

CONVEGNO
Assoreca

ASSOCIAZIONE AMBIENTE . ENERGIA
SICUREZZA . RESPONSABILITÀ SOCIALE

OSSERVATORIO PFAS ASSORECA

RIFLESSIONI PER UN APPROCCIO
METODOLOGICO

19.09.2024 | H 14.00

REMTECH EXPO 24

FERRARA FIERE



IL POSITION PAPER ASSORECA

Domenico Macerata,
Coordinatore Osservatorio PFAS | **Assoreca**
Alberto Angeloni,
Chief Technical Officer | **Montana**
Giacomo Cattarossi,
Project Manager | **HPC Italia**
Fabio De Palma,
Business Development Manager | **TAUW Italia**
Elena Mangherini,
Project Director | **WSP Italia**
Francesca Motta,
Environmental Manager | **AECOM**
Andrea Piazzalunga,
Resp. Tec. Commerciale div. Ambiente | **INDAM**

Assoreca
ASSOCIAZIONE AMBIENTE . ENERGIA
SICUREZZA . RESPONSABILITÀ SOCIALE



CONVEGNO
Assoreca
ASSOCIAZIONE AMBIENTE . ENERGIA
SICUREZZA . RESPONSABILITÀ SOCIALE

OSSERVATORIO PFAS ASSORECA
RIFLESSIONI PER UN APPROCCIO
METODOLOGICO

19.09.2024 | H 14.00

REMTECH EXPO 24
FERRARA FIERE



REMTECH EXPO
FERRARA FIERE

**Nell'ambito dell'attività dell'Osservatorio PFAS Assoreca,
hanno collaborato alla stesura del Position Paper:**



Per la Sezione Ingegneria e Consulenza:

AECOM

HPC 

Montana



 **TAUW**



Per la Sezione Laboratori:

BIOCHEMIE lab
competenza italiana nel settore analisi

ECOL
STUDIO
Lifeanalytics®

GRUPPO
CSA
ISTITUTO DI RICERCA

 **Indam**
ANALYTICAL LABORATORIES

GRUPE
CARSO



**LABORATORI
CHIMICI
STANTE**

 **Mérieux**
NutriSciences

 **whiteLab**

Assoreca
ASSOCIAZIONE AMBIENTE, ENERGIA
SICUREZZA. RESPONSABILITÀ SOCIALE



Aderente a
CONFINDUSTRIA SERVIZI
INNOVATIVI E TECNOLOGICI

Osservatorio PFAS
19 settembre 2024

SCOPO E BASI METODOLOGICHE DEL «POSITION PAPER»

Scopo

Stimolo di un confronto con istituzioni e operatori al fine di addivenire in tempi brevi all'adozione di uno schema normativo univoco per consentire ai vari soggetti coinvolti di operare secondo processi industriali riconoscibili e sostenibili.

Basi metodologiche

Le basi metodologiche sono costituite dalla ricchezza delle esperienze internazionali degli Associati che ha reso possibile la selezione degli approcci tecnico/scientifici e normativi disponibili a livello internazionale, meglio applicabili alle caratteristiche del territorio italiano in termini di produzione industriale, caratteristiche generali delle matrici ambientali e livello di sensibilità ambientale generale.

Assoreca , in relazione alla sua natura associativa, non ha sviluppato valutazioni scientifiche proprie, ma ha adattato quelle già note in letteratura adattandole al contesto nazionale.

COS'È (O COSA SI PROPONE DI ESSERE) IL «POSITION PAPER»

Questo “Position Paper” costituisce una proposta **in divenire e aperta**, improntata al pragmatismo e progettata per recepire e adattarsi allo sviluppo scientifico e normativo del settore che negli ultimi anni è stato molto rapido.

Sulla base di un approccio di ragionevole confidenza e gradualità, avendo valutato in modo approfondito le esperienze e l’assetto normativo internazionale, sono qui proposti **valori di attenzione** per le **acque sotterranee**. La scelta di questa matrice ambientale deriva dall’analisi di numerose situazioni di contaminazione da PFAS in Italia e all’estero che hanno evidenziato il ruolo chiave delle acque sotterranee, quando interessate dalla presenza di PFAS, quale potenziale sorgente di rischio sanitario ed ecologico.

Nelle fasi successive del lavoro, sulla base del progresso delle conoscenze scientifiche e tecnologiche e in relazione ai feedback e al dibattito che questa proposta sarà in grado di stimolare, potranno essere aggiornate le basi tecniche e normative e potrà essere esteso l’ambito di applicazione ad altre matrici ambientali.

PFAS: COSA SONO

L'acronimo PFAS indica le molecole polifluoroalchiliche e perfluoroalchiliche (poli and perfluoroalkyl substances) costituite da catene di atomi di carbonio a lunghezza variabile (lineari o ramificate), legate ad atomi di fluoro e ad altri gruppi funzionali nella maggior parte o in tutti i siti di legame del carbonio disponibili. Tuttavia, all'interno della comunità scientifica la definizione di PFAS è in continua evoluzione, di pari passo con gli studi emergenti per tali composti e non esiste una definizione universale dei PFAS.

I PFAS sono dunque sostanze di origine **antropica**, ampiamente impiegate fin dalla seconda metà del '900, la cui presenza nell'ambiente deriva per lo più da procedimenti di fabbricazione e utilizzo, o dal rilascio da parte degli innumerevoli prodotti che li contengono

Il legame carbonio-fluoro (C-F) rende queste molecole particolarmente resistenti all'idrolisi, alla fotolisi e alla degradazione microbica facendole diventare così molto utili in un ampio campo di applicazioni industriali e prodotti di largo consumo.

Per questa ragione esse sono particolarmente persistenti nelle diverse matrici ambientali secondo i criteri internazionali sugli inquinanti organici persistenti (POP).

Sono dotate di caratteristiche di trasporto peculiari rispetto agli altri contaminanti dovute al loro potere tensioattivo che determina la tendenza a distribuirsi prevalentemente nelle interfacce tra le varie matrici ambientali (acqua/suolo, acqua/aria, aria suolo, LNAPL/acqua, ecc.). Ciò è molto rilevante e condiziona significativamente i meccanismi di diffusione ambientale

La numerosità delle molecole appartenenti alla categoria dei PFAS è tale per cui non si dispone, ad oggi, di parametri chimico-fisici e tossicologici affidabili per ciascun composto. Le uniche molecole per le quali sono disponibili dati chimico-fisici e tossicologici sufficientemente affidabili, che hanno permesso di ricavare valori di TWI (Tolerable Weekly Intake), sono **i 4 PFAS** individuati da EFSA nel 2020 (EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM), 2020) e di seguito indicati per i quali il Regolamento (UE) 2022/2388 ha fissato i livelli massimi accettabili negli alimenti:

- PFOA (PerFluoroOctanoic Acid – Acido perfluorottanoico)
- PFOS (PerFluoroOctaneSulfonic Acid – Acido perfluorooctansolfonico)
- PFHxS (PerFluoroHexanSulfonic Acid – Acido perfluoroesansolfonico)
- PFNA (PerFluoroNonaoic Acid – Acido perfluorononaoico)

INQUADRAMENTO NORMATIVO

- **Convenzione Internazionale Di Stoccolma:** Vieta la produzione e immissione sul mercato, di alcuni composti appartenenti alla famiglia dei PFAS: PFOS, PFOA, PFHxS → Regolamento POP sugli inquinanti organici persistenti (2019/1021/UE)
- **Regolamento REACH:** Restrizioni all'utilizzo di PFOA e acidi appartenenti alla famiglia dei PFCAs C9-C14.
- **Regolamento UE 10/2011:** definisce limiti di accettabilità di alcuni PFAS nei materiali plastici destinati a venire a contatto con gli alimenti ed alcuni stati membri hanno introdotto il divieto di utilizzare tutte le sostanze per- e polifluorurate (PFAS) nei materiali a contatto con gli alimenti in cartone e carta
- **Regolamento (UE) 915/2023:** riporta i tenori massimi di alcuni PFAS negli alimenti → PFOS, PFOA, PFNA e PFHxS (e loro sommatoria)
- **Autorità Europea per la Sicurezza Alimentare (EFSA - Panel on Contaminants in the Food Chain):** ha definito Settembre 2020 una nuova soglia di assunzione settimanale tollerabile di gruppo (TWI) per PFOA, PFOS, PFNA e PFHxS (sommatoria) → **4,4 ng/kg di peso corporeo/week**

INQUADRAMENTO NORMATIVO

- **Direttiva UE 2020/2184** del 16 dicembre 2020 stabilisce i limiti di riferimento per l'acqua potabile (basati sul rischio), sulla base di due parametri:
 - Somma di 20 PFAS con limite pari a 0,1 µg/l
 - PFAS totali con limite pari a 0,5 µg/l
- **Direttiva 2013/39/EU (Water Framework Directive)** identifica il PFOS ed i suoi derivati come sostanze pericolose prioritarie, per le quali sono stati fissati degli standard di qualità ambientale (Environmental Quality Standards -EQS) per acque superficiali e biota e concentrazioni massime ammissibili (Maximum Allowable Concentration-EQS (MAC-EQS) per acque superficiali.
- **Proposta di Emendamento Water Framework Directive ottobre 2022:** Standard di Qualità Ambientale per i PFAS nelle acque superficiali e sotterranee SQA con limite pari a 0,0044 µg/l per la somma di 24 PFAS (PFOA equivalenti).

**Non sono presenti, ad oggi, limiti normativi per la definizione dello stato di qualità delle matrici ambientali
Ma solo proposte di valori guida a livello nazionale**



INQUADRAMENTO NORMATIVO: PFAS TOTALI E SOMMATORIA

Limite ACQUE (ug/l)

<i>NORMATIVA</i>	DWD UE 2020/2184	Proposta Dir. UE/2022	DANIMARCA	SVIZZERA	FIANDRE	DGR 1590/2017 Veneto	Parere ISS n.13637/19	D.Lgs 18/2023
<i>PARAMETRO</i>	Acque potabili	Acque di falda e superficiali	Acque potabili e falda	Acque di falda	Acque potabili e falda	Acque potabili	Acque potabili	Acque potabili
PFAS totali	0,5				0,5			0,5
PFAS sommatoria	0,1	0,0044	0,002 (4PFAS) 0,1 (22 PFAS)	0,05	0,1	0,09 (PFOS e PFOA) 0,3 altri	0,1 (PFOS E PFOA) 0,5 (altri PFAS)	0,1
n. PFAS	20	24	4-22	9	20	2-24	2-24	24





INQUADRAMENTO NORMATIVO: PFAS PRIORITARI

Limite ACQUE (ug/l)								
NAZIONE	Italia			Danimarca	UK	Olanda	Germania	USA
NORMATIVA	Parere ISS n.13637/19	Dlgs 165/2016	Dlgs 172/2015	Miljøstyrelsen	DWI	RIVM	BMUV	DW Regulation
PARAMETRO	Acque potabili	SQA acque sup	SQA acque di falda	Acque di falda e potabili	Acque di falda	Acque di falda	Acque di falda	Acque potabili
PFOA	0,03	0,5	0,1	0,1	0,1	0,02	0,1	0,004
PFNA	0,1			0,1	0,1		0,6	0,01
PFHxS	0,1			0,1	0,1		0,1	0,01
PFOS	0,065	0,03	0,00065	0,1	0,1	0,0099	0,1	0,004



ACQUE SOTTERRANEE



PFOA (PerFluoroOctanoic Acid – Acido perfluorottanoico)
PFOS (PerFluoroOctaneSulfonic Acid – Acido perfluoroottansolfonico)
PFHxS (PerFluoroHexanSulfonic Acid – Acido perfluoroesansolfonico)
PFNA (PerFluoroNonaoic Acid – Acido perfluorononaoico)



Approccio ispirato a modello inglese
basato su criteri di confidenza e gradualità - «Tier»



VALORE SOGLIA DI MONITORAGGIO: 0,01 µg/l
VALORE SOGLIA DI ATTENZIONE: 0,1 µg/l

TIER 1

Concentrazione di uno o più **PFAS target** < 0,01 µg/l –
Nessuna misura

TIER 2

Concentrazione di uno o più **PFAS target** tra 0,01÷0,1 µg/l
campagne di monitoraggio
finalizzate ad approfondire la conoscenza del fenomeno di
contaminazione

TIER 3

Concentrazione di uno o più PFAS target > 0,1 µg/l
Possibile alterazione della qualità delle acque sotterranee e
conseguente **attivazione di un percorso di approfondimento**
secondo l'approccio metodologico (slide successiva)

$C_{\text{PFAS target}} > 0,1 \mu\text{g/l}$

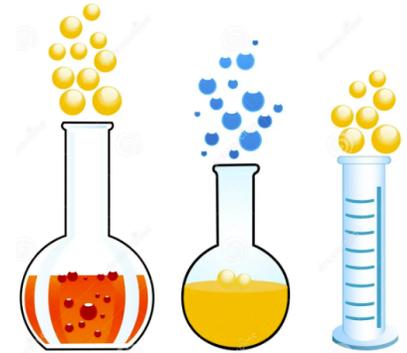


1. Analisi della storia produttiva del sito
2. Approfondimento di indagine e analisi statistica dei dati
3. Analisi di rischio in modalità diretta per la salute umana
(ed eventualmente ecologica)
4. Azioni di mitigazione dei rischi

Identificazione
delle fonti di
inquinamento da
PFAS

1) ANALISI STORICA DEL SITO

- Analisi dei processi produttivi attuali e/o passati (prodotti commerciali contenenti PFAS)
- Valutazione incidenti (sversamenti accidentali) o situazioni specifiche (gestione scarichi idrici, antincendio, bonifiche)



- ✓ Zincatura elettrochimica
- ✓ Produzione di carta o cartone "cerati"
- ✓ Produzione di tessuti impermeabili
- ✓ Spray, vernici, lacche impermeabilizzanti
- ✓ Tintorie e concerie
- ✓ Produzione di prodotti per la pulizia
- ✓ Produzione e applicazione di vernici, coloranti, inchiostri, pigmenti, cere chimiche e prodotti lucidanti
- ✓ Produzione e applicazione di Teflon e altri polimeri fluorurati (PTFE, PVDF)
- ✓ Applicazioni di solventi (garage, lavanderie a secco, ecc.)
- ✓ Tappeti, moquette, tessuti e materie plastiche con ritardanti di fiamma
- ✓ Produzione di prodotti di impregnazione idrofobi
- ✓ Chimica fotografica (laboratori e produzione di carte e pellicole, ecc.)
- ✓ Produzione di schede elettroniche
- ✓ Produzione e applicazioni di pesticidi e biocidi
- ✓ Produzione di prodotti cosmetici
- Aeroporti, basi aeree o siti militari
- Siti con utilizzo di schiume antincendio (AFFF)
- Discariche di rifiuti inerti o urbani (percolati)
- Impianti trattamento acque reflue urbane
- Impianti trattamento scarichi industriali

2) APPROFONDIMENTO DI INDAGINE

- **PFAS ulteriori nelle acque sotterranee (D.Lgs 18/02/2023 acque destinate consumo umano)**
- **contaminazione di fondo** (background), adottando i criteri e le modalità indicate dalla **Linea Guida SNPA n. 8/2018**

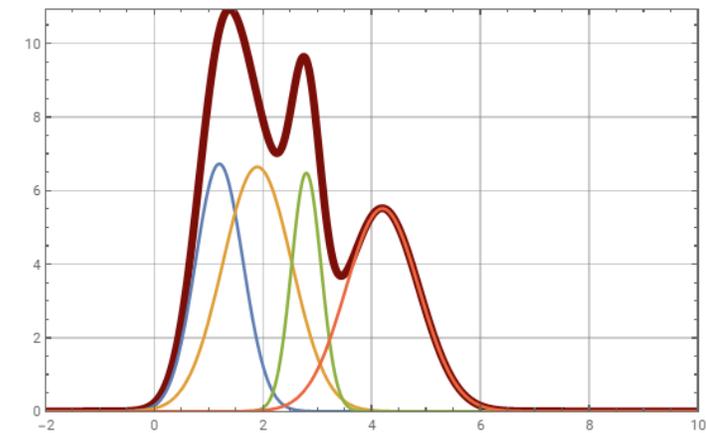
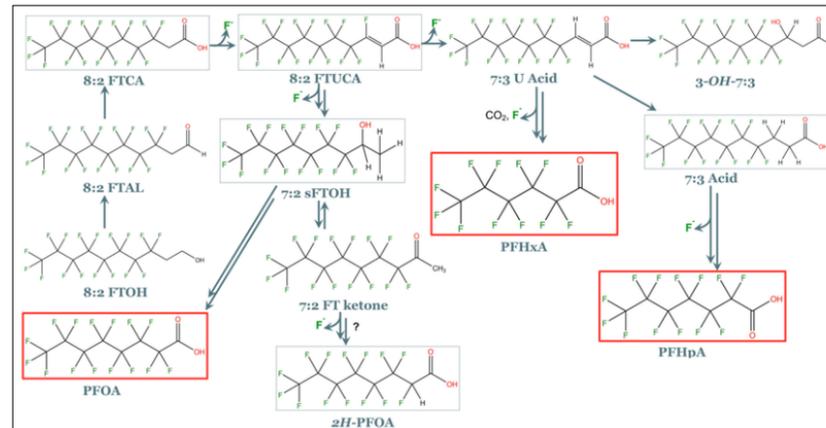
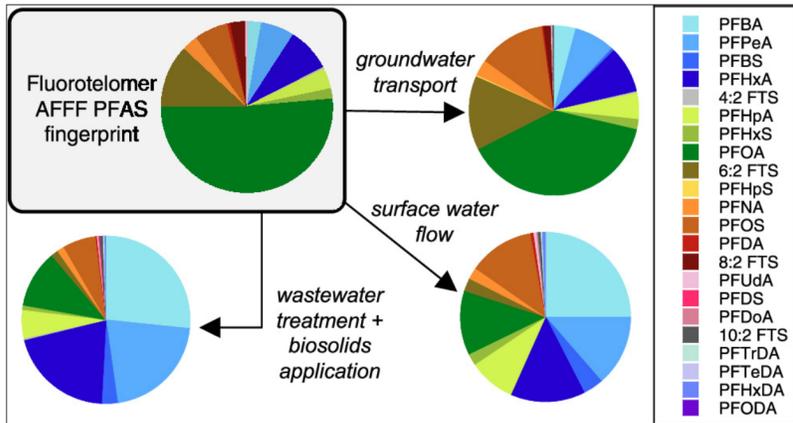
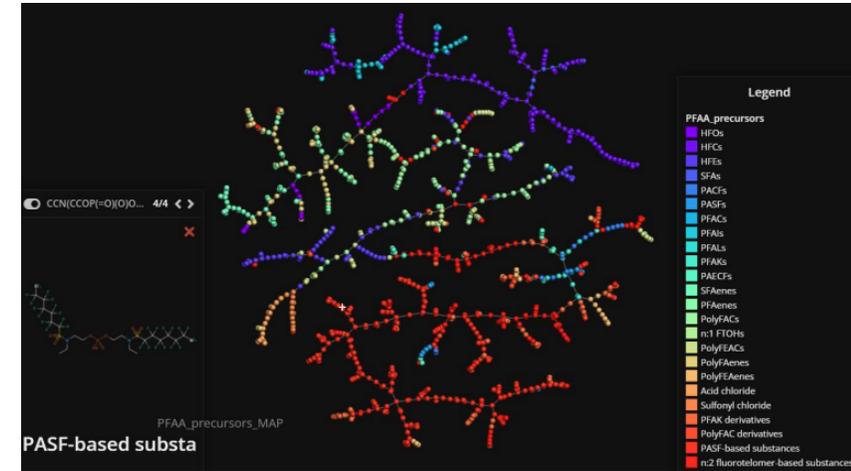


- Correlazione tra i fenomeni di contaminazione identificati e l'eventuale presenza, all'esterno o all'interno del sito, di sorgenti primarie e/o secondarie, mediante lo sviluppo di **analisi statistiche**

-	Allegato 3 parte B D.Lgs 18/02/23 - acque destinate al consumo umano
1	acido perfluorobutanoico (PFBA)
2	acido perfluoropentanoico (PFPeA)
3	acido perfluoroesanoico (PFHxA)
4	acido perfluoroeptanoico (PFHpA)
5	acido perfluorooctanoico (PFOA)
6	acido perfluorononanoico (PFNA)
7	acido perfluorodecanoico (PFDA)
8	acido perfluorundecanoico (PFUnDA)
9	acido perfluorododecanoico (PFDoDA)
10	acido perfluorotridecanoico (PFTriDA)
11	acido perfluorobutanossolfonico (PFBS)
12	acido perfluoropentansolfonico (PFPeS)
13	acido perfluoroesansolfonico (PFHxS)
14	acido perfluoroeptansolfonico (PFHpS)
15	acido perfluorooctansolfonico (PFOS)
16	acido perfluorononansolfonico (PFNS)
17	acido perfluorodecansolfonico (PFDS)
18	acido perfluoroundecansolfonico
19	acido perfluorododecansolfonico
20	acido perfluorotridecansolfonico
21	acido 2,3,3,3-tetrafluoro-2-(eptaffluoropropossi)propanoico (HFPO-DA o GenX)
22	acido dodecafluoro-3H-4,8-diossanananoico (ADONA)
23	fluorotelomero solfonato (6:2 FTS)
24	acido difluoro«[2,2,4,5- tetrafluoro-5- (trifluorometossi)-1,3-diossolan-4-yl]ossi»acetico (C6O4)

Trattamento statistico dei dati

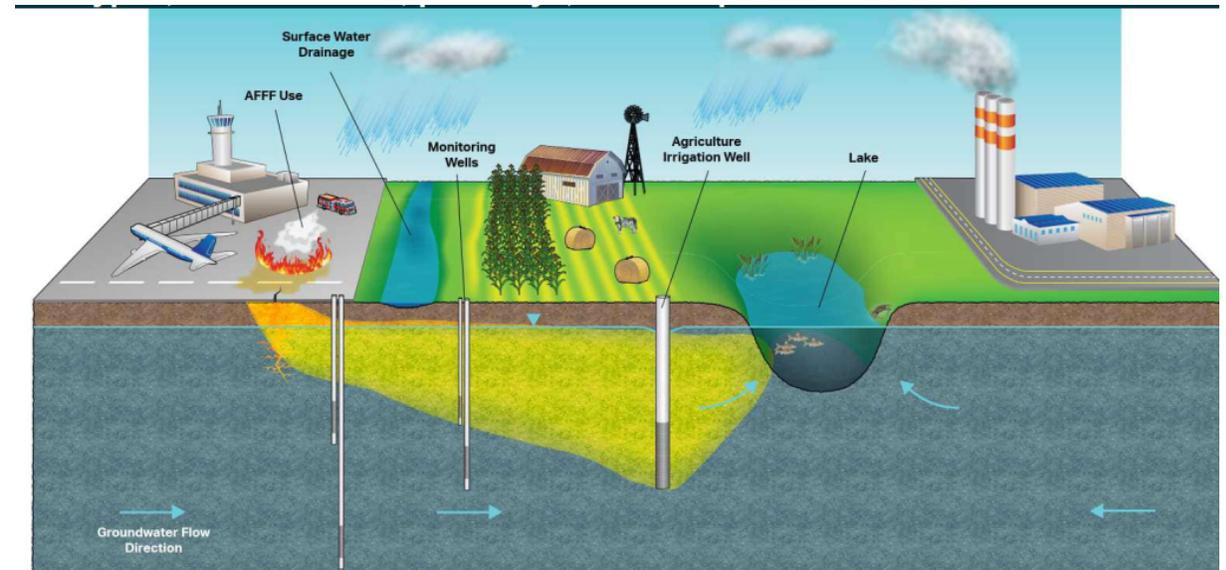
- Metodi di **statistica univariata** classica e/o **multivariata**
- Tecniche di **fingerprinting** e **machine learning**
- Tecniche di **deconvoluzione** e analisi **multivettoriale (MVA-AI)**



Analisi di rischio sanitario

Definizione del Modello Concettuale del Sito (MCS):

1. Identificare eventuali sorgenti primarie e/o secondarie di contaminazione, utilizzando gli output dello studio statistico.
2. Identificazione dei potenziali recettori o target (sanitari – ecologici).
3. Identificazione degli scenari e dei percorsi di esposizione: al fine di progettare correttamente le eventuali misure di mitigazione dei rischi.



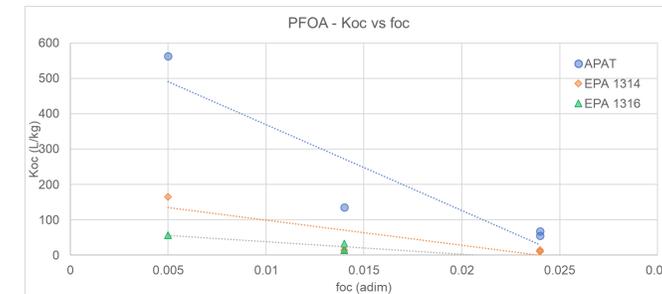
Valutazione dei rischi associati all'utilizzo delle acque: sarà di fondamentale importanza la conoscenza dell'estensione di eventuali plume di contaminazione e la valutazione della presenza, nell'area interessata, di eventuali pozzi di captazione per scopi irrigui e/potabili. Valutazione di eventuali rischi ecologici, tenendo conto che i confronti eseguiti tra gli impatti tossici sull'uomo (endpoint: acqua potabile) con gli impatti ecotossicologici (endpoint: organismi acquatici) hanno spesso rivelato che la protezione della risorsa idrica, intesa come ingestione di acqua potabile, risulta conservativa anche nei confronti della protezione del livello trofico definito dal consumo degli organismi acquatici.

Gestione Incertezze:

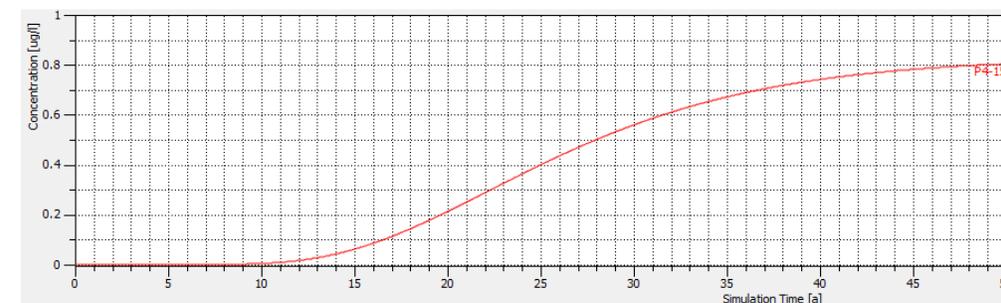
- La variabilità e la complessità delle **caratteristiche chimico-fisiche dei PFAS** implica che i semplici strumenti di modellizzazione delle acque sotterranee possano non rappresentare adeguatamente il comportamento di tali contaminanti nelle matrici ambientali. Da considerare, infatti, è la presenza di precursori che possono avere un impatto sulle concentrazioni all'interno di un plume e potrebbero continuare a degradarsi fino ai PFAA terminali;
- Allo stato attuale valori affidabili delle proprietà chimico-fisiche dei PFAS sono ancora limitati, il che rende intrinsecamente difficile definire i valori dei parametri di input nei modelli di flusso e trasporto. Potrebbe quindi essere necessario utilizzare **modelli complessi numerici** sostenuti da una adeguata caratterizzazione del sito e dalla **determinazione di parametri specifici**.

Dati chimico-fisici e tossicologici:

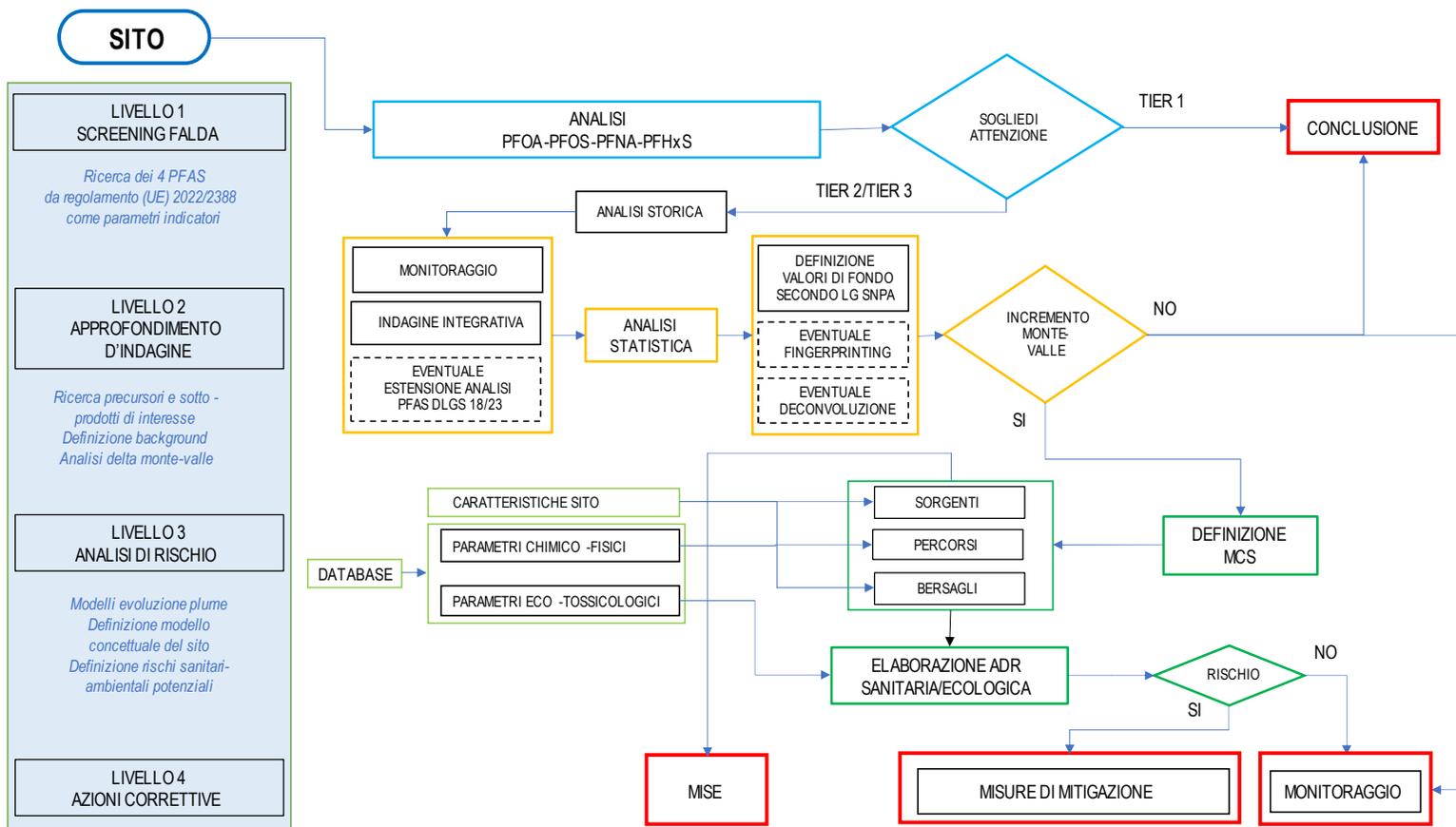
- EPA: CompTox Chemicals Dashboard
- ITRC: PFAS Technical and Regulatory Guidance Document - Section 4
- NIOSH: Agency for Toxic Substances and Disease Registry - MINIMAL RISK LEVELS (MRLs) - January 2024
- EFSA: OpenFoodTox 2.0



POC simulated PFOS concentrations



Misure di Mitigazione dei rischi



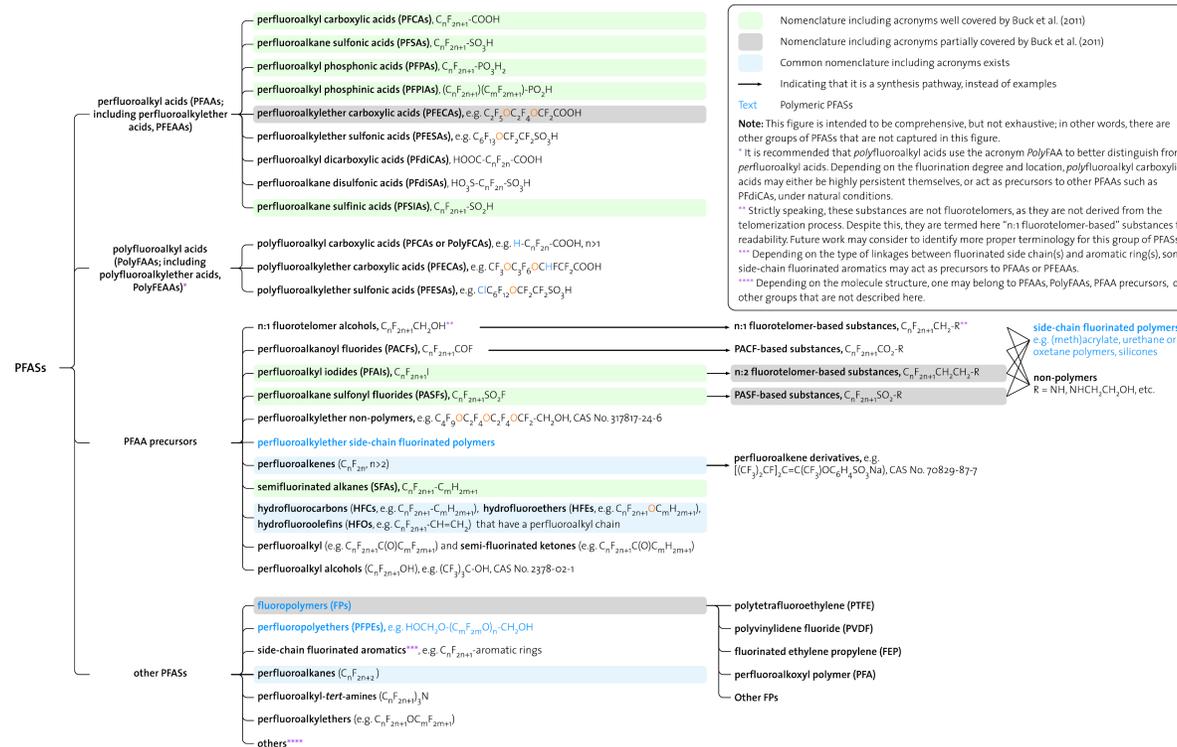
Sulla base dei risultati delle attività di approfondimento conoscitivo del sito e in funzione dei risultati dell'analisi di rischio, che sarà improntata sull'effettivo utilizzo delle acque sotterranee, potrà rendersi necessario procedere con l'attivazione di misure di mitigazione dei rischi o di semplice monitoraggio.

STATO DELL'ARTE DEI METODI ANALITICI PER LA DETERMINAZIONE DEI PFAS NELLE MATRICI AMBIENTALI

2009

I primi metodi analitici per l'analisi dei PFAS

- U.S. EPA 537
 - ISO 25101:2009
- perfluorooctanesulfonate (PFOS)**
perfluorooctanoate (PFOA)



Panoramica completa dei gruppi PFAS

[https://one.oecd.org/document/ENV/CBC/MONO\(2021\)25/En/pdf](https://one.oecd.org/document/ENV/CBC/MONO(2021)25/En/pdf)

Cromatografia liquida accoppiata alla spettrometria di massa a triplo quadrupolo (LC-MS/MS)

Principio

- Cromatografia: separa composti chimici in base alle loro proprietà fisico-chimiche,
- Spettrometria di massa: individua le sostanze...

Principali caratteristiche

- Possibilità di analisi del campione senza pretrattamento (acque pulite)
- Selettività,
- Sensibilità elevate (

Analisi target

(disponibilità di standard)

Principali metodi basati sulla tecnica LC-MS/MS

ASTM (D7979) - acqua, fanghi, influente, effluente e acque reflue

ASTM (D7968) - terreni

EPA 8327 - acque non potabili

EN 17892 - acqua

Metodi con SPE

ISO (21675: 2019) - acqua

EPA (537:2020) - acqua

EPA (1633:2024) - acquosi, solidi, biosolidi e tessuti

Cromatografia liquida accoppiata alla spettrometria di massa a triplo quadrupolo (LC-MS/MS)

Criticità / limitazioni

- Definire l'elenco delle molecole da determinare,
- Disponibilità di standard,

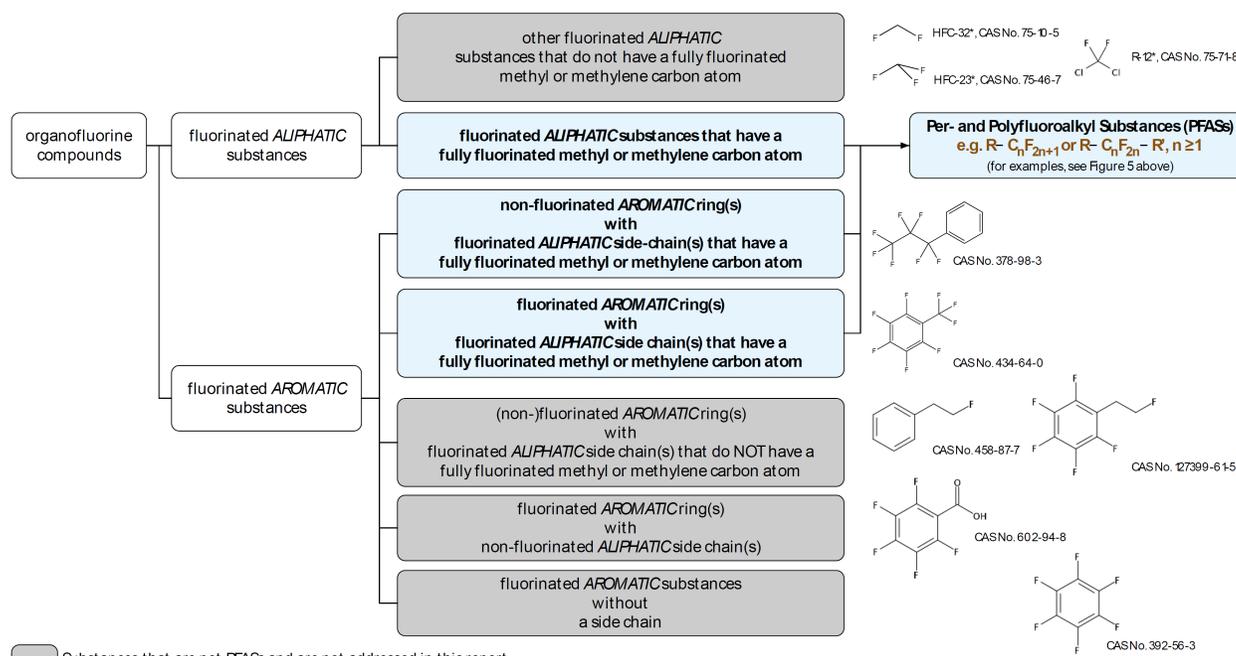
SPE

- Selettività della fase solida,
- Limitazioni nel range di composti,
- Interferenze della matrice.

} PFASs famiglia di composti di natura chimica differente

Campionamento, trasporto e stoccaggio di campioni

- Tipologia di contenitore,
- Modalità di campionamento,
- Trasporto e conservazione del campione,
- *loading times*,



* HFC-32, HFC-23 and R-12 are not PFASs, despite the presence of moieties such as $-CF_2-$ or $-CF_3$, because not all H on the fluorinated carbon atom are replaced by F, i.e., they do not have a fully fluorinated carbon atom.

Cromatografia Liquida accoppiata alla Spettrometria di Massa ad Alta Risoluzione (LC-HRMS)
(analisi un target)

Fluoro Organico Assorbibile (AOF)
DIN 38409-59:2022-10
EPA Method 1621
ISO/CD 18127

«L'universo dei composti organofluorurati»

[https://one.oecd.org/document/ENV/CBC/MONO\(2021\)25/En/pdf](https://one.oecd.org/document/ENV/CBC/MONO(2021)25/En/pdf)



Linee guida tecniche sui metodi d'analisi per il monitoraggio delle sostanze per- e polifluoro alchiliche (PFAS) nelle acque destinate al consumo umano



7 agosto 2024

Direttiva (UE) 2020/2184 del Parlamento europeo e del Consiglio, del 16 dicembre 2020 - qualità delle acque destinate al consumo umano

somma di PFAS (0.1 µg/L)

- Somma di 20 singole sostanze PFAS (bersaglio)
- cromatografia liquida accoppiata alla spettrometria di massa tandem (LC-MS/MS) [tecnologia più avanzata]

EN 17892:2024 parte A (LC-MS, metodo di iniezione diretta)

EN 17892:2024 parte B (LC-MS, metodo dell'arricchimento con SPE)

PFAS – totale (la totalità delle sostanze per- e polifluoro alchiliche) (0.5 µg/L)

Attualmente non esiste alcun singolo metodo d'analisi che sia completamente in grado di coprire o quantificare tutte le possibili sostanze appartenenti a una vasta classe di sostanze con svariato peso molecolare e svariate proprietà chimiche e strutturali.

saggio TOP (saggio dei precursori ossidabili totali);

EOF-CIC (cromatografia ionica a combustione (CIC) dopo estrazione del fluoro (EOF));

analisi LC-HRMS (cromatografia liquida associata alla spettrometria di massa ad alta risoluzione)

