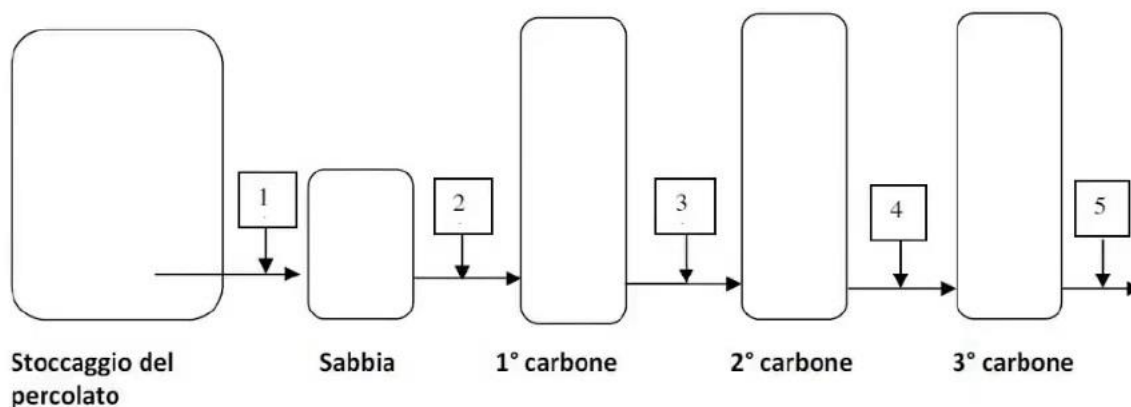


Figura 54: Prese di campionamento nell'impianto PFAS remover di Parma (PR), con la terza colonna a carboni attivi.

Sono stati effettuati cicli da 50 mc e la progressione delle rese di abbattimento, nel corso della prima sperimentazione, è la seguente:

| Giorno 13 luglio 2018 - mc trattati: 6 | | UM | Punto di campionamento | | | | | | | | ρ | |
|--|--------------------------------|---------|------------------------|-------|---|---|-------|---|---|---|-------|---------|
| | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | | |
| Sostanza secca (Residuo a 105°C) | UNI EN 14346:2007 Met A | % | 1,62 | 1,58 | | | 2,61 | | | | 2,35 | n.a. |
| Conducibilità a 25°C | APAT CNR IRSA 2030 Man 29 2003 | μS/cm | 27500 | 27500 | | | 27500 | | | | 27400 | n.a. |
| Concentrazione ioni idrogeno (pH) | APAT CNR IRSA 2060 Man 29 2003 | | 7,84 | 7,88 | | | 7,84 | | | | 7,85 | n.a. |
| Richiesta chimica di ossigeno (COD) | ISO 15705:2002 | mg O2/l | 1260 | 1140 | | | 876 | | | | 308 | 76% |
| Carbonio organico totale (TOC) | UNI EN 1484:1999 | mg/kg | 458 | 442 | | | | | | | <50,0 | > 88% |
| PFOA (Perfluoro-n-octanoic acid) | ISO 25101:2009(E) | ng/l | 9100 | 8800 | | | <50 | | | | <50 | > 98% |
| PFOS (Perfluoro-1-octanesulfonate) | ISO 25101:2009(E) | ng/l | 398 | 400 | | | <25 | | | | <25 | > 93% |
| PFBS (Perfluoro-1-butanesulfonate) | ISO 25101:2009(E) | ng/l | 16300 | 16700 | | | <50 | | | | <50 | > 99% |
| SOMMATORIA PFOA + PFOS | | ng/l | 9498 | 9200 | | | <50 | | | | <50 | > 99% |
| SOMMATORIA ALTRI PFAS | | ng/l | 37917 | 38338 | | | 1030 | | | | < 50 | > 99,9% |
| SOMMATORIA TOTALE PFAS | | ng/l | 47415 | 47538 | | | 1030 | | | | < 50 | > 99,9% |

Tabella 42: Rese di abbattimento dopo 6 mc trattati.

| Giorno 18 luglio 2018 - mc trattati: 25 - set analitico: 1+2 | | UM | Punto di campionamento | | | | | | | | ρ |
|--|--------------------------------|---------|------------------------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|
| | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | |
| Sostanza secca (Residuo a 105°C) | UNI EN 14346:2007 Met A | % | 1,64 | 1,65 | | | 1,57 | | | 1,58 | n.a. |
| Conducibilità a 25°C | APAT CNR IRSA 2030 Man 29 2003 | μS/cm | 29200 | 29100 | | | 29100 | | | 29000 | n.a. |
| Concentrazione ioni idrogeno (pH) | APAT CNR IRSA 2060 Man 29 2003 | | 7,85 | 7,93 | 7,87 | 7,79 | 7,87 | 7,95 | 7,88 | 7,86 | |
| Richiesta chimica di ossigeno (COD) | ISO 15705:2002 | mg O2/l | 1170 | 1450 | 1270 | 1000 | 770 | 634 | 680 | 574 | 51% |
| Carbonio organico totale (TOC) | UNI EN 1484:1999 | mg/kg | 416 | 442 | 369 | 307 | 287 | 200 | 181 | 146 | 65% |
| PFOA (Perfluoro-n-octanoic acid) | ISO 25101:2009(E) | ng/l | 9700 | 9200 | 7500 | 5000 | 1450 | 710 | 300 | 154 | 98% |
| PFOS (Perfluoro-1-octanesulfonate) | ISO 25101:2009(E) | ng/l | 400 | 510 | 271 | 188 | 43 | <25 | <25 | <25 | > 94% |
| PFBS (Perfluoro-1-butanesulfonate) | ISO 25101:2009(E) | ng/l | 14900 | 12800 | 13800 | 11700 | 25500 | 2510 | 1060 | 620 | 96% |
| SOMMATORIA PFOA + PFOS | | ng/l | 10100 | 9710 | 7771 | 5188 | 1493 | 710 | 300 | 154 | 98% |
| SOMMATORIA ALTRI PFAS | | ng/l | 37151 | 33621 | 32593 | 34779 | 100568 | 17769 | 12606 | 10740 | 71% |
| SOMMATORIA TOTALE PFAS | | ng/l | 47251 | 43331 | 40364 | 39967 | 102061 | 18479 | 12906 | 10894 | 77% |

Tabella 43: Rese di abbattimento dopo 25 mc trattati.

| Giorno 24 luglio 2018 - mc trattati: 49 - set analitico: 1+2 | | UM | Punto di campionamento | | | | | | | | ρ |
|--|--------------------------------|---------|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | |
| Sostanza secca (Residuo a 105°C) | UNI EN 14346:2007 Met A | % | 2,13 | 1,55 | | | 2,29 | | | 1,37 | n.a. |
| Conducibilità a 25°C | APAT CNR IRSA 2030 Man 29 2003 | μS/cm | 25400 | 25500 | | | 25400 | | | 25400 | n.a. |
| Concentrazione ioni idrogeno (pH) | APAT CNR IRSA 2060 Man 29 2003 | | 8,07 | 8,09 | 7,95 | 7,95 | 8,06 | 7,94 | 7,93 | 7,99 | |
| Richiesta chimica di ossigeno (COD) | ISO 15705:2002 | mg O2/l | 1000 | 1430 | 1090 | 1000 | 766 | 694 | 770 | 700 | 30% |
| Carbonio organico totale (TOC) | UNI EN 1484:1999 | mg/kg | 389 | 381 | 366 | 336 | 253 | 237 | 209 | 244 | 37% |
| PFOA (Perfluoro-n-octanoic acid) | ISO 25101:2009(E) | ng/l | 14500 | 13000 | 10700 | 9600 | 2900 | 3830 | 2290 | 550 | 96% |
| PFOS (Perfluoro-1-octanesulfonate) | ISO 25101:2009(E) | ng/l | 5700 | 770 | 530 | 397 | 81 | 86 | 88 | <25 | > 95% |
| PFBS (Perfluoro-1-butanesulfonate) | ISO 25101:2009(E) | ng/l | 11000 | 10400 | 10200 | 11700 | 12000 | 11100 | 7900 | 3400 | 69% |
| SOMMATORIA PFOA + PFOS | | ng/l | 15070 | 13770 | 11230 | 9997 | 2981 | 3916 | 2378 | 550 | 96% |
| SOMMATORIA ALTRI PFAS | | ng/l | 30297 | 29560 | 29450 | 31686 | 36262 | 34621 | 30493 | 21252 | 30% |
| SOMMATORIA TOTALE PFAS | | ng/l | 45367 | 43330 | 40680 | 41683 | 39243 | 38537 | 32871 | 21802 | 52% |

Tabella 44: Rese di abbattimento dopo 49 mc trattati.

Si può notare che a carbone pulito, dopo soli 6 mc trattati, il COD viene abbattuto del 76% e i PFAS, invece, inizialmente sono interamente abbattuti.

Successivamente, dopo 25 mc, inizia una degradazione dell'abbattimento e si vede come le rese del COD e TOC sono scese moltissimo (fino al 50-60%) mentre per i PFAS bisogna cominciare ad effettuare una distinzione tra PFAS a catena lunga (sommatoria PFOA e PFOS) e quelli a catena corta.

Infatti, i primi dimostrano ancora rese ottimali (98%) contrariamente a quelle riferite alla sommatoria dei restanti PFAS che si attesta a percentuali inferiori.

La forbice si allarga molto di più a fine ciclo (50 mc) poiché solamente i PFAS a catena lunga sono abbattuti in maniera efficace (96%), mentre sia COD, TOC e PFAS a catena corta risultano poco assorbiti.

In nessun caso i carboni attivi utilizzati, con cicli da 50 mc, sono stati portati ad esaurimento come dimostrano le alte percentuali di abbattimento di PFOA e PFOS.

La seconda sperimentazione, condotta a Parma, aveva tra i suoi obiettivi quello di migliorare le efficienze soprattutto nel trattamento dei PFAS a catena corta, con l'aggiunta della terza colonna a carboni attivi (contenente uno dei due carboni, differenti tra loro, delle prime due colonne in serie).

Infatti, dai risultati riportati nelle tabelle sottostanti, si evince come a fine ciclo (circa 50 mc trattati) anche i PFAS a catena corta mantengono delle rese di abbattimento accettabili (>80%).

Sono, comunque, tutti risultati da testare di percolato in percolato (qui ad esempio carico di COD medio).

| Giorno 13 maggio 2019 - mc trattati: 4 | UM | Punto di campionamento | | | | | ρ (*) | |
|--|---|------------------------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | | |
| | | 3_4_1 | 4_4_2 | 5_4_3 | 6_4_4 | 7_4_5 | | |
| Sostanza secca (Residuo a 105°C) | UNI EN 14346:2007 Met A | % | | | | | | |
| Concentrazione ioni idrogeno (pH) | APAT CNR IRSA 2060 Man 29 2003 | | 8,2 | 8,2 | 8,1 | 8,2 | 8,2 | |
| Conducibilità a 25°C | APAT CNR IRSA 2030 Man 29 2003 | μS/cm | 19780 | 19400 | 19500 | 19480 | 19170 | |
| Solidi Sospesi Totali | APAT CNR IRSA 2090 B Man 29 2003 | mg/kg | 380 | 230 | 200 | 250 | 180 | |
| COD sul filtrato (0,45 μm) | ISO 15705:2002 | mg/kg | 2540 | 2530 | 1200 | 795 | 580 | 77% |
| Richiesta chimica di ossigeno (COD) | ISO 15705:2002 | mg/kg | 2930 | 2870 | 1330 | 1000 | 728 | 75% |
| Carbonio organico totale (TOC) | UNI EN 1484:1999 | mg O2/l | 1014,5 | 1001,3 | 488,6 | 341,1 | 271,7 | 73% |
| PFOA (Perfluoro-n-octanoico acid) | ISO 25101:2009(E) | mg/kg | 7400 | 7700 | 56 | <50 | <50 | > 99% |
| PFOS (Perfluoro-1-octanesulfonate) | ISO 25101:2009(E) | ng/l | 333 | 348 | <25 | <25 | <25 | > 93% |
| PFBS (Perfluoro-1-butanefosfonate) | ISO 25101:2009(E) | mg/kg | 35300 | 37400 | 267 | <50 | <50 | > 99% |
| SOMMATORIA PFOA + PFOS | | ng/l | 7733 | 8048 | 56 | <50 | <50 | > 99% |
| SOMMATORIA ALTRI PFAS | | ng/l | 43632 | 45815 | 1947 | < 50 | < 50 | > 99% |
| SOMMATORIA TOTALE PFAS | | ng/l | 51365 | 53863 | 2003 | < 50 | < 50 | > 99% |
| cC6O4 | Stima quali-quantitativa in rapp. a IS MPFHxA | ppb | 21,79 | 27,46 | 1,02 | 0,02 | 0,02 | 99,9% |

Tabella 45: Rese di abbattimento dopo 4 mc trattati.

| Giorno 21 maggio 2019 - mc trattati: 47 | UM | Punto di campionamento | | | | | ρ (*) |
|---|---|------------------------|---------|--------|---|---------|-------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | |
| | | | 36_47_2 | | | 37_47_5 | |
| Sostanza secca (Residuo a 105°C) | UNI EN 14346:2007 Met A | % | | | | | |
| Concentrazione ioni idrogeno (pH) | APAT CNR IRSA 2060 Man 29 2003 | | | 8,4 | | 7,5 | |
| Conducibilità a 25°C | APAT CNR IRSA 2030 Man 29 2003 | μS/cm | | 19750 | | 17110 | |
| Solidi Sospesi Totali | APAT CNR IRSA 2090 B Man 29 2003 | mg/kg | | 400 | | 196 | |
| COD sul filtrato (0,45 μm) | ISO 15705:2002 | mg/kg | | 2700 | | 369 | 86% |
| Richiesta chimica di ossigeno (COD) | ISO 15705:2002 | mg/kg | | 3550 | | 699 | 80% |
| Carbonio organico totale (TOC) | UNI EN 1484:1999 | mg O2/l | | 1164,5 | | 266 | 77% |
| PFOA (Perfluoro-n-octanoico acid) | ISO 25101:2009(E) | mg/kg | | 8100 | | <50 | > 99% |
| PFOS (Perfluoro-1-octanesulfonate) | ISO 25101:2009(E) | ng/l | | 394 | | <25 | > 94% |
| PFBS (Perfluoro-1-butanefosfonate) | ISO 25101:2009(E) | mg/kg | | 34300 | | 2530 | 93% |
| SOMMATORIA PFOA + PFOS | | ng/l | | 8494 | | <50 | > 99% |
| SOMMATORIA ALTRI PFAS | | ng/l | | 42794 | | 7866 | 82% |
| SOMMATORIA TOTALE PFAS | | ng/l | | 51288 | | 7866 | 85% |
| cC6O4 | Stima quali-quantitativa in rapp. a IS MPFHxA | ppb | | 10,06 | | 0,40 | 96% |

Tabella 46: Rese di abbattimento dopo 47 mc trattati.

11.4. Ultimo step: progettazione di un impianto industriale

Al fine di progettare un impianto di questa portata è opportuno valutare i vincoli alla progettazione. Sicuramente il vincolo principale riguarda le concentrazioni limite da rispettare allo scarico. Trattandosi di sostanze prodotte in ingenti quantitativi ogni giorno nei cicli produttivi, ha poco senso parlare di obiettivo "zero PFAS" allo scarico.

Ad oggi, in Italia, i limiti sono stabiliti dal Dlgs n.172/2015 come standard di qualità ambientale (valori medi annui) e per pochissime sostanze PFAS, solamente sei.

| Sostanza | SQA-MA Media Annua Acque interne [ng/l] | SQA-MA Media Annua Acque marine di transizione [ng/l] | SQA-CMA Conc. max Acque interne [ng/l] | SQA-CMA Conc. massima Acque marine e di transizione [ng/l] | SQA- BIOTA [ng/kg*] | Tabella di riferimento del D.Lgs. 172/2015 |
|----------|--|---|--|--|---------------------------|---|
| PFOS | 0,65 | 0,13 | 36 000 | 7 200 | 9 100 | 1/A (PP) |
| PFBA | 7 000 | 1 400 | | | | 1/B |
| PFPeA | 3 000 | 600 | | | | 1/B |
| PFHxA | 1 000 | 200 | | | | 1/B |
| PFBS | 3 000 | 600 | | | | 1/B |
| PFOA | 100 | 20 | | | | 1/B |

Tabella 47: Standard di qualità ambientale previsti dal D.lgs. 172/2015.

Di questi valori di concentrazione presenti nel decreto legislativo, quelli riferiti a composti a catena corta (PFBA, PFPeA, PFHxA e PFBS) risultano essere notevolmente superiori rispetto a quelli inerenti a PFOA e PFOS poiché, ad oggi, non vi sono studi che accertino danni alla salute causati da composti perfluorurati a catena corta.

Inoltre, vi sono almeno altri due aspetti da tenere in considerazione.

Il primo è relativo alle BAT⁶¹ (best available techniques) europee sugli impianti di trattamento dei rifiuti che, con ultimo aggiornamento ad agosto 2018, prevedono solamente il monitoraggio di PFOS e PFOA negli scarichi.

Il secondo, invece, risiede nella continua evoluzione della classificazione dei composti perfluoroalchilici compiuta all'inizio di questo elaborato.

Infatti, la lista si amplia costantemente con l'ingresso di contaminanti emergenti (ad esempio cC_6O_4 , GenX, Adona) e per i quali non sono ancora noti gli effetti sulla salute.

Quindi, attraverso i dati ricavati dalle due sperimentazioni precedentemente descritte e le considerazioni appena esposte, è stata eseguita, da parte di Erica S.r.l., la progettazione preliminare di un impianto industriale focalizzato sulla rimozione dei PFAS in termini percentuali.

⁶¹ Le tecniche impiantistiche, di controllo e di gestione che - tra quelle tecnicamente realizzabili ed economicamente sostenibili per ogni specifico contesto – garantiscono bassi livelli di emissione di inquinanti, l'ottimizzazione dei consumi di materie prime, prodotti, acqua ed energia e un'adeguata prevenzione degli incidenti. Vengono aggiornate periodicamente dalla commissione europea.

Il dimensionamento è riferito a quantitativi e tipologie di percolati conferiti in un impianto con caratteristiche comuni, ma la tecnologia è replicabile e in modo modulare su altri impianti.

Le potenzialità di progetto sono pari a:

- Portata: 20 mc/h.
- Marcia: 20 h/d – 5 d/w.
- Potenzialità complessiva: 400 mc/d, ovvero circa 94.000 mc/y considerando anche le fermate estive e invernali.

La configurazione tecnologica è focalizzata sulla rimozione anche dei PFAS a catena corta, ma risulta essere più evoluta rispetto a quella della sperimentazione di Parma, prevedendo una sequenza di due coppie di colonne poste in serie fra loro e progettate per lavorare con sistemi alternati di interscambio:

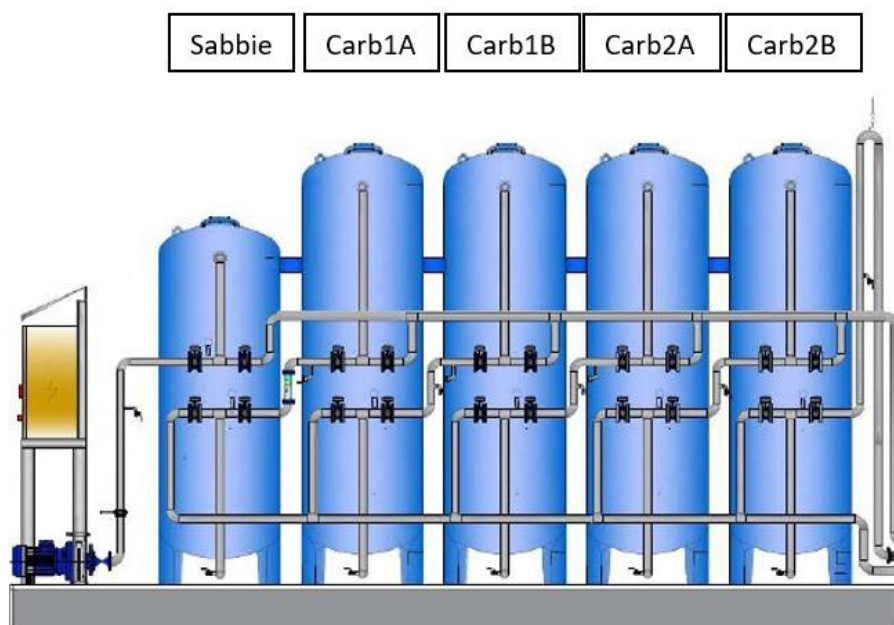


Figura 55: Progetto preliminare dell'impianto in scala industriale.

Per quanto concerne i costi d'investimento iniziali e quelli di gestione, si evidenzia che essi sono stati stimati per un importo pari a:

- Investimento iniziale: € 295.000⁶²
L'investimento include tutte le attrezzature dell'impianto, la sua installazione, le opere accessorie (civili, meccaniche, elettriche...) e la doppia fornitura dei carboni attivi (scorta già inclusa nel conteggio). L'impianto è totalmente automatizzato.
- Costi di gestione totali: €/y 160-580.000
Compresa costi di manutenzione elettrica e meccanica, consumi energetici, riattivazione e reintegro (15%) dei carboni attivi.

⁶² Escludendo i costi del personale e spese amministrative.

L'incidenza dei costi evidenziata non è trascurabile, ma è compatibile con un mercato "povero" come quello dei percolati, costituito peraltro da enormi volumi in gioco.

Tenendo conto della potenzialità ipotizzata di 94.000 mc/y l'incidenza dei costi di gestione diretti è pari a 1,7- 6,2 €/mc di percolato trattato.

L'ammortamento dell'impianto, invece, ipotizzando un tempo relativamente breve di 10 anni (l'impianto ha in realtà una durata certamente superiore ai 20 anni), ammonta a circa 0,3 €/mc di percolato trattato.

L'incidenza totale dei costi, quindi, è compresa approssimativamente fra 2,0 e 6,5 €/mc di percolato trattato.

Per ogni impianto è ovviamente necessario fare delle valutazioni specifiche, soprattutto in base al mix di percolati da trattare e alle caratteristiche dell'impianto stesso.

In questo modo si otterrà un'ulteriore ottimizzazione del processo e la maggior efficacia possibile nell'abbattimento dei PFAS.

Il punto centrale del progetto si trova nell'attenzione massima alla sostenibilità ambientale ed economica che la tecnologia indagata offre e non è da trascurare la semplicità impiantistica e la tecnologia già nota agli operatori del settore.

12. Conclusioni

L'obiettivo di questo elaborato consiste nel produrre una panoramica in relazione alla tematica dei PFAS, al momento, unica in letteratura poiché tratta in un solo documento: gli aspetti legati alla descrizione delle proprietà (chimico-fisiche e tossicologiche), gli utilizzi, il contesto normativo di riferimento, le modalità di sintesi, gli eventi di contaminazione e le tecnologie di abbattimento applicate.

La tematica relativa all'inquinamento ambientale (in particolare delle acque) ad opera delle sostanze per-polifluoroalchiliche (PFAS) risulta essere relativamente giovane in relazione alla loro nascita come composti.

Se da un lato la sintesi di queste sostanze continua dagli anni 40' negli Usa e nel dopoguerra in Europa, dall'altro l'attenzione sul loro possibile impatto negativo dal punto di vista sanitario-ambientale ha avuto un impulso crescente solamente nell'ultimo decennio.

Infatti, trattandosi di sostanze ubiquitarie dall'elevata persistenza in ambiente, nel corso del tempo, le diverse matrici ambientali, in particolare quella acquosa, hanno rilevato un accumulo sempre maggiore che ha spinto le autorità competenti a volerne approfondire la pericolosità.

Come analizzato dall'OECD, le sostanze PFAS in commercio risultano essere oltre 4000 e sono in costante aumento.

La problematica scatenante l'inizio di decenni di contaminazione è dovuta alla commercializzazione di questi composti di sintesi senza determinarne la carta d'identità dal punto di vista tossicologico e di destino ambientale.

Per questo motivo, partendo dagli studi tossicologici⁶³ sulle due molecole PFAS a catena lunga (C>7) più adottate in ambito industriale, come PFOS e PFOA, si è capita l'importanza di dover mappare quante più famiglie possibili di PFAS in maniera tale da poter determinare dei valori soglia da rispettare per quanto concerne lo scarico in ambiente.

⁶³ In tabella 46 vengono riportati solo i dati tossicologici più importanti (fonte ECHA). Queste sostanze sono classificate anche come irritanti per la pelle e gli occhi e tossiche per l'ambiente acquatico

| Sost. | Tox. Acuta | Tox. per la riprod. | Cancerogenità | Tossicocinetica |
|-------------|---|---------------------------------------|---|--|
| PFOS | Acute tox 4 LD ₅₀ > 100 kg/kgp | Repr. 1B NOAEL < 0.1 mg/kgp | Carc.2 inoltre alterati i par.biochimici (funzionalità epatica, colesterolo, trigliceridi, ormoni tiroidei) | Rapido assorbimento orale, non metabolizzato si accumula nel fegato, nei reni e nel plasma. Emivita: 5.4 anni |
| PFOA | Acute tox 4 LD ₅₀ > 200 mg/kgp | Repr. 1B NOAEL < 1 mg/kgp | Carc.2 inoltre alterati i par. biochimici (colesterolo, trigliceridi) | Rapido assorbimento orale, non metabolizzato si accumula nel fegato, nei reni e nel plasma. Emivita: 3.8 anni |

Tabella 48: Classificazione CLP per livelli di tossicità dell'acido perfluorottansolfonico (PFOS) e dell'acido perfluorottanoico (PFOA).

Il passo immediatamente successivo in questo processo, dunque, è quello relativo ai limiti di legge sulle concentrazioni dei PFAS, in particolare nelle matrici più colpite, distinguendo tra:

- **Acque superficiali e sotterranee**
- **Acque potabili**
- **Alimenti**

In questo senso, la problematica principale è rappresentata dalla mancanza di un approccio sistemico e integrato dal punto di vista comunitario al problema.

Se, come visto finora per le acque superficiali, a livello europeo, tramite la direttiva 39/2013 **solamente al PFOS** viene assegnato un valore limite di concentrazione media annua da recepire per tutti gli stati membri (pari a 0.65 ng/L), tutti gli altri PFAS, al momento, non trovano una regolamentazione unitaria sia a livello europeo che mondiale.

L'Italia, ad esempio, con il Dlgs. 172/2015 è l'unico paese in Europa⁶⁴ che ha inserito i PFAS negli standard di qualità ambientale delle acque superficiali e sotterranee fissando concentrazioni limite per altri 5 composti oltre al PFOS.

Ancor più giovane è il livello di attenzione per quanto concerne, invece, i limiti di PFAS nelle acque potabili e negli alimenti. A livello comunitario, è di recente uscita (24/02/2020) la proposta di Direttiva del Parlamento europeo e del Consiglio che va a modificare la direttiva (98/83 CE) circa la qualità delle acque destinate al consumo umano.

⁶⁴ <https://st.ilsole24ore.com/art/impresa-e-territori/2017-12-05/leggi-quali-limiti-gli-pfas-l-italia-prima-europa-190649.shtml?uud=AEVJvMND&nml=2707>

Per la prima volta, infatti, vengono stabiliti dei criteri sui metodi analitici, i limiti di rilevazione e la frequenza di campionamento per il monitoraggio dei PFAS. Vengono introdotti due parametri alternativi (“**PFAS totale**” e “**somma di PFAS**”), tra cui, gli stati membri possono scegliere quale applicare purché entro i tre anni dall’entrata in vigore della Direttiva.

| Parametro | Valore soglia [µg] | Descrizione |
|---------------|--------------------|---|
| PFAS totale | 0.5 | Si intende la totalità delle sostanze per- e polifluoro alchiliche. |
| Somma di PFAS | 0.1 | Si intende la somma di tutte le sostanze per- e polifluoro alchiliche ritenute preoccupanti per le acque destinate al consumo umano. Si tratta di un sottoinsieme ⁶⁵ 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 perfluoroalchilietere con due o più atomi di carbonio (vale a dire $-C_nF_{2n}OC_mF_{2m}-$, n e $m \geq 1$). |

Tabella 49: Parametri di riferimento per PFAS nelle acque potabili nella proposta di Direttiva (24/02/2020).

Qui sotto, invece, vengono riportati i valori di concentrazione di PFAS per le acque potabili applicati, al momento, in Germania, Danimarca, Svezia e in alcuni stati degli USA, dove risulta evidente la disomogeneità delle soglie:

| Standard | PFOS (ng/L) | PFOA (ng/L) | PFNA (ng/L) | PFAS (singolo) (ng/L) | PFAS (gruppo) (ng/L) |
|--|-------------|-------------|-------------|-----------------------|----------------------|
| WHO guidelines for drinking water (2015) | 40 | 400 | | | |
| Sweden NFA Action Level (sum of 11 PFAS, 2014) | | | | | 90 |
| Denmark (sum of 12 PFAS, 2015) | | | | | 100 |
| Germany (2017) | 100 | 100 | 60 | | 300* - 7000** |
| EU proposed Level single PFAS in DW (2018) | | | | 100 | |
| EU proposed Level total PFAS in DW (2018) | | | | | 500 |
| Draft EFSA in food (2018) | 6,5 | 3 | | | |
| USA EPA lifetime DW health advisory 2016 | 70 | 70 | | | 70 |
| State of New Jersey (2018) | 13 | 14 | 13 | | 70 |
| State of Minesota (2017) | 27 | 35 | | | |

Tabella 50: Valori di concentrazione di PFAS per le acque potabili in differenti stati. *PFOS+PFOA **PFAS tranne PFOS e PFOA.

⁶⁵ <https://www.certifico.com/component/attachments/download/19174> (Allegato III, parte B al punto 3, pag.102).

Questa grande variabilità è spiegata dalla forte dipendenza nei confronti della procedura di valutazione tossicologica utile per determinare le concentrazioni soglia.

Infatti, uno studio tossicologico nei confronti di una sostanza, o di un gruppo di sostanze appartenenti alla stessa famiglia, è funzione della qualità dei dati sperimentali a disposizione, dall'endpoint tossicologico, ovvero a quale tipo di tossicità si fa riferimento (tossicità per la riproduzione, neurotossicità...), dalla popolazione oggetto dello studio (bambini, anziani...) e del fattore di sicurezza applicato.

I limiti, quindi, sono in continua revisione poiché, come già accennato, vengono scoperte nuove molecole e bisogna valutare se queste manifestano gli stessi effetti di quelle analizzate in precedenza dando vita così ad un processo iterativo che porta ad ottenere un livello informativo sempre più completo.

L'approccio relativo ai limiti relativi alla catena alimentare, infine, risulta ancora in fase embrionale.

Le modalità in cui gli alimenti possono venire contaminati da PFAS sono molteplici e fanno riferimento all'inquinamento del terreno e delle acque utilizzati per coltivarli, ai PFAS concentratisi nell'organismo di animali tramite mangimi e acqua, ad imballaggi alimentari contenenti PFAS o anche da attrezzature contenenti PFAS durante le lavorazioni alimentari.

A tal proposito, a livello comunitario, il gruppo di esperti della EFSA (European food safety authority) sui contaminanti nella catena alimentare (CONTAM), coordinato dalla Professoressa Tanja Schwerdtle, ha avviato nel 2020 una consultazione aperta sul progetto di parere scientifico relativo ai rischi per la salute umana legati alla presenza di sostanze perfluoroalchiliche negli alimenti.

Già nel 2018 l'EFSA aveva pubblicato un parere all'interno del quale definiva i limiti di dose settimanale tollerabili (DST) solamente per PFOA e PFOS (rispettivamente 6 e 13 ng/kg di peso corporeo⁶⁶), sulla base degli effetti riscontrati e osservati nell'uomo.

Nell'ultima bozza di consultazione pubblica (2020), però, il gruppo CONTAM è stato richiamato per valutare la tossicità anche di altri PFAS, nonché di eseguire una nuova valutazione del rischio sui PFAS già analizzati, valutandoli come insieme (miscele). Sono stati effettuati studi ad hoc sulle miscele di PFAS, applicando le linee guida "MixTox"⁶⁷.

⁶⁶ <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.2903/j.efsa.2018.5194>

⁶⁷ <https://www.efsa.europa.eu/it/press/news/190325>

Per la maggior parte dei casi, per sostanze in miscela che possiedono lo stesso meccanismo d'azione e stesso target, quando si valuta l'effetto tossicologico della miscela si considera un approccio di tipo additivo per le vari componenti della miscela, ovvero l'effetto tossicologico dato dalla miscela è equivalente a quello dato sommando le concentrazioni delle singole sostanze che la compongono.

A volte, però, questo approccio può risultare cautelativo poiché possono verificarsi effetti di potenziamento o sinergismo, ovvero una sostanza accresce la tossicità dell'altra, o viceversa di antagonismo.

La proposta elaborata dal gruppo di lavoro, in termini di dose settimanale ammissibile, ha impostato il limite a 8 ng/kg di peso corporeo per PFOA, PFNA, PFHxS e PFOS, sulla base degli effetti osservati nell'uomo.

La sfida per il prossimo futuro riguarda da un lato proprio la ricerca di una, per quanto possibile, uniformità di soglie limite allo scarico sia a livello comunitario che internazionale e, dall'altro, lo studio di sostanze alternative ai PFAS, soprattutto a catena lunga (PFOA e PFOS), di minore impatto sanitario e ambientale.

Il primo tema, però, è strettamente legato alla tecnica di rimozione da applicare.

Infatti, i limiti alle concentrazioni di PFAS imposti a qualsiasi tipologia di matrice ambientale dovranno tenere conto della fattibilità dal punto di vista tecnologico e dei costi di gestione.

Come visto in precedenza, in Italia la soluzione migliore resta l'abbattimento attraverso colonne a carboni attivi grazie ai costi relativamente contenuti di rigenerazione dei carboni.

Altre tecnologie viste (resine a scambio ionico, concentrazione sottovuoto, membrane in pressione...) potrebbero portare a rese più spinte e quindi a ottenere valori di concentrazione anche inferiori in uscita dal trattamento ma la questione dei costi di gestione di questo tipo di impianti risulta cruciale.

Infatti, il rifiuto concentrato che si ha dopo un trattamento con membrane in pressione (osmosi inversa) può essere smaltito solamente in impianti di trattamento autorizzati poiché trattasi di rifiuti speciali.

Molti paesi, tra cui l'Italia, non hanno la possibilità di poter smaltire il concentrato e dovrebbero quindi, per forza di cose, sostenere i costi di trasporto e del trattamento presso altri stati attrezzati sotto questo punto di vista.

Motivo per cui, le tecniche di rimozione applicate contro i PFAS non sono conformi in tutto il mondo e risentono delle caratteristiche "locali"⁶⁸ del singolo paese e, di conseguenza, i limiti di concentrazione di questi composti risultano leggermente diversi tenendo conto di questo aspetto.

La ricerca di sostanze alternative ai PFAS, infine, ha visto i primi risultati nello studio⁶⁹ effettuato dall'Istituto delle ricerche farmacologiche Mario Negri di Milano dietro sollecitazione, tramite bando, del Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare (2017).

Il lavoro, articolato in sei fasi, ha visto l'introduzione di un'importante novità per acquisire informazioni e dati sulle caratteristiche delle sostanze in oggetto di studio, ossia i modelli in silico (QSAR, Read-across)⁷⁰.

Infatti, oltre l'utilizzo dei pochi dati in possesso dalla letteratura scientifica, si è cercato di caratterizzare tutti i composti PFAS (4730) della classificazione effettuata dall'OECD e le sostanze individuate come possibili sostituti, estrapolando, ove possibile, informazioni utili tramite dei modelli matematici che, raggruppando composti dalle caratteristiche chimico-fisiche e tossicologiche simili, permettessero di limitare il più possibile la fase sperimentale che, come è noto, necessita di molto tempo.

Una volta definite le sostanze dal punto di vista chimico-fisico e tossicologico, è stato necessario verificare se, per un determinato uso specifico, la molecola identificata come potenziale sostituto è risultata idonea sia in termini di pericolo per l'ambiente e la salute umana che di costo per produrre una graduatoria.

Per quanto riguarda potenziali sostanze alternative a PFOA, sono risultate 21 le sostanze fluorurate, registrate in accordo al regolamento REACH (ECHA, 2018), potenzialmente compatibili.

Tuttavia, non è stato possibile effettuare una valutazione completa per tutte le possibili alternative a causa della scarsità dei dati, pertanto, è stata condotta su un totale di quattro sostanze, rispettivamente 6:2 FTOH (CAS n. 647-42-7), C3 Dimer salt (CAS n. 62037-80-3), EEA-NH4 (CAS n. 62037-80-3) e ADONA (919005-14-4).

⁶⁸ Autorizzazione impianto di trattamento rifiuto e costi dell'energia.

⁶⁹ Istituto di Ricerche Farmacologiche Mario Negri- IRCCS, *Studio finalizzato all'individuazione di potenziali sostituti delle sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) a catena lunga di minore impatto ambientale e sanitario*, 2018.

⁷⁰ Il modello "in silico" è un modello matematico che esprime quantitativamente l'attività biologica di una molecola in funzione di caratteristiche chimico-fisiche o strutturali della molecola (struttura, polarità, ingombro, orbitali, ecc.) e tossicologiche.

Per quanto concerne, invece, la ricerca sui potenziali composti alternativi al PFOS e ai suoi sali, su un totale di 54 potenziali sostanze alternative, sono state identificate 17 molecole appartenenti alla classe “unlikely to be persistent organic pollutants” e che, quindi, possono essere considerate come potenziali alternative tenendo presente il relativo ambito di applicazione.

L’ampia presentazione circa i vari aspetti relativi alla problematica dei PFAS discussa nella tesi, mette in evidenza le sfide che il mondo scientifico, industriale, politico e amministrativo dovrà affrontare nei prossimi anni per tutelare l’ambiente e la salute dell’uomo, perché ormai l’esposizione per l’uomo a prodotti chimici di sintesi, è presente in ogni parte del mondo.

Bibliografia

ARPA LOMBARDIA, (2019). *Il monitoraggio delle sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) in Lombardia - Anno 2018*. Settore Monitoraggi Ambientali, Settore Attività Produttive e Controlli, Settore Laboratori.

ARPAV, (2019). *Monitoraggio delle sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) nelle acque superficiali del Veneto*. Periodo di riferimento: 2013 – 2016.

ARPAV, (2019). *Contaminazione da PFAS, azioni ARPAV*. Periodo di riferimento: 2013 – 2018.

ARPAV, (2019). *SOSTANZE PERFLUORO-ALCHILICHE, Analisi sulle Fonti di Pressione Ambientale Collettore consortile ARICA Sistema dei cinque depuratori Ditta MITENI S.p.A*. Periodo di riferimento: 2013 – 2018.

Buck RC, Franklin J, Berger U, Conder JM, Cousins IT, de Voogt P, Jensen AA, Kannan K, Mabury SA, van Leeuwen SP. *Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: Terminology, classification, and origins*. Integr. Environ. Assess. Manag. 7 (2011) 513–541.

Dania Esposito, (2013). *Sostanze persistenti, bioaccumulabili, tossiche*. ISPRA, Ministero del lavoro, Salute e Politiche sociali, Ministero dell’Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare Ministero dello Sviluppo Economico, Istituto Superiore di Sanità.

Emilio Benfenati, Edoardo Carnesecchi, Caterina Leone, Elia Bertuzzi, Anna Lombardo, Alessandra Roncaglioni, (2018). *Studio finalizzato all’individuazione di potenziali sostituti delle sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) a catena lunga di minore impatto ambientale e sanitario*. Istituto di Ricerche Farmacologiche Mario Negri- IRCCS. Laboratorio di Chimica e Tossicologia dell’Ambiente.

EFSA (European Food Safety Authority), 2018. *Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment for bees for the active substance imidacloprid considering the uses as seed treatments and granules*. EFSA Journal 2018;16(2):5178, 113 pp.

EPA, (2005). *Draft risk assessment of the potential human health effects associated with exposure to perfluorooctanoic acid and its salts*. U.S. Environmental Protection Agency Office of Pollution Prevention and Toxics Risk Assessment Division.

Lassen, C., Jensen, A. A., Potrykus, A., Christensen, F., Kjølholt, J., Jeppesen, C. N., ... & Innanen, S. (2015). *Short-chain Polyfluoroalkyl Substances (PFAS): A literature review of information on human health effects and environmental fate and effect aspects of short-chain PFAS*. The Danish Environmental Protection Agency, Denmark.

Lassen, C. Jensen, A.A., Potrykus, A., Christensen, F., Kjølholt, J., Jeppesen, C.N., Mikkelsen, S.H., Innanen, S. (2013). *Survey of PFOS, PFOA and other perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances*. Part of the LOUS-review. Environmental Project No. 1475, Danish Environmental Protection Agency, Copenhagen.

OECD (2018). *Toward a new comprehensive global database of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs): summary report on updating the OECD 2007 list of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs)*. Paris, 2018.

OECD (2013), OECD/UNEP Global PFC Group. *Synthesis paper on per- and polyfluorinated chemicals (PFCs)*. Environment, Health and Safety Directorate, OECD. Paris, 2013.

Qiu Yong, (2007). *Study on treatment technologies for perfluorochemicals in wastewater*.

Riccardo Crebelli, (2013). *Tossicità a valori guida delle sostanze perfluoroalchiliche: stato dell'arte*. Dipartimento Ambiente e connessa Prevenzione Primaria. Istituto Superiore di Sanità, Roma.

UNEP, (2017). *Stockholm Convention on persistent organic pollutant (POPS). Text and Annexes*. United Nations Environment Programme.

Vincenzo Cordiano, Francesco Cavasin, Francesco Bertola, (2015). *Position paper Isde sulle sostanze perfluoroalchiliche (PFAS)*.

WHO, World Health Organization, (2017). *Drinking Water Parameter Cooperation Project. Support to the revision of Annex I Council Directive 98/83/EC on the Quality of Water Intended for Human Consumption (Drinking Water Directive)*. Bonn, 11 September 2017.