

SETTEMBRE 2024



Assoreca

ASSOCIAZIONE AMBIENTE . ENERGIA
SICUREZZA . RESPONSABILITA' SOCIALE



OSSERVATORIO PFAS POSITION PAPER

Sede legale e operativa: Via Copernico, 38 - 20125 Milano

Email: segreteria@assoreca.it • tel: 02 872 5913 • web: www.assoreca.it • C.F. 97142760152



ADERENTE A
CONFINDUSTRIA SERVIZI
INNOVATIVI E TECNOLOGICI

SOMMARIO

1	INTRODUZIONE	3
1.1	SCOPO DELLA PROPOSTA	4
2	INQUADRAMENTO DEI PFAS.....	6
2.1	CARATTERISTICHE E CLASSIFICAZIONE DEI PFAS.....	8
2.2	CENNI SUI MECCANISMI DI DIFFUSIONE DEI PFAS NELL'AMBIENTE	10
2.3	CENNI DI TOSSICOLOGIA	11
3	INQUADRAMENTO NORMATIVO.....	13
3.1	APPROCCI METODOLOGICI INTERNAZIONALI E LIMITI SULLE ACQUE DI FALDA.....	18
3.2	APPROCCI METODOLOGICI INTERNAZIONALI E LIMITI SUI TERRENI	20
4	DEFINIZIONE DEI VALORI DI ATTENZIONE AMBIENTALE	22
4.1	IMPOSTAZIONE METODOLOGICA.....	22
4.2	DEFINIZIONE VALORI DI ATTENZIONE	22
5	APPROFONDIMENTI CONOSCITIVI ED EVENTUALI AZIONI DI MITIGAZIONE DEL RISCHIO	25
5.1	ANALISI DELLA STORIA DEL SITO	25
5.2	APPROFONDIMENTO DI INDAGINE.....	26
5.2.1	METODI DI ANALISI DEI DATI	27
5.2.2	IDENTIFICAZIONE DI MOLTEPLICI SORGENTI DI CONTAMINAZIONE	27
5.3	ANALISI DI RISCHIO.....	27
5.4	AZIONI DI MITIGAZIONE DEI RISCHI.....	29
6	STATO DELL'ARTE DEI METODI ANALITICI PER LA DETERMINAZIONE DEI PFAS NELLE MATRICI AMBIENTALI	31
6.1	METODI ANALITICI ATTUALMENTE DISPONIBILI.....	31
6.1.1	CROMATOGRAFIA LIQUIDA ACCOPPIATA ALLA SPETTROMETRIA DI MASSA A TRIPLO QUADRUPOLO (LC-MS/MS).....	33
6.2	METODI ANALITICI - WORK IN PROGRESS.....	35
6.3	MODALITÀ DI CAMPIONAMENTO, TRASPORTO E STOCCAGGIO DI CAMPIONI PER L'ANALISI DELLE SOSTANZE PERFLUOROALCHILICHE	36
6.4	METODI ANALITICI - VALUTAZIONI FINALI	38
	RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	40
	ALLEGATO 1 - LIMITI DI RIFERIMENTO NEI DIVERSI PAESI EUROPEI	45
	ALLEGATO 2 - METODICHE ANALITICHE	45

Nell'ambito dell'attività dell'Osservatorio PFAS Assoreca, hanno collaborato alla stesura del presente documento i seguenti professionisti e relative società:

Domenico Macerata, Coordinatore Osservatorio PFAS Assoreca (PRO ITER AMBIENTE S.r.l.)

- Per la stesura dei Capitoli 1, 2, 3, 4 e 5:
 - *Alberto Angeloni* (MONTANA S.p.A.)
 - *Giacomo Cattarossi* (HPC ITALIA S.r.l.)
 - *Fabio De Palma* (TAUW ITALIA S.r.l.)
 - *Elena Mangherini* (WSP Italia S.r.l.)
 - *Francesca Motta* (AECOM URS ITALIA S.p.A.)

- Per la stesura del Capitolo 6:
 - *Elisabetta Adorni Fontana* (ECOL STUDIO S.p.A.)
 - *Ivan Fagiolino* (GRUPPO CSA S.p.A.)
 - *Andrea Piazzalunga* (INDAM LABORATORI S.r.l.)
 - *Roberto Riccio* (BIOCHEMIE LAB S.r.l.)
 - *Nicola Rossi* (WHITE LAB S.r.l.)
 - *Francesco Stante* (LABORATORI CHIMICI STANTE S.r.l.)
 - *Paola Verza* (CHELAB S.r.l. - MÉRIEUX NUTRISCIENCES ITALIA)

Per la preziosa opera di revisione del documento si ringraziano:

- *Frank Karg*, President-CEO (HPC INTERNATIONAL)
- *Carlo Monti*, General Director (ET&EC SAGL)
- *Marco Tonello*, Avvocato, Partner (Studio Legale Associato Merlin & Tonello)

1 INTRODUZIONE

Le problematiche ambientali legate ai PFAS stanno assumendo un'importanza crescente per la loro associazione alle numerose attività industriali che ne hanno fatto e che ne fanno tuttora uso in varia misura nel corso dei normali processi produttivi, per i loro profili di rischio per la salute umana e per l'ambiente e per le tecniche di identificazione e determinazione, ancora in fase di evoluzione e definizione.

Trattandosi di un tema che vede il coinvolgimento in misura diversa di numerosi Associati, Assoreca ha istituito un Osservatorio PFAS, la cui finalità è di produrre documenti che possano costituire un riferimento dei confronti delle Istituzioni e in generale del mercato italiano.

L'impostazione del lavoro dell'Osservatorio si basa sulla ricchezza delle esperienze internazionali degli Associati, che ha reso possibile la selezione degli approcci normativi disponibili a livello internazionale, meglio applicabili alle caratteristiche del territorio italiano in termini di produzione industriale, caratteristiche generali delle matrici ambientali, livello di sensibilità ambientale e sanitaria generale e conseguente necessità di introdurre delle azioni di mitigazione.

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.

Da un lato, la conoscenza delle attività che utilizzano i composti perfluoroalchilici è ormai ben nota, così come si stanno delineando - ed in alcuni casi già si conoscono - gli effetti che tali sostanze possono avere sulla salute umana in generale.

Dall'altro, sono molteplici le problematiche tecnologiche che caratterizzano una corretta determinazione analitica di queste sostanze nelle diverse matrici.

Di seguito, alcune considerazioni che descrivono lo stato attuale dell'arte in merito a questi contaminanti:

- Diversi paesi in Europa, negli Stati Uniti e in Australia hanno definito limiti, valori di riferimento e indirizzi legislativi basati su criteri di approccio variegati, che regolamentano le concentrazioni di PFAS ammissibili nelle diverse matrici ambientali e/ il relativo livello di rischio ritenuto accettabile.
- In Italia non sono ancora stati individuati limiti o valori di riferimento normativi per le diverse matrici ambientali applicabili sul territorio nazionale; sono tuttavia stati definiti limiti per le acque destinate al consumo umano sulla base di quanto stabilito dalla Direttiva 2020/2184.

- È ben nota la difficoltà nella determinazione analitica di questi composti, legata all'ampiezza di questa famiglia di contaminanti, a problematiche di carattere tecnologico e alle concentrazioni critiche molto basse di questi contaminanti nelle diverse matrici.
- Diversi procedimenti giudiziari in corso all'estero hanno portato, in alcuni casi, a condanne di risarcimento multimilionarie da parte di importanti gruppi industriali multinazionali.
- In Italia sono stati riscontrati casi eclatanti di contaminazione da PFAS, ma non esistono ancora procedimenti conclusi che abbiano determinato gli effettivi danni in assenza di riferimenti legislativi.
- I mezzi di comunicazione, in relazione ai punti precedenti, stanno aumentando la sensibilità su questa tematica, così come sta crescendo la sensibilità degli operatori del settore ambientale.
- Diversi soggetti industriali di rilievo stanno cercando di definire e regolamentare internamente l'utilizzo di sostanze contenenti PFAS.
- La valutazione della presenza di PFAS nelle matrici ambientali dei vari siti industriali italiani non è attualmente considerata nelle normali pratiche di conformità, a causa dell'assenza di limiti normativi/indirizzi (ad eccezione di quanto proposto da Regione Veneto sulla base del parere ISS del 2/5/2019 - prot. 13627). Lo stesso vale per i percolati di discarica e il riutilizzo dei fanghi da depuratori biologici in agricoltura.

La situazione descritta nei punti precedenti rende necessaria la definizione di linee guida e/o proposte di valori di riferimento nelle diverse matrici ambientali, mediante l'applicazione di criteri trasparenti basati sull'analisi di rischio, al fine di fornire agli operatori del settore (aziende, enti di controllo, ecc.) gli strumenti per indirizzare correttamente le loro azioni di prevenzione, controllo ed eventualmente di messa in sicurezza e bonifica, nel contesto di una effettiva sostenibilità ambientale delle loro operazioni.

È importante sottolineare che Assoreca, in relazione alla sua natura associativa, non ha sviluppato valutazioni scientifiche proprie, né tantomeno è entrata nel merito di quelle esistenti; le basi metodologiche di questa proposta sono da ricercarsi nella selezione e nella sintesi degli approcci tecnico-scientifici esistenti a livello internazionali ritenuti più adatti al contesto italiano.

1.1 SCOPO DELLA PROPOSTA

Scopo generale della proposta di Assoreca è di stimolare un confronto con istituzioni e operatori, al fine di addivenire in tempi brevi all'adozione di uno schema normativo univoco che, in base allo stato dell'arte delle conoscenze tecniche e scientifiche, possa consentire ai vari soggetti coinvolti di operare secondo processi industriali riconoscibili e sostenibili.

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**, finalizzati a costituire la base per l'esecuzione di un'analisi di rischio preliminare. 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.

Come detto, si tratta di una proposta in divenire e aperta: 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.

2 INQUADRAMENTO DEI PFAS

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 (Hammel Emily, 2022).

L'Organizzazione per la Cooperazione e lo Sviluppo Economico (OECD) ha pubblicato un rapporto (OECD, 2021) in cui aggiorna la definizione canonica di PFAS (Buck, 2011) con l'obiettivo di rappresentare, nel modo più completo, il complesso panorama di sostanze PFAS, definendole come:

"...sostanze fluorurate che contengono almeno un atomo di carbonio di metile o metilene completamente fluorurato (senza alcun atomo di H/Cl/Br/I legato ad esso), vale a dire che, con alcune eccezioni note, qualsiasi sostanza chimica con almeno un gruppo metilico perfluorurato (-CF₃) o un gruppo metilenico perfluorurato (-CF₂-) è un PFAS".

La definizione fornita dall'OECD è molto ampia e comprendeva, all'epoca della pubblicazione del rapporto, circa 4.700 sostanze; tuttavia, il rapporto evidenzia come il termine "PFAS" sia ampio, generale e non specifico, ma fornisce solo raccomandazioni e un orientamento pratico per quanto riguarda la terminologia dei PFAS e su come utilizzarla.

Recenti stime degli ultimi anni (2022-2023 F. Karg) indicano che la numerosità delle molecole rientranti nella definizione OECD è superiore a 12.000.

Si evidenzia che la definizione fornita dal OECD include anche numerose molecole ad uso farmaceutico e fluoro polimeri non tossici, che non rientrano nell'ambito di interesse di questo documento, che si propone di trattare esclusivamente PFAS monomeri dotati di caratteristiche di tossicità per l'uomo e per l'ambiente.

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. Anche le operazioni di gestione rifiuti possono diventare fonti di immissione nell'ambiente di PFAS quando riguardano scarti di lavorazione, oggetti in disuso e manufatti in cui queste sostanze sono presenti come componenti o additivi. Il percolato delle discariche frequentemente contiene quantità apprezzabili di PFAS, come conseguenza della lisciviazione dei rifiuti abbancati così come i fanghi provenienti da depuratori biologici.

La presenza dei PFAS risulta più elevata nelle regioni con alta densità di industrializzazione e, in particolare, lo scarico di acque reflue industriali di alcuni distretti produttivi e le operazioni

antincendio sembrano essere i maggiori responsabili dell'esposizione a questi contaminanti nelle aree urbane.

Di rilievo, inoltre, l'utilizzo di biosolidi quale causa di diffusione dei PFAS nei suoli agricoli.

I PFAS hanno ottenuto negli ultimi anni un'attenzione crescente da parte della comunità scientifica internazionale per l'accumularsi di informazioni sul profilo tossicologico, sulle proprietà di bioaccumulo e di persistenza ambientale e della loro elevata attitudine a diffondersi nell'ambiente attraverso l'acqua.

Attualmente solo una minima parte dei PFAS è soggetta a restrizioni in base a quanto disposto dalla Convenzione di Stoccolma e dal Regolamento REACH. Tuttavia, la tematica è oggetto di grande discussione e diversi paesi si stanno muovendo per legiferare in materia; in Europa, ad esempio, a partire dalla definizione fornita dall'OECD, Danimarca, Norvegia, Germania, Paesi Bassi, e Svezia nel gennaio del 2023 hanno presentato un dossier (l'Allegato XV del regolamento REACH), con la finalità di estendere la restrizione anche alle sostanze derivate dai PFAS (circa 10.000).

A livello europeo, in particolare, oltre alle proposte di restrizione, sono in corso continui approfondimenti sui meccanismi di diffusione dei PFAS nelle diverse matrici ambientali e sui loro effetti sull'uomo e sugli ecosistemi (v. par. 2.2).

Il crescente accumularsi di dati scientifici sulle caratteristiche di tossicità dei PFAS ha portato l'Unione Europea all'introduzione di norme che definiscono limiti di accettabilità nelle acque potabili (Direttiva UE 2020/2184) e negli alimenti (Regolamento UE 2022/2388). Tuttavia, le conoscenze scientifiche sui PFAS sono in rapida e continua evoluzione, fornendo nuove informazioni sulle loro proprietà chimico-fisiche, tossicologiche, sulle tecniche analitiche e sulle modalità di trattamento e rimozione nelle diverse matrici ambientali in cui sono presenti.

Sebbene entrambe le restrizioni proposte da UE sopra richiamate condividano un approccio di tipo health-based, l'esercizio dei limiti segue due linee distinte: mentre nelle acque potabili il limite è riferito ai PFAS totali e alla somma di 24 PFAS, negli alimenti è stato fissato un limite per ciascuno dei 4 PFAS individuati come di prioritaria importanza dall'Autorità Europea per la Sicurezza Alimentare (EFSA): PFOS, PFOA, PFHxS e PFNA.

Più recentemente, nell'aprile 2023, il Parlamento Europeo ha richiesto che, oltre allo Standard di Qualità Ambientale ("SQA") per la somma di 24 PFAS, venga ricavato uno SQA per il totale di tutti i componenti PFAS (PFAS-Sum) (1).

(1) PFAS Sum è la somma dei 24 componenti PFAS espressi in equivalenti PFOA.

È evidente però che per definire uno standard di qualità per il totale dei PFAS è fondamentale definire in modo univoco quali sostanze sono considerate PFAS. Nel documento elaborato dal Concawe (2), si riporta, ad esempio, come il dossier PFAS-Sum del JRC rileva diversi aspetti che sono stati presi in considerazione per selezionare i 24 PFAS indicati (ad esempio, la disponibilità di fattori di potenza relativa e i dati sulla tossicità), ma non fornisce "criteri minimi" specifici per selezionare le 24 sostanze PFAS specifiche da regolamentare. Un approccio globale rispetto al rischio determinato da miscele di PFAS è in fase di sviluppo, e in parte già implementato, per scenari caratterizzati da esposizioni multiple (F.Karg 2022-2024).

Accanto a questo aspetto, ulteriori sfide derivano dalle soglie d'incertezza degli SQA e GWQS (Ground Water Quality Standard) e dalle sfide analitiche per rendere coerenti i limiti inferiori di sensibilità dei metodi adottati con i valori di riferimento.

2.1 CARATTERISTICHE E CLASSIFICAZIONE DEI PFAS

Come già ampiamente documentato, i PFAS sono molecole altamente resistenti alla degradazione chimica e microbiologica (Kissa, 2001), di conseguenza sono persistenti nelle diverse matrici ambientali secondo i criteri internazionali sugli inquinanti organici persistenti (POPs).

I PFAS poli-fluorurati possono essere trasformati attraverso processi di biodegradazione o fotochimici in PFAS per-fluorurati. I PFAS per-fluorurati per contro sono estremamente stabili e sono per questo conosciuti come "Eternal Pollutants". 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, ma anche particolarmente persistenti nell'ambiente.

I PFAS sono stati e sono tuttora ampiamente utilizzati principalmente nelle schiume antincendio (AFFF), in elettronica, per rendere resistenti ai grassi e all'acqua materiali quali tessuti, tappeti, carta, rivestimenti antiaderenti di pentole e per contenitori per alimenti, ma sono utilizzati anche per produrre farmaci, cosmetici e apparecchiature medicali.

Tuttavia, non tutte le molecole e gli usi dei PFAS comportano lo stesso livello di rischio ambientale e per la salute umana, considerando che per la maggior parte delle molecole si hanno scarse, se non nulle, informazioni circa il destino ambientale, i meccanismi di trasporto, la tossicità per il biota e sulla biodisponibilità.

Generalmente, i PFAS sono classificati in:

(2) Concawe "Reflections on several technical issues related to the implementation of Environmental Quality Standards for PFAS", April 2024.

- Polimerici.
- Non polimerici.

I PFAS non polimerici sono di particolare interesse ai fini del presente elaborato, in quanto:

- Costituiscono la classe di PFAS maggiormente presenti nel corpo umano, nel biota e in generale nelle matrici ambientali, oltre ad essere la classe predominante nei siti in cui sono condotte indagini sui PFAS.
- Per alcuni di questi sono disponibili dati riguardanti i potenziali effetti sulla salute umana e sugli effetti ecotossicologici derivanti dall'esposizione ambientale.
- Costituiscono il target delle analisi chimiche ambientali.
- Per alcune di queste molecole esistono o sono in fase di definizione limiti o valori guida per la determinazione degli standard di qualità e per una valutazione del rischio per la salute umana (HHRA) basata su criteri rigorosi e trasparenti.

La categoria di PFAS non polimerici più diffusa sono gli acidi perfluoroalchilici PFAA, a sua volta suddiviso in due sottogruppi:

- Gli acidi perfluoroalchil-carbossilici (PFCA), o perfluoroalchil-carbossilati, di cui un esempio è il PFOA.
- Gli acidi perfluoroalcan-solfonici (PFSA), o perfluoroalcan-solfonati, di cui un esempio è il PFOS.

Si evidenzia che i PFAA, in relazione alle loro caratteristiche di non degradabilità in condizioni standard, possono costituire il punto terminale di una catena degradativa di PFAS poli-fluorurati.

Sono note 33 famiglie di PFAS, di queste alcune possono avere caratteristiche di volatilità, come ad es. gli alcol fluoro telomeri (FTOH), che possono essere presenti in fase vapore nel soil gas e nell'aria ambiente.

I PFAS non polimerici possono essere, inoltre, classificati sulla base della lunghezza della catena degli atomi di carbonio (OECD/UNEP Global PFC Group, 2013):

- PFAS a catena lunga:
 - PFCA con otto o più atomi di carbonio (nella formula generale $C_nF_{2n+1}COOH$, $n \geq 7$).
 - PFSA con sei o più atomi di carbonio (nella formula generale $C_nF_{2n+1}SO_3H$, $n \geq 6$).
- PFAS a catena corta:
 - PFCA con un numero di atomi di carbonio uguale o minore di sette.
 - PFSA con un numero di atomi di carbonio uguale o minore a cinque.
- PFAS a catena molto corta:
 - TFA: acido trifluoro acetico.

La lunghezza della catena influenza le proprietà chimico-fisiche e tossicologiche dei PFAS, così come le caratteristiche di mobilità e diffusione nelle diverse matrici ambientali, che possono variare in modo significativo, come discusso nel paragrafo successivo.

Le sostanze perfluoroalchiliche possono essere presenti nell'ambiente come miscele di isomeri lineari e ramificati, in rapporti variabili in funzione del processo produttivo utilizzato.

La telomerizzazione, per esempio, porta all'ottenimento di prodotti a catena lineare, mentre la fluorurazione elettrochimica produce sia isomeri lineari che ramificati. Queste differenze strutturali influiscono sulle proprietà chimiche e fisiche del composto e, a loro volta, influenzano le caratteristiche di degradabilità, ripartizione, bioaccumulo, tossico-cinetiche e di tossicità.

Negli ultimi anni, è stata misurata nel siero umano di molti residenti di aree industrializzate la presenza di numerosi PFAA a catena lunga (PFOA, PFOS, PFNA e PFHxS) nell'ordine dei ng/ml (Kato K., 2015) (CDC, 2022), indipendentemente dal fatto che i soggetti da cui sono stati prelevati i campioni fossero stati esposti o meno a PFAS nei luoghi di lavoro, probabilmente a causa dell'impiego diffuso di PFAS nei prodotti di uso comune e nei prodotti alimentari (Kannan, 2003).

Recenti studi hanno dimostrato che è praticamente impossibile trovare campioni di siero umano privi di PFAS (UBA 2023- 2024).

2.2 CENNI SUI MECCANISMI DI DIFFUSIONE DEI PFAS NELL'AMBIENTE

Gli studi effettuati negli ultimi anni hanno portato una maggiore consapevolezza dei rischi determinati dalla presenza di PFAS nelle diverse matrici ambientali, dell'esposizione umana che ne deriva e dei potenziali effetti sulla salute e sugli ecosistemi. Nel corso degli anni gli studi sulla tossicità si sono concentrati principalmente su PFOS e PFOA, solo recentemente sono stati approfonditi gli effetti tossici di PFAS a catena corta, quali GenX o cC6O4.

Generalmente, i PFAS a catena corta sono più mobili rispetto a quelli a catena lunga: le loro dimensioni molecolari più piccole e il peso molecolare inferiore contribuiscono ad aumentare la mobilità nel suolo, nelle acque sotterranee e nei corpi idrici superficiali. Possono, inoltre, risultare più lisciviabili dal suolo e dai sedimenti verso le acque sotterranee, portando potenzialmente alla contaminazione delle acque sotterranee (Nickerson, 2021). Per contro, i PFAS a catena lunga hanno una maggiore affinità, rispetto a quelli a catena corta, nei confronti di sedimenti, fanghi e suoli (Kwadijk, 2010).

Si evidenzia, inoltre, che i PFAS hanno 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/soilo, acqua/aria, aria suolo, LNAPL/acqua, ecc.). Ciò è molto rilevante e condiziona significativamente i meccanismi di diffusione

ambientale, al punto da rendere poco affidabili i comuni modelli usati, ad esempio, per l'Analisi di Rischio (AdR) o per lo studio del Fate & Transport (F&T).

Dal punto di vista della biodisponibilità, l'analisi dei fattori di bioconcentrazione (BCF) per diversi PFAS nei vegetali evidenzia che i valori BCF mediani per PFBA e altri PFAS a catena corta sembrano essere generalmente più di un ordine di grandezza superiori rispetto ai valori osservati per PFAS a catena lunga come PFOA e PFOS, a conferma che le proprietà fisico-chimiche dei vari PFAS influenzano l'entità dell'assorbimento da parte delle piante (Wang, 2020).

Inoltre, la linearità o la ramificazione delle molecole può incidere sul destino ambientale. La letteratura indica che i PFAS lineari sono presenti preferenzialmente nel suolo e nei sedimenti, mentre gli isomeri ramificati hanno maggiori probabilità di persistere nelle acque, per via della maggiore polarità della struttura ramificata. Studi su esseri umani e animali mostrano anche che, mentre la maggior parte degli animali accumula l'isomero lineare PFOS, gli esseri umani sembrano accumulare preferenzialmente gli isomeri ramificati nel siero (Schulz, 2020).

2.3 CENNI DI TOSSICOLOGIA

Dal punto di vista tossicologico, i PFAS a catena corta sono generalmente considerati meno tossici dei PFAS a catena lunga, ma possono comunque comportare rischi per la salute umana e l'ambiente. La letteratura indica che i principali effetti tossici dei PFAS si manifestano come danni epatici, malattie cardiovascolari, disfunzione del sistema immunitario, disturbi endocrini, problemi riproduttivi e di sviluppo e, ad oggi, non è stata esclusa la loro potenziale cancerogenicità (ATSDR, 2021).

La banca dati sui rischi chimici di EFSA (*OpenFoodTox 2.0 (EFSA, s.d.)*) fornisce dati tossicologici (tra cui valori TWI) solamente per PFOS e PFOA.

I PFAS maggiormente studiati dal punto di vista tossicologico sono PFOS e PFOA, sebbene siano disponibili informazioni anche per altri PFAS, tra cui PFNA, PFHxS, PFBA, PFBS, GenX e HFPO-DA.

Le valutazioni per la derivazione dei parametri tossicologici si basano su un'attenta disamina degli studi tossicologici ed epidemiologici disponibili.

Gli studi tossicologici eseguiti su animali da laboratorio e i dati epidemiologici sull'uomo suggeriscono effetti avversi sulla salute che possono verificarsi a seguito dell'esposizione a lungo termine di PFOA e PFOS a livelli rilevanti per l'ambiente. Gli altri PFAS sopra menzionati causano effetti generalmente simili negli studi sugli animali, con tossicità che generalmente si verifica a dosi più elevate per i PFAS a catena corta rispetto a quelli a catena lunga.

Storicamente, i fattori di tossicità basati sul rischio (*reference doses* per gli effetti non cancerogeni e *slope factors* per il rischio cancerogeno) sviluppati dalla maggior parte delle agenzie governative

erano basati su relazioni dose-risposta ricavate da sperimentazioni su animali (ITRC, 2023) (ad es. per quanto riguarda il PFOA).

Diversamente da altri contaminanti ambientali, per i PFAS sono stati osservati effetti sulla salute umana a livelli di esposizione molto più bassi rispetto alle dosi somministrate negli studi su animali. Infatti, la maggior parte degli studi sugli animali ha testato dosi di PFAS superiori a quelle riscontrate nell'esposizione ambientale e ciò rende difficile tradurre i risultati in termini di esposizioni croniche a basse dosi nell'uomo (Peritore et al., 2023).

I PFAS possono presentare tassi di eliminazione dall'organismo notevolmente diversi tra le varie specie (oltre che tra diverso sesso della medesima specie). Ciò rende difficile la trasposizione dei risultati degli studi sugli animali all'uomo (WHAC, 2021).

Per questo motivo, di recente, alcune agenzie governative negli Stati Uniti e in Europa hanno scelto di derivare dosi/fattori di tossicità sulla base di dati umani. Nel 2020 EFSA ha sviluppato una dose settimanale tollerabile (TWI) di 4,4 ng/kg di peso corporeo per la somma di quattro PFAS (PFOA, PFOS, PFNA e PFHxS) negli alimenti, basata sull'effetto di diminuzione della risposta vaccinale della popolazione umana generale esposta. Nel 2023 anche USEPA ha individuato *reference doses* provvisorie per PFOA, PFOS, PFHxS e PFDA e *slope factor* per PFOA e PFOS in funzione di dati derivanti da studi sugli esseri umani. Questi valori sono inferiori a molti dei valori basati su dati di tossicità animale, anche di alcuni ordini di grandezza.

Un fattore che ha precluso l'uso di dati derivanti da studi sugli esseri umani nello sviluppo dei fattori di tossicità in passato, e che rappresenta una criticità per il loro utilizzo, è l'esposizione dell'essere umano a contaminanti di diversa natura contemporaneamente, incluse molteplici sostanze PFAS. Le condizioni controllate con cui vengono condotte le sperimentazioni su animali non sono infatti replicabili nel caso degli umani.

Un altro elemento di difficoltà nella valutazione della tossicità dei PFAS deriva dall'esistenza di migliaia di PFAS, per i quali ci sono poche o nessuna informazione sulla loro tossicità individuale o sui meccanismi di azione tossicocinetica.

3 INQUADRAMENTO NORMATIVO

All'interno del panorama normativo europeo, le restrizioni (intese come limiti ammissibili) legate ai PFAS riguardano la potabilità delle acque (Direttiva 2020/2184) e l'ingestione attraverso prodotti alimentari (Regolamento UE 2022/2388), come misure di tutela della salute umana.

Il regolamento UE 10/2011 definisce limiti di accettabilità di alcuni PFAS nei materiali plastici destinati a venire a contatto con gli alimenti.

Da citare, inoltre, la proposta di emendamento della Commissione Europea alle Groundwater Directive, Water Framework Directive ed Environmental Quality Standards Directive dell'ottobre 2022 che prevede l'introduzione di Standard di Qualità Ambientale per i PFAS nelle acque superficiali e sotterranee (3).

Si evidenzia tuttavia che, rispetto al quadro normativo comunitario, non si può prescindere dalla considerazione della direttiva 2004/35/CE sulla responsabilità ambientale in materia di prevenzione e riparazione del danno ambientale. Questa disposizione mira a garantire una tutela ambientale e sanitaria – la riparazione, infatti, postula sempre l'eliminazione di effetti nocivi sulla salute umana – rispetto a qualsiasi modifica delle condizioni originarie delle matrici ambientali, tra cui le acque e i terreni, dalla stessa considerate. La direttiva in questione, che affronta il tema della tutela ambientale nella prospettiva del danno, ossia del mutamento e deterioramento misurabili di una risorsa e dei suoi servizi, e che mira alla preservazione oggettiva delle condizioni originarie delle singole risorse, non contiene quindi alcun riferimento a limiti di ammissibilità, eccezion fatta per quelli derivabili dall'analisi di rischio che, in termini diversificati, consente per i diversi ben ambientali. Tuttavia, essa rappresenta una disposizione particolarmente significativa nella gestione dei rischi determinati da sostanze non normate e/o nuove, prevedendo una forma di tutela che, in linea di principio, tende ad escludere la legittimità di qualsiasi forma di mutamento e deterioramento misurabile delle singole risorse ambientali ad opera di sostanze di sintesi e non naturali.

Con questa consapevolezza, e proseguendo l'analisi del quadro normativo e regolamentare legato alle restrizioni legate ai PFAS, va quindi evidenziato che non sono presenti, ad oggi, limiti normativi per la definizione dello stato di qualità delle matrici ambientali aria, suolo e acque. Tuttavia, alcuni stati membri hanno avanzato proposte di valori guida a livello nazionale per la definizione dello stato di qualità delle matrici ambientali, acque di falda e terreni.

(³) https://environment.ec.europa.eu/publications/proposal-amending-water-directives_en

La Tabella 1 dell'Allegato 1 riporta un quadro sinottico dei limiti di riferimento reperiti nei diversi paesi europei.

Si evidenzia, inoltre, che Germania, Norvegia, Svezia e Danimarca hanno presentato una proposta sulla restrizione della produzione, dell'immissione sul mercato e dell'uso di sostanze per- e polifluoroalchiliche (PFAS) nell'UE.

La **Germania** approccia la gestione del rischio chimico principalmente attraverso le normative UE e, parallelamente, ha sviluppato valori soglia e valori guida per limitare la quantità di PFAS nelle acque di falda. Il ministero federale per la protezione dell'ambiente tedesco (BMUV) ha diramato a inizio 2022 delle Linee Guida per la valutazione della contaminazione da PFAS delle acque di falda, definendo anche dei limiti di riferimento per un set di 13 PFAS (Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz (BMUV), 2022) e per sette di questi composti il gruppo di lavoro LAWA (Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser) e LABO (Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz) è stato in grado di ricavare valori soglia di non significatività sulla base di dati tossicologici riferiti all'uomo, il cui superamento costituisce un'alterazione della qualità delle acque sotterranee.

Per i restanti 6 PFAS, a causa dell'insufficienza dei dati, sono stati definiti livelli di avviso sanitario (HAL), il cui superamento è indicativo di un peggioramento della qualità delle acque sotterranee. Per i PFAS non valutabili, le Linee Guida tedesche raccomandano (in via precauzionale) di utilizzare il valore di concentrazione nelle acque di falda pari a 0,1 µg/l per singolo composto seguendo il principio ALARA (As Low As Reasonably Achievable).

In **Svezia**, lo Statens Geotekniska Institut (SGI) ha elaborato, per conto del governo, una proposta di valori guida per il parametro PFOS nei terreni e nelle acque sotterranee (Pettersson, 2015) non giuridicamente vincolante; tuttavia; un superamento può indicare un'alterazione dello stato qualitativo della matrice ambientale.

Per gli altri composti PFAS, la stessa SGI, ha valutato che la base scientifica dei dati specifici per ciascuna sostanza fosse troppo limitata per produrre valori guida preliminari affidabili e scientificamente supportati, sia per il suolo sia per le acque sotterranee.

In **Danimarca**, la regolamentazione dei PFAS si regge sulle basi della normativa UE. In particolare, l'agenzia per la protezione dell'ambiente danese (Miljøstyrelsen), propone quali limiti per la valutazione della qualità del suolo e delle acque sotterranee due sommatorie (Miljøstyrelsens, Opdateret juli 2021): la sommatoria di 22 PFAS e la sommatoria di 4 PFAS (PFOA, PFOS, PFNA e PFHxS). Per quanto riguarda i limiti proposti dall'agenzia danese per le acque di falda, sono stati utilizzati gli stessi già in essere per la potabilità delle acque.

L'Istituto Nazionale per la Salute Pubblica e l'Ambiente dei **Paesi Bassi** (RIVM) ha definito dei livelli indicativi di contaminazione grave (INEV) per PFOS, PFOA e GenX nel suolo e nelle acque sotterranee

(Arjen Wintersen, 2020), che rappresentano valori di intervento provvisori, superati i quali potrebbe rendersi necessario un intervento di ripristino. Essi sono stati ricavati a protezione della salute umana con procedura di analisi di rischio sanitario ed ecologico.

Utilizzando questi valori, comuni o province possono determinare se una contaminazione richiede bonifica urgente o a lungo termine. La bonifica del suolo è necessaria in caso di rischi inaccettabili per le persone o per l'ambiente.

Il RIVM ritiene che attualmente non sia ancora possibile determinare i valori di intervento per i PFAS, pertanto, ha indicato in via provvisoria valori indicativi per fenomeni di inquinamento grave da utilizzarsi, eventualmente, come obiettivo di interventi di bonifica.

Nelle **Fiandre** (Belgio), nell'ambito dell'assegnazione di limiti per la qualità dei suoli, si trova la norma "Regulation of Flanders (Belgium) - Proposal Standard Framework for PFAS November 2022", predisposta da PFAS Commissioner for the Government of Flanders. Tale regolamentazione viene intesa come azione temporanea, con una prospettiva indicativa di regolamentazione ambientale:

"the PFAS Commissioner introduced a temporary action framework with an indicative 'environmental policy' perspective. This framework took into account developments in the field of Flemish and European standards, the application and optimization of BAT frameworks and the tools within the permit policy.

Linked to a preventive health-related approach, this temporary framework tightened the existing values. In the meantime, several stakeholders (companies, citizens, etc.) have indicated the need for legal anchoring of these standards in order to obtain more legal certainty".

Sono quindi stati sviluppati dei valori di riferimento per diverse tipologie di utilizzo dei suoli per i soli composti PFOS e PFOA. Viene specificato che, in futuro, potrebbe essere introdotta una nuova modifica al quadro normativo:

- quando saranno disponibili nuovi dati sul rischio sanitario dei PFAS diversi da PFOS o PFOA;
- quando si acquisiranno nuove conoscenze sui fattori di trasferimento tra suolo e colture agricole;
- sulla base di nuovi dati che consentiranno il confronto di diversi PFAS in termini di tossicità;
- in base alle concentrazioni di fondo e ai meccanismi di lisciviazione dei PFAS.

In **Svizzera**, non è presente alcuna normativa che regoli o proponga livelli di attenzione/bonifica dei suoli. Per quanto attiene alle acque di falda, sono proposti dei valori di intervento (OSites Value) per una serie di composti della famiglia dei PFAS, calcolati secondo l'approccio dell'equivalenza tossicologica definito dall'agenzia olandese, RIVM (RIVM, 2021).

Per quanto riguarda il **Regno Unito**, il Drinking Water Inspectorate (DWI) ha pubblicato delle Lettere Informative nell'ottobre 2021 (DWI Information Letter 05, 2021) e nel luglio 2022

(DWI Information Letter 03, 2022), destinate alle società idriche e fognarie di Inghilterra e Galles, con cui venivano introdotti i nuovi requisiti per il campionamento, l'analisi e il monitoraggio dei composti PFAS nei punti di approvvigionamento di acqua potabile.

Sono stati individuati 47 composti PFAS da monitorare, tali composti sono considerati i più significativi per tali aree, e corrispondono a quelli presenti nel programma di monitoraggio dell'Environmental Agency (EA). L'elenco dei composti PFAS è soggetto a revisione e modifiche regolari.

Le aziende sono tenute ad adottare un approccio basato sul rischio e sulle priorità per classificare i siti di prelievo di acqua per un primo ciclo di campionamento e analisi.

In **Francia**, l'Ordinanza del 2 febbraio 1998 sulle emissioni di una serie di impianti classificati per la protezione dell'ambiente (installations classées pour la protection de l'environnement - ICPE) fissa un limite di concentrazione di 25 µg/l per il PFOS nelle acque reflue scaricate nell'ambiente naturale.

- Successivamente, l'Ordinanza del 20 giugno 2023 (Ministère de la Transition Écologique Et De La Cohésion des Territoires, 2023) relativa all'analisi delle sostanze per- e polifluoroalchiliche negli scarichi idrici di impianti ICPE, definisce che il gestore di un impianto: redige l'elenco delle sostanze PFAS utilizzate, prodotte, trattate o scaricate dal proprio impianto, nonché delle sostanze PFAS prodotte per degradazione. Tiene questo elenco a disposizione dell'ispettorato.
- Realizza una campagna di identificazione e analisi delle sostanze PFAS su ogni punto di scarico dell'impianto, ad eccezione dei punti di scarico delle acque meteoriche non contaminate. Si prevede un'analisi anche delle acque di ruscellamento delle aree in cui sono state utilizzate schiume antincendio in quantità significativa. Questa campagna comprende:
 - la stima della quantità totale di PFAS presenti, in fluoruro equivalente, mediante l'utilizzo del metodo di adsorbimento del fluoro organico (AOF);
 - l'identificazione e la quantificazione di almeno 20 PFAS prioritari. Oltre alle 20 sostanze PFAS prioritarie va prevista la ricerca e l'analisi di qualsiasi altra sostanza PFAS presente nella lista stilata dal gestore dell'impianto che risulta tecnicamente quantificabile e che potrebbe essere presente negli scarichi dell'impianto.

I prelievi e le analisi delle sostanze PFAS devono utilizzare metodi normati di riferimento e laboratori accreditati.

Per l'utilizzo del metodo AOF il limite di quantificazione deve essere pari a 2 µg/L. Per le altre sostanze PFAS il limite di quantificazione è di 100 ng/L (0,1 µg/L).

- Trasmette i risultati della campagna di analisi all'ispettorato entro sei mesi dalla sua realizzazione.

L'ispettorato, in base ai risultati della campagna di analisi, può prescrivere al gestore dell'impianto le misure necessarie per ridurre le emissioni di PFAS nell'ambiente. Il gestore dell'impianto dovrà

realizzare una campagna di analisi mensile delle sostanze PFAS, per tre mesi consecutivi, a partire da campioni prelevati nel primo monitoraggio eseguito. Per gli impianti con analisi pregresse, l'ispettorato valuterà le tempistiche e frequenze dei monitoraggi successivi.

Negli **Stati Uniti**, in data 10 aprile 2024, U.S. EPA ha annunciato la finalizzazione della "*National Primary Drinking Water Regulation*" (NPDWR) per i PFAS. Si tratta della normativa statunitense che regola le concentrazioni accettabili nelle acque potabili a livello nazionale per sei parametri.

Sono stati definiti i seguenti standard:

- Per PFOA e PFOS, l'EPA ha fissato a zero il livello obiettivo di contaminante. Ciò in ragione della letteratura scientifica che riporta che non esiste un livello di esposizione a questi contaminanti senza rischio di impatti sulla salute. Tale obiettivo, tuttavia, viene definito "non enforceable (MCLG)".
- Per gli stessi composti, PFOA e PFOS, l'EPA ha stabilito come limite applicabile 4,0 ppt per singolo composto, definito "enforceable level (MCL)".
- Per PFNA, PFHxS e "GenX Chemicals", l'EPA fissa entrambi i livelli, MCLG e MCL, a 10 ppt.
- Poiché i PFAS possono spesso essere trovati miscelati, l'EPA ha fissato un limite per qualsiasi miscela di due o più dei seguenti PFAS: PFNA, PFHxS, PFBS e "GenX Chemicals", che corrisponde ad un Hazard Index pari a 1.

Per quanto riguarda la normativa nazionale **italiana**:

- Il D.Lgs. n°172 del 13/10/2015, che recepisce la Direttiva 2013/39/UE sull'ampliamento dell'elenco delle sostanze prioritarie contenuto nella Direttiva 2000/60/CE, definisce standard di qualità ambientale per i PFAS per le acque superficiali.
- Il D.Lgs. n°165 del 6/07/2016, recepisce la Direttiva 2014/80/UE della Commissione del 20 giugno 2014 che modifica l'Allegato II della Direttiva 2006/118/CE del Parlamento europeo e del Consiglio sulla protezione delle acque sotterranee dall'inquinamento e dal deterioramento, stabilisce standard di qualità per l'acido perfluorooottansolfonico (PFOS), inserito in tabella 1/A dell'Allegato I alla parte terza del D.Lgs. 152/2006. A livello nazionale vengono inclusi nell'elenco anche i composti acido perfluorobutanoico (PFBA), acido perfluoropentanoico (PFPeA), acido perfluoroesanoico (PFHxA), acido perfluorobutansolfonico (PFBS) e acido perfluorooottanoico (PFOA), inseriti in tabella 1/B.
- Il D.Lgs. n°18 del 23/02/2023, recepisce la Direttiva UE 2020/2184 introduce limiti per i parametri PFAS totali e Sommatoria di PFAS, che la normativa italiana estende a 24 PFAS, rispetto ai 20 indicati dalla Direttiva UE, per quanto riguarda gli standard di qualità per le acque ad uso potabile.
- La parte sesta del D.Lgs. 152/2006, sostanzialmente recependo le indicazioni della direttiva 2004/35/CE, prevede una forma di tutela che, prescindendo totalmente da limiti che non siano quelli scaturenti dall'analisi di rischio, impone una protezione rispetto a qualsiasi

deterioramento significativo e misurabile delle condizioni originarie di una risorsa ambientale e dell'utilità della stessa, prevedendo pure degli obblighi di protezione che si traducono nelle azioni di precauzione, prevenzione e ripristino ambientale, quest'ultima accompagnata da un particolare rigore sanzionatorio ad opera dell'articolo 452-terdecies del Codice penale.

Per quanto riguarda la normativa italiana regionale:

- La Legge Regionale 25/21 della Regione Piemonte stabilisce dei limiti allo scarico nei corpi idrici superficiali per PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, FUnDA, PFDODA, PFTrDA, PFBS, PFPeS, PFHxS, PFHpS e PFOS.
- La DGR 1590 del 2017 della Regione Veneto sulle acque potabili stabilisce dei valori di riferimento per PFAS totali e Sommatoria di PFAS.
- Il parere ISS n. 13637/2019 trasmesso con nota n. 21454 del 12/07/2019 ad ISPRA, MATTM e Regione Veneto stabilisce dei valori di riferimento per i PFAS sulle acque potabili, terreni e acque sotterranee.

Quanto fin qui illustrato vuole rappresentare il quadro di come la UE e i Paesi Europei affrontano l'emergente problema legato ai PFAS e dei rispettivi valori di riferimento (o attenzione) nelle acque sotterranee o nei terreni. Come si può notare gli approcci e i valori soglia proposti variano da un paese all'altro e possono essere soggetti ad aggiornamenti o revisioni sulla base di nuove evidenze scientifiche in merito alle loro caratteristiche chimico fisiche e/o tossicologiche.

In **Tabella 1** in Allegato 1 si riporta un quadro sinottico dei limiti proposti nei diversi paesi europei.

3.1 APPROCCI METODOLOGICI INTERNAZIONALI E LIMITI SULLE ACQUE DI FALDA

Come precedentemente illustrato, Germania, Svezia e Danimarca, propongono valori guida per la definizione dello stato qualitativo delle acque di falda, utilizzando un approccio health-based di carattere generale, incentrato sulla protezione della qualità della risorsa idrica in quanto fonte di approvvigionamento di acqua ad uso idropotabile. In caso di presenza di un cocktail di PFAS, vengono usualmente definiti valori target attraverso valutazioni di rischio per la salute umana.

I limiti proposti e l'approccio adottato sono riportati in **Tabella 2** in Allegato 1.

In Belgio, nell'ambito dell'assegnazione di limiti per la qualità delle acque di falda, (Vlaanderen, 2022) il valore di riferimento per lo standard di bonifica per le acque sotterranee è stato posto coincidente con il limite europeo per l'acqua potabile acqua (Direttiva UE 2020/2184).

Questi valori sono pari a 0,1 µg/l (100 ng/l) per la somma di 20 PFAS e 0,5 µg/l (500 ng/l) per la somma di tutti i PFAS. Attualmente non esistono valori obiettivo di bonifica per i singoli PFAS. Nella regolamentazione fiamminga viene esplicitamente citato che a livello europeo è in corso un processo

per la definizione di standard relativi alle acque sotterranee e che queste evoluzioni sono attivamente monitorate ai fini del loro recepimento nella legislazione.

I Paesi Bassi hanno adottato lo standard complessivo di 0,1 µg/l per 20 PFAS previsto dalla Direttiva UE sull'acqua potabile nella normativa olandese sull'acqua potabile. Nel 2020 il RIVM ha formulato i livelli indicativi di inquinamento grave (INEV) per le sostanze PFOS, PFOA e GenX nelle acque sotterranee.

Dal punto di vista metodologico, è di interesse anche quanto predisposto dalla DWI nel **Regno Unito** che consente di sviluppare una metodologia basata sul rischio, così come descritto nella **Tabella 3** in Allegato 1. In particolare, l'approccio prevede di individuare l'Event Risk Index (ERI) e tre livelli di rischio/priorità (Tier) associati a valori di concentrazione dei 47 composti PFAS considerati come significativi. I Tier previsti sono sotto riportati e in relazione a ciascuno di essi sono previste delle azioni da intraprendere.

Tabella 1.3 - Valori di riferimento della normativa inglese

Tier	Results or Result Risk Assessment	Description
Tier 1	<0,01 µg/L	Low
Tier 2	<0,1 µg/L	Medium
Tier 3	≥0,1 µg/L	High

Per i siti in Tier 2 o superiore, o con un rischio imminente di entrare in Tier 2 o superiore, sono previsti approfondimenti diversi a seconda del livello di priorità assegnato, stabilendo dei protocolli di campionamento ripetuti e/o intraprendendo le azioni/misure di controllo secondo quanto dettagliato nella **Tabella 3** in Allegato 1.

Nel caso di risultati fluttuanti tra Tier differenti si applica il livello più alto fino a quando chiare prove non supportano il declassamento; tra le prove minime per il declassamento vengono considerate:

- Un anno di campionamento alla frequenza del livello superiore.
- Campionamento in condizioni idrologiche simili a quelle del risultato più alto ottenuto.
- La valutazione del rischio PFAS conferma l'applicabilità del livello inferiore.

Nonostante l'eterogeneità che spesso si osserva nei valori di concentrazione proposti dalle agenzie statali europee e internazionali sui singoli PFAS, oltre all'incertezza legata ai dati ecotossicologici e sui modelli di trasporto nelle acque di falda, osservando i dati di Tabella 1 in Allegato 1, che raggruppa i riferimenti attualmente disponibili in ambito europeo, si denota come, in linea generale, le regolamentazioni dei singoli stati convergano verso i limiti simili, ritenuti quindi garanti dello stato di qualità della risorsa idrica.

3.2 APPROCCI METODOLOGICI INTERNAZIONALI E LIMITI SUI TERRENI

Per quanto riguarda i limiti proposti a livello europeo per i terreni, l'Autorità **danese** definisce il limite nei suoli per due sommatorie (Miljøstyrelsens, Opdateret juli 2021), rispettivamente di 4 e 22 PFAS (cfr. **Tabella 5** in Allegato 1), mentre l'Autorità **norvegese** per il controllo dell'inquinamento ha proposto un valore guida per il PFOS nei terreni di 0,1 mg/kg sulla base di studi sugli effetti sui lombrichi (Stubberud, 2006).

Lo Statens Geotekniska Institut (SGI) **svedese** ha elaborato dei valori indicativi preliminari per il PFOS, veicolati principalmente a partire dai rischi ambientali nel suolo e nelle acque sotterranee e, in misura, minore dai rischi per la salute. Ne consegue un valore guida per PFOS nel suolo pari a 0,003 mg/kg.

All'interno della normativa **fiamminga**, vengono proposti valori di riferimento per PFOS e PFOA per le seguenti destinazioni d'uso del suolo: destinazione di tipo I/II agricoltura/natura, destinazione di tipo III residenziale, destinazione IV ricreativa e destinazione V industriale. Vengono, inoltre, indicati i valori per qualsiasi utilizzo (VFU – Value free use), che corrispondono ai valori per il quale il suolo risulta "pulito".

In **Olanda**, invece, vengono proposti dei valori indicativi di grave contaminazione nei terreni per 3 composti della famiglia dei PFAS: PFOS, PFOA, GenX, pubblicati nel 2020. Essi sono stati ricavati a protezione della salute umana con procedura di analisi di rischio sanitario ed ecologico.

In **UK**, nel 2008, l'Environment Agency (EA) tramite la "*Guidance on the use of soil screening values in ecological risk assessment*" (D. Ashton, 2008) ha definito i Soil Screening Values (SSV) come:

"[...] concentrazioni di sostanze chimiche trovate nei suoli al di sotto delle quali non ci si aspettano effetti avversi sulla fauna selvatica come uccelli, mammiferi, piante e invertebrati del suolo, o sul funzionamento microbico dei suoli."

I SSV sono "valori di attivazione" che possono essere utilizzati per semplificare la valutazione iniziale dei rischi per l'ecologia del suolo e la fauna selvatica, derivanti dalla presenza a lungo termine di sostanze chimiche. Gli SSV non rappresentano limiti massimi consentiti per le sostanze chimiche nel suolo, ma devono essere intesi come indicatori, per cui concentrazioni nel suolo superiori a questo livello possono comportare un rischio inaccettabile per la salute del suolo e la fauna selvatica dipendente.

Gli SSV vengono derivati principalmente dai dati di ecotossicità del suolo (tossicità diretta e avvelenamento secondario) utilizzando l'approccio predittivo che utilizza i dati di dose-risposta per una serie di organismi chiave del suolo, per estrapolare il potenziale impatto di una sostanza chimica sul più ampio ecosistema suolo.

Per quanto riguarda i PFAS, sono stati indicati i seguenti SSV (I. Martin, 2022):

- 0,019 mg di PFOA per kg di peso secco (PS), basato sull'avvelenamento secondario di uccelli e mammiferi;

- 0,013 mg di PFOS per kg di peso secco (PS), basato sull'avvelenamento secondario di uccelli e mammiferi.

L'EA precisa che, a causa di limitazioni nella metodologia di valutazione, esiste un moderato livello di incertezza normativa relativa al SSV raccomandato.

In **Tabella 5** in Allegato 1 viene riportata una sintesi dei limiti proposti per i terreni.

4 DEFINIZIONE DEI VALORI DI ATTENZIONE AMBIENTALE

4.1 IMPOSTAZIONE METODOLOGICA

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)

Con un approccio basato su criteri di ragionevole confidenza e gradualità, sulla base della regolamentazione e degli studi esistenti, la presente proposta si è concentrata sulla **matrice acque sotterranee** e sui citati 4 PFAS che vengono quindi assunti come indice di un potenziale fenomeno di contaminazione (cfr. **Tabella 4** in Allegato 1).

Le caratteristiche chimico-fisiche e tossicologiche di queste molecole sono riportate nella Tabella 7 dell'Allegato 1.

La modalità adottata per la definizione dei valori/range di attenzione trova ispirazione dal modello inglese, riadattato in funzione della realtà normativa italiana e tenuto conto delle incertezze tuttora esistenti per la definizione di un preciso standard di qualità per le acque di falda.

I valori di riferimento sono organizzati per step (Tier), definendo due valori di attenzione: il superamento del primo determina l'attivazione di un'attività di monitoraggio, il superamento del secondo determina l'avviamento di una più approfondita analisi sull'origine, la natura ed il rischio sito specifico associato ai PFAS presenti nelle acque.

4.2 DEFINIZIONE VALORI DI ATTENZIONE

Sono qui proposti dei range di concentrazione per 4 PFAS di riferimento, che possono essere utilizzati quali **valori di attenzione ambientale** per la definizione dello stato qualitativo della matrice acque di falda, da utilizzarsi poi come base per lo sviluppo di eventuali azioni successive di cui al Capitolo 5.

Per quanto riguarda la definizione delle concentrazioni di attenzione, in linea con quanto esposto ai paragrafi precedenti e con quanto evidenziato in **Tabella 4** in Allegato 1, si propone quale valore soglia di attenzione per le acque di falda, il valore di **0,1 µg/l per ciascuno dei 4 PFAS indice**.

Questo valore rappresenta un livello di protezione sufficientemente cautelativo ed è coerente con i limiti indicati dalla Direttiva Europea 2184/2020, relativa alla tutela delle acque potabili recepita in numerosi stati europei (in Italia dal D. Lgs. 18/2023) e con il parere ISS del 2/5/2019 - prot. 13627.

Ciò è in accordo con le indicazioni derivanti da studi di numerosi organismi nazionali e internazionali: tra questi il Comitato Scientifico Salute, Ambiente e Rischi Emergenti della Commissione Europea (SCHEER) che, per i PFAS, raccomanda che, per le acque sotterranee, vengano utilizzati standard di qualità simili a quelli definiti per le acque potabili (Scientific Committee on Health, Environmental and Emerging - SCHEER, 2022) e l'Autorità Federale tedesca sulle acque (LAWA – Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser, 2017) e l'Istituto Geotecnico Statale svedese (Pettersson, 2015), che hanno confrontato gli impatti tossicologici sull'uomo (endpoint: acqua potabile) con gli impatti ecotossicologici (endpoint: organismi acquatici). Da questi studi emerge che la protezione della risorsa idrica, intesa come acqua potabile, è più critica rispetto alla protezione del livello trofico definito dal consumo degli organismi acquatici.

Inoltre, considerata l'incertezza sulla definizione di uno standard qualitativo certo, si prevede una soglia di monitoraggio, ragionevolmente identificabile pari a 1/10 della soglia di 0,1 µg/l al di sotto della quale non si ritiene che vi possa essere una compromissione della matrice acque di falda, ma oltre la quale si propone un monitoraggio delle sostanze PFAS nelle acque.

Per i 4 PFAS oggetto di studio si sono quindi individuate le seguenti soglie di attenzione:

- **Tier 1:** Concentrazione di uno o più PFAS target < 0,01 µg/l – La presenza di eventuali concentrazioni di PFAS inferiori alle soglie di rischio potenziale non determina l'attivazione di alcuna misura.
- **Tier 2:** Concentrazione di uno o più PFAS target compreso nell'intervallo 0,01÷0,1 µg/l – Attivazione di 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 descritto al Capitolo 5.

Nel caso di presenza di concentrazioni superiori a quella indicata per il Tier 3, o nel caso di acquiferi sfruttabili a scopo idropotabile, può essere prevista l'estensione dei protocolli analitici ai 24 PFAS del D. Lgs. 18/2023 (24 PFAS \sum_{PFAS} – cui è assegnato un valore di riferimento pari a 0,1 µg/L – cfr. **Tabella 6** in Allegato 1).

Eventuali e ulteriori PFAS potranno essere indagati in funzione di possibili evoluzioni del quadro tecnico-scientifico e normativo.

Tali valori sono ritenuti ragionevoli anche in funzione del fatto che valori più restrittivi potrebbero richiedere interventi i cui costi ambientali, in termini di consumo di risorse e produzione di rifiuti sarebbero non sostenibili e sproporzionati rispetto ai vantaggi ottenibili.

5 APPROFONDIMENTI CONOSCITIVI ED EVENTUALI AZIONI DI MITIGAZIONE DEL RISCHIO

Questo capitolo ha lo scopo di fornire indicazioni in merito ad approfondimenti conoscitivi ed eventuali azioni di mitigazione del rischio, da attivarsi in caso di superamento della soglia di attenzione costituita dal valore di concentrazione indicato come Tier 3.

Il consulente ambientale, eventualmente in modo condiviso con gli enti di controllo, potrà definire l'impostazione e le modalità esecutive degli approfondimenti e di eventuali ulteriori azioni che, in ogni caso, dovranno essere basate sulla specifica realtà del sito.

L'approccio metodologico prevede 4 livelli differenti:

1. Analisi della storia produttiva del sito con particolare riferimento alle sostanze chimiche utilizzate.
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 rischi⁴.

5.1 ANALISI DELLA STORIA DEL SITO

Il primo livello di approfondimento è di natura documentale e consiste nell'analisi della storia produttiva del sito, al fine di verificare l'eventuale utilizzo nei processi produttivi attuali e/o passati di sostanze potenzialmente contenenti PFAS.

Scopo di questa fase di attività è anche registrare eventuali incidenti o situazioni specifiche, che possono avere causato la dispersione di PFAS nell'ambiente: tra queste le più comuni sono connesse con la gestione degli scarichi idrici e all'utilizzo di schiume antincendio in impianti o siti che non hanno prodotto o utilizzato PFAS. È noto che i PFAS sono presenti in una vasta gamma di prodotti di consumo e industriali, spesso in miscela con altre sostanze secondo formulazioni spesso sconosciute agli stessi produttori: è possibile reperire in rete svariati elenchi delle principali sostanze di uso comune e di uso industriale che possono contenere PFAS.

⁴ La mitigazione del rischio deve, tuttavia, misurarsi col complessivo sistema normativo italiano, che in termini generali richiede azioni di interdizione del rischio e riparazione del danno. In questo senso depongono tanto le già richiamate disposizioni della parte sesta del D.Lgs. 152/2006, quanto le numerose norme del Codice penale (art. 452-bis, art. 452-quater, 452-terdecies), che proprio con riferimento alla riparazione dell'ambiente e al suo ripristino nelle condizioni originarie, e fatti salvi i diversi obiettivi dell'analisi di rischio laddove non ricorrano i presupposti, fanno per l'appunto espresso rinvio alle categorie della parte sesta del Testo unico ambientale.

Le informazioni acquisite in questa fase potranno essere utilizzate nell'impostazione dell'approfondimento di indagine descritto al punto successivo.

5.2 APPROFONDIMENTO DI INDAGINE

Questo livello prevede l'esecuzione di un approfondimento di indagine del sito in esame, finalizzato a caratterizzare il fenomeno di contaminazione da PFAS e acquisire i dati necessari per la definizione del modello concettuale del sito (MCS).

Gli scopi di questa fase sono:

- Verificare la presenza nelle acque di falda di PFAS ulteriori rispetto ai quattro identificati come screening. Il protocollo analitico da applicarsi alle acque di falda potrà essere esteso in funzione dei riscontri ottenuti nella fase di analisi della storia del sito tenendo in considerazione l'elenco di PFAS indicati dall'Allegato 3 parte B del D.Lgs. n. 18 del 23 febbraio 2023, relativo alla qualità delle acque destinate al consumo umano.
- Studiare il fenomeno di contaminazione dal punto di vista idrogeologico, con particolare attenzione alla definizione di eventuali apporti da aree esterne al sito in esame.
- Verificare la presenza di eventuali recettori della contaminazione esterni al sito e l'effettivo utilizzo delle acque sotterranee.
- Studiare eventuali fenomeni di migrazione al di fuori del sito verso i recettori individuati.
- Valutare la stabilità nel tempo dei fenomeni oggetto di studio, sulla base di campionamenti periodici delle acque sotterranee.

Le modalità operative di attuazione degli approfondimenti di indagine dovranno essere valutate dal consulente ambientale, in funzione della situazione sito-specifica: in termini generali esse potranno prevedere semplici monitoraggi periodici della rete piezometrica esistente o l'esecuzione di uno specifico approfondimento di indagine finalizzato a integrare la rete di monitoraggio del sito.

A seguito degli approfondimenti sull'utilizzo o produzione dei PFAS nel sito e sul contesto idrogeologico, potrà essere predisposto un piano di monitoraggio contenente:

- Ubicazione e nome del sito di prelievo.
- Descrizione del punto di campionamento.
- Tipo di prelievo (acque sotterranee, acque superficiali).
- Esito del primo ciclo di monitoraggio.
- Frequenza di campionamento e timeline per le verifiche/azioni previste.

5.2.1 METODI DI ANALISI DEI DATI

Una volta completata la fase di indagine del sito, sarà possibile studiare la 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 e/o di modelli idrogeologici.

Ciò potrà includere lo studio e la quantificazione di eventuali fenomeni di contaminazione di fondo (background), adottando i criteri e le modalità indicate dalla Linea Guida SNPA n. 8/2018 relativa alla determinazione dei valori di fondo per i suoli e per le acque sotterranee.

I dati analitici ottenuti potranno essere sottoposti a trattamento statistico e di comparazione con dati di letteratura relativi alla composizione dei prodotti identificati come potenziali responsabili del fenomeno di contaminazione. Per il trattamento statistico, si possono utilizzare varie tecniche, in funzione della quantità e qualità dei dati che si hanno a disposizione: esse possono includere metodi di statistica univariata classica e/o statistica multivariata arrivando ad utilizzare tecniche di machine learning, nei casi più complessi.

Nel caso dovessero permanere incertezze circa l'origine del fenomeno di contaminazione, si potrà procedere con tecniche di fingerprinting di maggiore dettaglio.

5.2.2 IDENTIFICAZIONE DI MOLTEPLICI SORGENTI DI CONTAMINAZIONE

In caso di presenza di molteplici sorgenti di contaminazione è possibile stimare il peso e il contributo di ciascuna sorgente alla formazione del fenomeno di contaminazione oggetto di studio, mediante l'applicazione di tecniche di deconvoluzione. Queste richiedono l'estensione del programma analitico (rif. Allegato 3 parte B del D.Lgs. n. 18 del 23 febbraio 2023) e l'applicazione di tecniche di analisi multivettoriale che utilizzano l'intelligenza artificiale (MVA-AI) basate su data base contenenti informazioni chimico fisiche e tossicologiche di ciascun PFAS commercialmente disponibile, derivate da analisi statistiche adeguatamente approfondite (F. Karg et al. 2024, Monti 2022).

5.3 ANALISI DI RISCHIO

Qualora dall'approfondimento di indagine dovesse emergere un effettivo contributo di contaminazione dal sito, si valuterà se e come intervenire attraverso l'attivazione di una procedura basata sull'analisi di rischio sanitario.

L'analisi di rischio dovrà essere sviluppata in modalità diretta e sarà finalizzata ad individuare eventuali rischi sanitari.

Il primo passo nello sviluppo dell'analisi di rischio è la definizione del Modello Concettuale del Sito (MCS), che permetterà di:

1. Identificare eventuali **sorgenti primarie e/o secondarie di contaminazione**⁵, eventualmente utilizzando gli output dello studio statistico.
2. Identificazione dei **potenziali recettori o target** (sanitari – ecologici).
3. Identificazione degli **scenari** e dei **percorsi di esposizione**: tale informazione è necessaria al fine di progettare correttamente le eventuali misure di mitigazione dei rischi.

Caso per caso potrà essere valutata la possibilità di analizzare eventuali rischi ecologici, tenendo conto che, come anticipato in premessa al Capitolo 4, i confronti eseguiti tra gli impatti tossicologici sull'uomo (endpoint: acqua potabile) con gli impatti ecotossicologici (endpoint: organismi acquatici) hanno 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.

Si evidenzia che scopo precipuo dell'analisi di rischio sarà la valutazione di eventuali rischi associati all'utilizzo delle acque per il consumo umano: 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.

Sulla base del MCS, verranno definiti le molecole target e gli scenari di esposizione in base ai quali verrà elaborata l'Analisi di Rischio sito-specifica sanitaria (ed eventualmente ecologica), che permetterà di verificare la necessità di eventuali interventi di mitigazione dei rischi.

Tuttavia, 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.

È importante notare, inoltre, che 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 sostenuti da una adeguata caratterizzazione del sito e dalla determinazione di parametri specifici.

⁵ I PFAS a catena corta tendono a essere trasportati su lunghe distanze anche in atmosfera a causa della loro volatilità. Ciò può portare a una distribuzione diffusa definendo valori di fondo antropico non correlati alla contaminazione sito-specifica. Per tale motivo potrebbe non essere possibile identificare la sorgente primaria di un sito potenzialmente contaminato da PFAS.

La scelta dei parametri sui quali sviluppare la procedura di analisi di rischio dovrà pertanto essere basata su riferimenti scientifici riconosciuti e autorevoli, tenendo in conto la rapida evoluzione delle conoscenze scientifiche del settore.

Per l'analisi di rischio sanitaria dovrà essere applicata l'approccio TERQ (Toxicological Exposure Risk Quantification) basato sull'utilizzo di dati tossicologici per la quantificazione del rischio prodotto da miscele di PFAS (F. Karg 2023, 2024), sulla base dei criteri di accettabilità del rischio indicati dal D.Lgs 152/03.

In attesa che vengano definiti dei dati chimico-fisici e tossicologici ufficialmente riconosciuti sul territorio nazionale (Integrazione della Banca dati ISS-INAIL), possono essere valutati i dati disponibili nei principali database internazionali, accompagnati da un'analisi statistica degli stessi per meglio definire i dati di input dell'ADR.

La **Tabella 7** riportata in Allegato 1 illustra i dati chimico fisici e tossicologici disponibili per i quattro PFAS indice.

A titolo esemplificativo e non esaustivo si elencano i principali database internazionali attualmente consultati:

- EPA: CompTox Chemicals Dashboard
<https://comptox.epa.gov/dashboard/>
- ITRC: PFAS Technical and Regulatory Guidance Document - Section 4
https://pfas-1.itrcweb.org/#1_3
- NIOSH: Agency for Toxic Substances and Disease Registry - MINIMAL RISK LEVELS (MRLs) - January 2024
<https://wwwn.cdc.gov/TSP/MRLS/mrlslisting.aspx>
- EFSA: OpenFoodTox 2.0
<https://www.efsa.europa.eu/en/data-report/chemical-hazards-database-openfoodtox>

5.4 AZIONI DI MITIGAZIONE DEI RISCHI

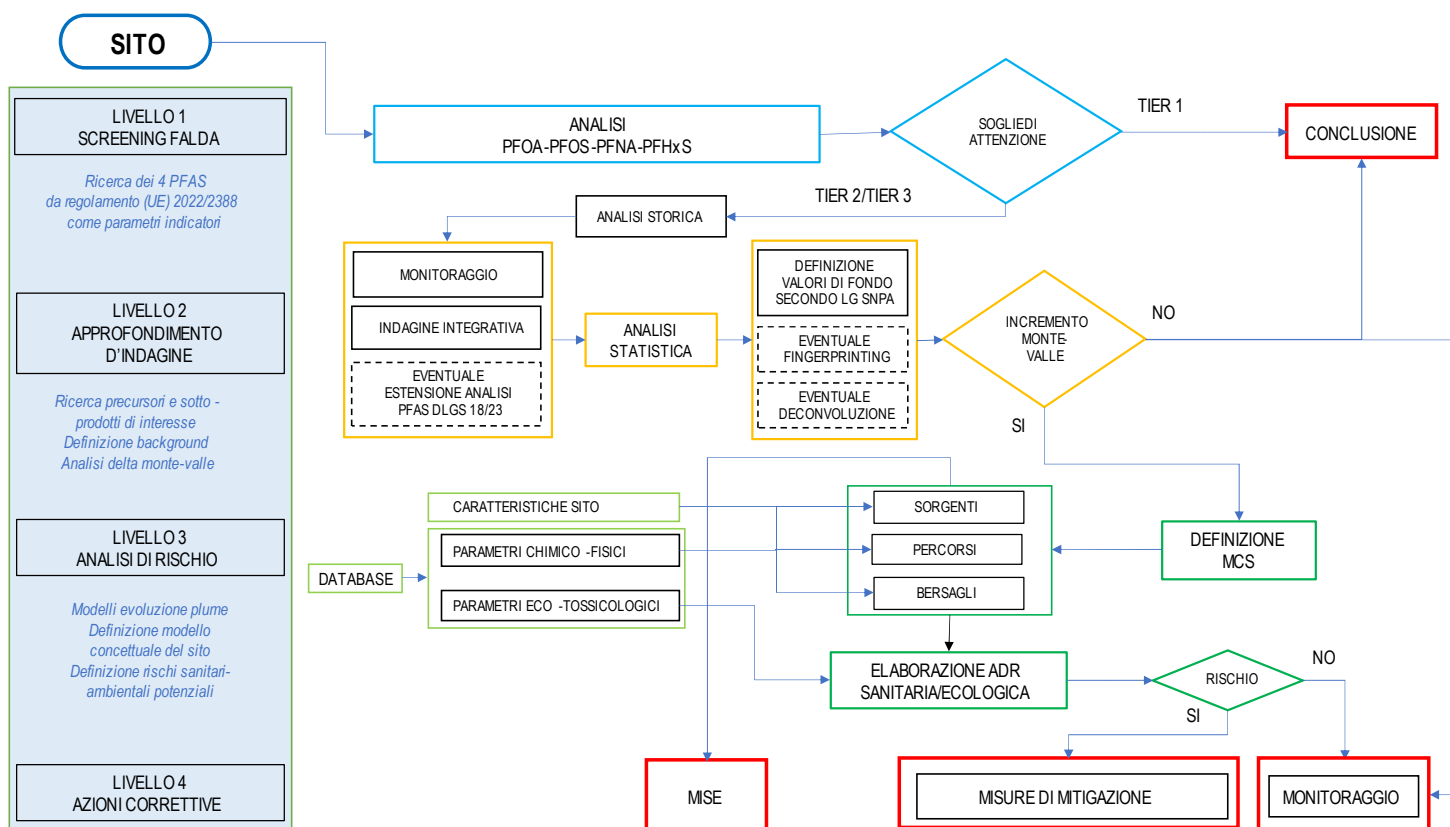
Sulla base dei risultati delle attività di approfondimento conoscitivo del sito e in particolare in funzione dei risultati dell'analisi di rischio, che sarà improntata sull'effettivo utilizzo delle acque sotterranee, potrà rendersi necessario procedere con l'attivazione di misure di mitigazione dei rischi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

Ovviamente non si può prescindere dalla considerazione dell'articolato quadro normativo già in precedenza ricordato, ossia il combinato disposto degli artt. 452-bis, 452-quater, 452-duodecies, 452-terdecies del Codice penale e della parte sesta del D.Lgs. 152/2006, che impongono puntuali azioni

di interdizione del rischio e di riparazione ambientale, rispetto alle quali il monitoraggio dovrebbe costituire oggetto di una precisa prescrizione amministrativa.

Di seguito, si riporta un diagramma di flusso che illustra la logica del processo di approfondimento conoscitivo proposto.

Figura 1.5 - Schema di flusso semplificato del processo di approfondimento conoscitivo



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

6.1 METODI ANALITICI ATTUALMENTE DISPONIBILI

I primi metodi analitici per l'analisi dei PFAS vengono definiti a partire dal 2009: i metodi U.S. EPA 537 e ISO 25101:2009 definiscono le linee guida per l'individuazione di composti specifici nell'acqua tramite estrazione in fase solida attraverso due diversi tipi di cartucce. Da allora, diverse agenzie governative e comunità scientifiche hanno collaborato fino ad arrivare allo sviluppo di diversi standard per le analisi dei PFAS, con la sfida di definire una procedura di estrazione che riuscisse a comprendere quanti più analiti possibili, da quelli a catena più corta (C4) a quelli più lunghi.

Per comprendere quale sia la numerosità di molecole appartenenti alla categoria PFAS (sostanze poli- e per-fluoroalchiliche), è sufficiente prendere in considerazione il documento pubblicato dall'Agenzia Ambientale Britannica nel marzo 2023 **"Analysis of the most appropriate regulatory management options (RMOA)"**, la quale suddivide le sostanze potenzialmente presenti sul mercato britannico in gruppi basati sulle caratteristiche chimiche.

Ai fini della comprensione della complessità della definizione di PFAS, si veda anche [https://one.oecd.org/document/ENV/CBC/MONO\(2021\)25/En/pdf](https://one.oecd.org/document/ENV/CBC/MONO(2021)25/En/pdf).

Il 07 agosto 2024 l'Unione Europea ha emanato una Linea guida tecnica sui metodi d'analisi per il monitoraggio delle sostanze per- e polifluoro alchiliche nelle acque destinate al consumo umano; tale documento si è reso necessario per favorire la corretta interpretazione dei limiti dei PFAS introdotti dalla direttiva (UE) 2020/2184.

Il documento, fra le altre cose, indica i requisiti che devono essere rispettati dai metodi di analisi e chiarisce il concetto di "somma di PFAS" e "PFAS totali" introdotto dalla direttiva UE.

Una sintesi dei principali gruppi di PFAS è rappresentata dalla seguente Tabella 1.6.

Tabella 1.6 - Principali gruppi di PFAS

Group	Sub-group	Example
Perfluoroalkyl phosphonic (PFPA) and phosphinic (PFPIA) acids	-	Bis(nonafluorobutyl)phosphinic acid
Perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCA) and precursors	Short chain/Long chain/PACFs	Perfluorohexanoic acid (PFHxA) Perfluorooctanoic acid (PFOA) Perfluorooctanoyl fluoride (PFOF)
Perfluoroalkyl sulfonic acids (PFSA) and precursors	Short chain/Long chain/PASA/PASF	Perfluorobutane sulfonic acid (PFBS) Perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) Perfluorooctane sulfonyl fluoride (POSF)
Perfluoroalkylether carboxylic acids (PFECA) and precursors	-	3H-Perfluoro-3-[(3-methoxy-propoxy)propanoic acid] (ADONA)
Perfluoroalkylether sulfonic acids (PFESA) and precursors	-	Hexafluoropropylene oxide dimer acid, (HFPO-DA)
Perfluoroalkyl ethers (PFE), epoxides & vinyl ethers	-	Hexafluoropropylene oxide
Perfluoroalkanes & perfluorocycloalkanes	-	Perfluoropropane (PFP)
Perfluoroalkyl <i>tert</i> -amines	Short chain/Long chain	-(1,1,1,2,3,3,3-Heptafluoropropan-2-yl)-2-(trifluoromethyl)aniline Fluoxetine (Prozac)
Perfluoroalkyl alcohols	-	Perfluoro- <i>tert</i> -butanol
Perfluoroalkyl aldehydes and ketones	-	Perfluorononanal (PFNAL)
Perfluoroalkyl halides (i.e. iodide, chloride and bromide)	-	Perfluorohexyl iodide (PFHxI)
Polyfluoroalkyl substances: Fluorotelomer-based	-	3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluoro-1-octanol (6:2 FTOH)
Polymeric PFAS	-	Polytetrafluoroethylene (PTFE)

6.1.1 CROMATOGRAFIA LIQUIDA ACCOPPIATA ALLA SPETTROMETRIA DI MASSA A TRIPLO QUADRUPOLO (LC-MS/MS)

Questo è il metodo più comunemente utilizzato per l'analisi dei PFAS nelle matrici ambientali. Offre alta sensibilità e selettività, essendo in grado di identificare e quantificare tracce di PFAS in diverse matrici come acqua, suolo e tessuti biologici; fatto salvo gli analiti quantificati solo in GC-MS.

La cromatografia liquida accoppiata a spettrometria di massa a triplo quadrupolo (LC-MS/MS) è una tecnica analitica avanzata, ampiamente diffusa nei laboratori italiani, utilizzata per la determinazione dei composti perfluoroalchilici e polifluoroalchilici (PFAS) nelle matrici ambientali, in particolare nelle acque. Questa metodologia sfrutta la capacità della cromatografia liquida di separare composti chimici complessi in base alle loro proprietà fisico-chimiche, combinata con la capacità di rilevamento e quantificazione offerta dal detector triplo quadrupolo. La selezione del triplo quadrupolo come detector garantisce un'alta sensibilità e specificità, permettendo di identificare e quantificare tracce di PFAS con elevata precisione, anche in campioni ambientali complessi.

Preparazione del campione

Attualmente i metodi più utilizzati per le matrici ambientali (acque e suoli), prevedono l'iniezione diretta dopo estrazione/diluizione.

La complessità della matrice di partenza incide in modo decisivo nelle fasi preparative: matrici pulite consentono pre-concentrazione o iniezione diretta del campione, mentre per matrici più complesse è spesso necessaria la diluizione con conseguenti impatti negli LOQ (Limit of Quantification).

Per poter garantire il raggiungimento di LOQ sempre più bassi, che saranno presumibilmente introdotti per le diverse matrici nel lungo periodo, nonché assicurare l'eliminazione di interferenti presenti nelle matrici complesse, si renderà necessario introdurre una fase di purificazione del campione. L'uso della Solid Phase Extraction (SPE) nell'analisi dei composti perfluoroalchilici e polifluoroalchilici (PFAS) in matrici ambientali, pur essendo una tecnica di preparazione del campione estremamente utile e diffusa, comporta diverse criticità:

- *Selettività della fase solida:* la scelta della fase solida (il materiale adsorbente usato nella colonna SPE) è cruciale per un'efficace estrazione dei PFAS dalle matrici ambientali. La vasta diversità chimica dei PFAS può comportare una variabile affinità con la fase solida, influenzando l'efficienza di estrazione di composti specifici. Questo può portare a una recuperabilità variabile, influenzando la precisione e l'accuratezza dell'analisi.
- *Interferenze della matrice:* le matrici ambientali complesse (come l'acqua di scarico, il suolo, e i sedimenti) possono contenere sostanze che interferiscono con l'adsorbimento dei PFAS sulla colonna SPE o con l'analisi successiva, quali sostanze organiche naturali, metalli pesanti, e altri contaminanti.

- *Limitazioni nel range di composti:* non tutti i PFAS possono essere efficientemente estratti utilizzando una singola metodologia SPE a causa delle differenze nelle loro proprietà fisico-chimiche. Ciò può richiedere l'ottimizzazione delle condizioni di estrazione o l'uso di diverse colonne SPE per gruppi diversi di PFAS, complicando la procedura analitica e aumentando i tempi e i costi di analisi.

Principali metodi di determinazione dei PFAS basati sulla tecnica: LC/MSMS

Metodi con iniezione diretta

- ASTM (D7979) - Metodo di analisi standard per la determinazione di sostanze per- e polifluoroalchiliche in acqua, fanghi, influente, effluente e acque reflue con cromatografia liquida/spettrometria di massa tandem (LC-MS/MS): prevede diluizione 5ml di campione con 5ml di Metanolo, filtrazione a 0.22 μ e iniezione diretta; matrice acque (<0,2% di solidi); da 5 a 8000ng/l; Quantificazione in Standard Esterno, permesse Diluizione Isotopica e Standard Interno; Transizione di conferma necessaria, se disponibile.
- ASTM (D7968) - Metodo di analisi standard per la determinazione dei composti polifluorurati in suolo con cromatografia liquida/spettrometria di massa tandem (LC-/MS/MS): prevede estrazione di 2g di Campione con 10ml di Metanolo (1 o 2 volte); matrice terreni; da 25 a 20000ng/kg; Quantificazione in Standard Esterno, permesse Diluizione Isotopica e Standard Interno; Transizione di conferma necessaria, se disponibile.
- EPA 8327 - Sostanze per- e polifluoroalchiliche (PFAS) tramite calibrazione di uno standard esterno e cromatografia liquida con monitoraggio di reazioni multiple (MRM)/spettrometria di massa tandem (LC-MS/MS), matrice acque non potabili, iniezione diretta del campione preparato con metanolo e filtrazione a 0.22 μ , calibrazione a 5 punti.
- EN 17892 - Qualità dell'acqua - Determinazione di sostanze per- e polifluoroalchiliche selezionate nell'acqua potabile - Metodo mediante cromatografia liquida/spettrometria di massa tandem (LC-MS/MS) in draft, matrice acque dolci (sotterranee o superficiali e acque reflue trattate) prevede sia iniezione diretta sia estrazione SPE; Quantificazione in Standard Interno marcato.

Metodi che prevedono l'utilizzo dell'SPE

- ISO (21675: 2019) - Qualità dell'acqua - Determinazione di sostanze per-e polifluoroalchiliche (PFAS) in acqua - Metodo che utilizza l'estrazione in fase solida e la cromatografia liquida/spettrometria di massa tandem (LC-MS/MS). Estrazione SPE, vari volumi di partenza; Matrice Acque (<0,2% di solidi); > 0.002ng/l; Quantificazione in Diluizione Isotopica, è permesso lo Standard Esterno per i composti di cui non è disponibile il marcato o di cui è stato ottimizzato il metodo di estrazione; Transizione di conferma necessaria, se disponibile.
- EPA (537:2020) - Determinazione di sostanze per- e polifluoroalchiliche selezionate in acqua potabile con estrazione in fase solida e cromatografia liquida/spettrometria di massa tandem

(LC-MS/MS); estrazione SPE, da 250ml a 1ml; Matrice Acque Potabili; da 5 a 15ng/l a 1:250; Quantificazione in Standard Interno; Transizione di conferma non necessaria.

- EPA (1633:2024) - Analisi di sostanze per- e polifluoroalchiliche (PFAS) in campioni acquosi, solidi, biosolidi e tissutali mediante LC-MS/MS; estrazione SPE, diluizione Isotopica e Standard Interno.

Ognuno di questi metodi offre la possibilità di determinare un differente numero di composti.

Le tabelle in Allegato 2 riportano l'elenco delle molecole che possono essere determinate con i vari metodi.

Informazioni supplementari:

Comparison of ASTM D7979 PFAS compounds by the ASTM method versus Solid Phase Extraction - William Lipps, Eurofins Eaton Analytical, Brahm Prakash, Shimadzu Scientific Instruments - https://nemc.us/docs/2018/presentations/pdf/Thursday-Characterization_of_Polyfluoroalkyl_Substances_in_the_Environment-19.2-Lipps.pdf

Analysis of PFAS in water: results of UNICHIM Proficiency Tests and evaluation of measurement uncertainty - Maurizio Bettinelli, Giovanni Perego - https://www.spettrometriadi massa.it/Congressi/5MS-EnviDay/Atti_5_EnviDay2022.pdf

6.2 METODI ANALITICI - WORK IN PROGRESS

Ad oggi, è difficile pensare che un'unica procedura analitica possa riuscire nella sfida di determinare nelle stesse condizioni tutte le classi dei PFAS, con il conseguente sviluppo di nuove metodologie da parte dei laboratori e degli enti normativi, pertanto, sono da individuare nuovi metodi analitici che possano essere utilizzati come screening dei PFAS. Facciamo riferimento in particolare a:

- *Cromatografia Liquida accoppiata alla Spettrometria di Massa ad Alta Risoluzione (LC-HRMS)*: questo metodo fornisce un'elevata risoluzione di massa che consente l'identificazione di composti PFAS non target o sconosciuti nelle matrici ambientali. È particolarmente utile per la ricerca di nuovi PFAS o per lo studio della trasformazione ambientale dei PFAS.
- *Fluoro Organico Assorbibile (AOF)*: questo metodo permette la determinazione della concentrazione aggregata di composti organofluorurati (molecole con un legame carbonio-fluoro) in campioni acquosi come le acque reflue. Questo metodo utilizza la combustione del campione seguita da cromatografia ionica (CIC) per misurare l'AOF, offrendo una stima complessiva dei composti contenenti fluoro organico presenti nel campione, inclusi ma non limitati ai PFAS.
- L'analisi AOF viene eseguita facendo passare campioni acquosi attraverso due cartucce di carbone collegate in serie. Ogni cartuccia viene poi risciacquata per rimuovere il fluoro

inorganico. Il contenuto di ciascuna cartuccia viene combusto per mineralizzare i composti organici, convertendo il fluoro organico in fluoruro di idrogeno (HF), che viene successivamente assorbito in soluzione e analizzato tramite cromatografia ionica.

- Questa tecnica offre una visione globale della presenza di composti organofluorurati in un campione, ma non identifica quali specifici composti siano presenti. È particolarmente utile per uno screening ampio dei PFAS in matrici acquose, fornendo così uno strumento complementare ai metodi analitici mirati per determinare un livello più accurato di contaminazione da PFAS e da altri composti organofluorurati.

Metodi ufficiali per la determinazione dell'AOF

DIN 38409-59:2022-10: determination of adsorbable organically bound fluorine, chlorine, bromine and iodine (AOF, AOCl, AOBr, AOI) using combustion and subsequent ion chromatographic measurement.

EPA Method 1621: Determination of Adsorbable Organic Fluorine (AOF) in Aqueous Matrices by Combustion Ion Chromatography (CIC).

ISO/CD 18127 Water quality: Determination of adsorbable organically bound fluorine, chlorine, bromine and iodine (AOF, AOCl, AOBr, AOI).

6.3 MODALITÀ DI CAMPIONAMENTO, TRASPORTO E STOCCAGGIO DI CAMPIONI PER L'ANALISI DELLE SOSTANZE PERFLUOROALCHILICHE

I composti perfluoroalchilici presentano caratteristiche tali da richiedere una corretta e specificata procedura di campionamento, trasporto e stoccaggio dei campioni prima dell'analisi. Le problematiche più comuni sono legate a fenomeni di adsorbimento su superfici di vetro o alluminio, che possono provocare la perdita degli analiti, oppure al rischio di contaminazione dovuto all'utilizzo di contenitori contenenti polimeri fluorurati (ad esempio: PTFE).

Allo scopo di adottare una corretta procedura, si sono prese a riferimento le principali norme ufficiali prodotte da organi riconosciuti a livello internazionale. La moltitudine di metodiche di riferimento prodotte negli ultimi anni, concordano su protocolli piuttosto simili e pongono l'attenzione soprattutto su fattori chiave:

- il materiale che compone il contenitore di campionamento e stoccaggio;
- la temperatura di trasporto e stoccaggio;
- le modalità e il tempo massimo di stoccaggio prima dell'analisi.

Di comune accordo, tutte le metodiche riconosciute e prese a riferimento, optano per **contenitori polipropilene o polietilene**, sia per campioni solidi che liquidi, senza porre l'attenzione sulla presenza di spazi di testa. Infatti, trattandosi di sostanze poco volatili, questo non viene considerato un fattore significativo. Piuttosto, alcuni metodi come EPA 8327, ASTM D7979 ed EPA 1633, non

permettono o sconsigliano di sub aliquotare il campione per le analisi, una procedura che potrebbe causare la perdita degli analiti a lunga catena.

Il trasporto del campione dal momento della raccolta al laboratorio deve essere refrigerato a temperature inferiori ai 10°C, sia per i solidi che per i liquidi.

Una volta in Laboratorio, il campione deve essere refrigerato o congelato, ed analizzato entro tempistiche che vanno da 14/28 giorni per i campioni liquidi conservati in frigorifero, fino a 90 giorni per i campioni solidi o per i campioni liquidi congelati.

L'aggiunta di preservanti viene adottata solo dai metodi EPA 537.1 2020 (Trizma) e ISO 25101 2009 in presenza di cloro libero, ma il loro utilizzo non sembra essere rilevante nel miglioramento della stabilità degli analiti e nell'aumento delle performance analitiche.

In Tabella 2.6 vengono riassunte le modalità di campionamento e stoccaggio descritte dai principali metodi ufficiali riguardanti l'analisi dei PFAS.

In caso di presenza di PFAS volatili, quali ad esempio il TFA potrà essere previsto il campionamento di soil gas e aria ambiente, che dovrà essere realizzato mediante supporti in grado di garantire l'adsorbimento di PFAS in quantità coerenti con i limiti di quantificazione dei metodi applicati.

Tabella 2.6 - Metodi di campionamento e conservazione dei campioni

CAMPIONAMENTO, CONSERVAZIONE E STOCCAGGIO DEL CAMPIONE					
Metodo	Quantità	Tipo di contenitore	Temperatura di conservazione	Tempo di conservazione	Stabilizzazione del campione
EPA Method 537.1 2020	> 250 mL	PP, screw cap	< 10°C spedizione, < 6°C conservazione	14 d	Trizma
ISO 25101 2009	1000 mL	PP	4±2°C	2 w (4±3°C) > 2 w (s-18°C)	sodium thiosulfate pentahydrate or sodium sulfite (in presence of free chlorine)
EPA 3rd Draft Method 1633 (Liquid)	500 mL	HDPE	<6°C spedizione,	28 d (<6°C) 90 d (s-20°C)	n.d.

			<6°C o ≤ 20°C conservazione		
EPA 3rd Draft Method 1633 (Soil)	500 mL	HDPE	<6°C spedizione, <6°C o ≤ 20°C conservazione	90 d	n.d.
ISTISAN 19/7 ISS.CBA.052.REV00	> 50 mL*	PP o HDPE	4±3°C	2 w (4±3°C) > 2 w (s-18°C)	n.d.
EPA 3512 2021 + EPA 8327 2021	n.d.	HDPE	<6°C	14 d	n.d.
ASTM D7979 2020	5 mL	PP	0-6°C	28 d	n.d.
ASTM D7968 2020	2g	PP	0-6°C	28 d	n.d.

6.4 METODI ANALITICI - VALUTAZIONI FINALI

Questa sezione rappresenta lo stato dell'arte delle metodiche analitiche relative al dosaggio dei composti appartenenti alla classe dei PFAS in acque di scarico, naturali e potabili e nei terreni.

I composti organici per- e polifluorurati rappresentano una sfida analitica non solo in termini di rilevazione ma soprattutto in termini chimico-legali. A differenza di quanto succede nel caso di altre classi di POP's come IPA, PCB e PCDD/PCDF, per le quali la normativa vigente riporta una lista precisa di molecole da ricercare, non è infatti possibile quantificare tutte le molecole appartenenti alla definizione (ancora incerta) di PFAS. Il problema analitico, in questo caso, è paragonabile più a una determinazione multiresiduale di pesticidi che al dosaggio di una intera classe chimica o dei composti principali aventi rilevanza tossicologica. Emergono, infatti, spesso problemi di approvvigionamento dei materiali di riferimento certificati, sia in matrice sia non, e difficoltà di reperimento di circuiti interlaboratorio comprendenti tutti i composti target.

Per ovviare all'impossibilità di determinare puntualmente tutte le molecole appartenenti alla classe dei PFAS, un regolamento francese riguardante le modalità di controllo degli scarichi idrici provenienti da aziende a rilevante impatto ambientale prevede un approccio misto di dosaggio del fluoro organico assorbibile (AOF) e di molecole specifiche presenti in un'apposita lista positiva. Si ritiene che questo approccio, sebbene ragionevolmente applicabile alle acque reflue, possa mostrare alcune criticità se applicato ad acque naturali o ad estratti di suoli potenzialmente contaminati non solo da PFAS ma anche da altre molecole organiche fluorurate. La tecnica è tuttavia promettente e aspettiamo ulteriori lavori che possano evidenziarne vantaggi e limiti.

Nella realtà attuale è determinabile, con metodiche ufficiali affidabili, ripetibili e collaudate, una lista di molecole e parte dei loro isomeri in concentrazioni tali da soddisfare i sempre più bassi limiti di

Legge. Si evidenzia, infine, che la ricerca e la quantificazione di queste sostanze è legata alla disponibilità di uno standard analitico di controllo reperibile sul mercato.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- Arjen Wintersen, P. O. (2020). *Indicatieve niveaus voor ernstige bodem- en grondwaterverontreiniging (INEV's) voor de stoffen PFOS, PFOA en GenX*. Bilthoven: RIVM.
- ATSDR. (2021). *Toxicological Profile for Perfluoroalkyls*. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services.
- Buck, R. C. (2011). Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: Terminology, classification, and origins. *Integrated Environmental Assessment and Management* 7, 4, 513-541. doi:doi.org/10.1002/ieam.258
- Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz (BMUV). (2022). *Guidelines for PFAS assessment - Recommendations for the uniform nationwide assessment of soil and water contamination and for the disposal of soil material containing PFAS*.
- CDC. (2022). National Report on Human Exposure to Environmental Chemicals.
- D. Ashton, R. B. (2008). *An ecological risk assessment framework for contaminants in soil*. Science report SC070009/SR1, Environment Agency, Bristol.
- DWI Information Letter 03. (2022). *Risk assessments under regulation 27 and associated reports under regulation 28 of the Water Supply (Water Quality) Regulations 2016 (2018 in Wales) for Poly and Perfluorinated Alkyl Substances (PFAS)*. Drinking Water Inspectorate, London.
- DWI Information Letter 05. (2021). *Requirements for Poly and Perfluorinated Alkyl Substances (PFAS) monitoring by water companies in England and Wales*. Drinking Water Inspectorate, London.
- EFSA. (s.d.). *OpenFoodTox 2.0*. Tratto da <https://www.efsa.europa.eu/en/microstrategy/openfoodtox>
- EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM). (2020, settembre). Risk to human health related to the presence of perfluoroalkyl substances in food. *EFSA Journal*, 18(9), 6223. doi:10.2903/j.efsa.2020.6223
- Hammel Emily, T. F.-B. (2022). Implications of PFAS definitions using fluorinated pharmaceuticals. *iScience*, 25(4 (104020)). doi:doi.org/10.1016/j.isci.2022.104020
- I. Martin, G. M. (2022). *Derivation and use of soil screening values for assessing ecological risks*. Report – ShARE id26 (revised), Environment Agency, Bristol.
- Kannan, K. S. (2003). Perfluorooctanesulfonate and Related Fluorochemicals in Human Blood from Several Countries. *Environmental Science & Technology* 38 (17), 4489-4495.

- Karg, F. (2022a): *Public Site Use Scenarios (Schools, Kindergartens & Residences and Site Investigation, Toxicological Health Risk Assessments (TERQ) and Treatments of PFAS, especially volatile FTOH: Fluorotelomere Alcohols*. Congress Minutes of INTERSOL 2022, Lyon / France: 21-23/06/2022.
https://www.saturne.net/mud/index.php?d=intersol2022_abstracts_pg
- Karg, F. (2022b): *Management of FTOH: Fluorotelomere Alcohols (volatile PFAS) in ambient air of public site use scenarios (schools, kindergartens) & residences: site investigation, toxicological health risk assessments (TERQ)*. Congress Minutes of AtmosFair, Lyon: 20 & 21/09/2022.
https://www.saturne.net/mud/index.php?d=atmosfair2022_program_abstracts
- Karg, F. (2022): *PFAS: Management of Pollution and Health Risks: Site Investigations, Environmental Chemistry, Risk Assessment (sensitive ERP and others), Regulatory Thresholds and Treatments (including volatile PFAS FTOH in soils, groundwater, soil gas & ambient air)*. International PFAS-Congress Minutes. ARET (Association de Recherche en Toxicologie) - SFSE - (Société Francophone de Santé et Environnement) - HPC INTERNATIONAL, Paris 20 October 2022.
https://www.saturne.net/mud/index.php?d=pfas_congress22_abstracts_pg
- Karg, F., Hintzen, U., Robin-Vigneron, L. et Girard, P. (2023): *PFAS: Environmental Chemistry Investigations, Source Identification, Toxicology and TERQ Risk Assessments, including FTOH*. Congress Minutes of International Congress PFAS – Management of Environmental and Health Risks". Paris, June 13-14, 2023.
<https://hpc.ag/wp-content/uploads/PFAS-Congress-Abstract-KARG-HPC-INTERNATIONAL-2023-E.pdf>
- Karg, F. & HUETTMANN, S. (2023): *Sustainable In-situ Treatments of PFAS in contaminated Soil and Groundwater, Washing with Protein Bio-polymers*. Congress Minutes of International Congress PFAS – Management of Environmental and Health Risks". Paris, June 13-14, 2023.
<https://hpc.ag/wp-content/uploads/PFAS-abstract-Sensatec-Huettmann-KARG-E.pdf>
- Karg, F. (2023): *Pollution by volatile PFAS: Health Risks due to vapors and contamination of Ambient Air*. Congress Minutes of Congress Atmosfair, Paris 27 & 28/06/2023.
<https://hpc.ag/wp-content/uploads/PFAS-Atmosfair-Karg-HPC-INTERNATIONAL-E-2023.pdf>
- Heilier, J.F., Rousselle, C., Karg, F., Ronga, S., Charlate, P., Pouzaud, F. (2023): *Evaluation et Gestion des PFAS : 9. Toxicité et Valeurs Toxicologiques de Référence*. Guide de Gestion des PFAS de la SFSE : Société Francophone de Santé et Environnement. Online : since 27 November 2023.
<https://sfse.wetransfer.com/downloads/e193f037a0dcb952f56e28b7e58a989220231123142128/f19c7b>
- Karg, F., Heilier, J.-F., Ronga-Pezeret, S., Rousselle, C., Bouhoulle, E. (2023): *Evaluation et Gestion des PFAS : 10. Evaluation Quantitative des Risques Sanitaires et mélanges*. Guide de Gestion des PFAS de la SFSE: Société Francophone de Santé et Environnement. Online : since 27 November 2023.
<https://sfse.wetransfer.com/downloads/e193f037a0dcb952f56e28b7e58a989220231123142128/f19c7b>

- Karg, F., Rousselle, C. (2024) : *Evaluation et Gestion des PFAS: 12. Méthodes de dépollution des sols. Guide de Gestion des PFAS de la SFSE : Société Francophone de Santé et Environnement. Online : since 27 November 2023.*
<https://sfse.wetransfer.com/downloads/e193f037a0dcb952f56e28b7e58a989220231123142128/f19c7b>
- Karg, F., Rousselle, C. (2024) : *Evaluation et Gestion des PFAS: 13. Méthodes de dépollution des eaux souterraines et traitement des eaux usées et de l'eau potable. Guide de Gestion des PFAS de la SFSE : Société Francophone de Santé et Environnement. Online : since 27 November 2023.*
<https://sfse.wetransfer.com/downloads/e193f037a0dcb952f56e28b7e58a989220231123142128/f19c7b>
- Karg, F. (2024) : *Evaluation des risques sanitaires d'une multitude des PFAS par application des Top Assays sur les substances polyfluorés (Précurseurs). Health Risk Assessments for large PFAS Cocktails by Application of the Top Assays concerning the poly-fluoro Substances (Precursors). Congress Minutes of INTERSOL Congress at 26-28 March 2024 in Paris.*
https://www.saturne.net/mud/index.php?d=intersol2024_march_27
- Karg, F., Girard, Philippe, Hintzen, U. (2024): *The importance of Identifying and Differentiating PFAS Sources in Groundwater via Multi-Vector-Analysis, based on Artificial Intelligence in the context of Forensic Expertise / L'importance de l'identification et de la différenciation des Sources PFAS dans les eaux souterraines via la Multi-Vector-Analyse sur la base de l'Intelligence Artificielle dans le cadre des Expertises judiciaires. Congress Minutes of International PFAS-Congress, 04 – 06 Juin 2024 in Paris.*
[PFAS24_ABSTRACTS_PG.pdf](#)
- Karg, F., Robin-Vigneron, Hintzen, U., Girard, P. (2024): *Human Health Risk Assessment via Toxicological Exposure Risk Quantification (HRA & TERQ) of PFAS by the correct choice of TRVs and via the application of the Top Assay; according the SFSE PFAS Management Guideline (F.10). Congress Minutes of International PFAS-Congress, 04 – 06 Juin 2024 in Paris.*
[PFAS24_ABSTRACTS_PG.pdf](#)
- Karg, F. (2024) : *Advanced in-situ Remediation of PFAS by application of in-situ Washing with Proteinic Bio-Polymers. Congress-Minutes for International PFAS-Congress at 04 – 06 Juin 2024 / Paris.*
[PFAS24_ABSTRACTS_PG.pdf](#)
- Karg, F. (2024): *Measurements and Health Risk assessments of volatile PFAS in indoor Ambient Air (FTOH: Fluortelomere alcohols, etc.). Progress concerning work relating to Nurseries and Schools in Rhône-Alpes / France: Choice and application of TRV*, Space-Time Budgets, Respiration Rates, etc. for volatile PFAS & COHV, etc.) (* Toxicological Reference Values). Congress Manuscript transferred for the Congress ATMOSFAIR at 22-23 October 2024 in Lyons.*
<https://www.sftox.com/index.php/actualites/congres>

- Karg, F. (2024): *Evaluation des risques toxicologiques dans le cas des multi-expositions aux PFAS poly- & perfluorés, via l'application des Top Assays sur les substances polyfluorés (Précurseurs)*. Document du Congrès de Toxicologie de la SFT : Société Française de Toxicologie, Congress Manuscript transferred for the yearly Toxicology Congress in Lyons 14 – 15 November 2024.
<https://www.sftox.com/index.php/actualites/congres>
- Kato K., X. Y. (2015). PFASs in the General Population. (J. DeWitt, A cura di) *Toxicological Effects of Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances*, 151-176.
- Kissa, E. (2001). Fluorinated surfactants and repellents, 2nd Edition. *Surfactant Science Series*, 97, p. 623.
- Kwadijk, C. J. (2010). Distribution of Perfluorinated Compounds in Aquatic Systems in The Netherlands. *Environmental Science & Technology* 44 (10), 3746-3751.
doi:doi.org/10.1021/es100485e
- LAWA – Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser. (2017). *Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten für das Grundwasser – PFAS*.
- Miljøstyrelsens. (Opdateret juli 2021). *Liste over kvalitetskriterier i relation til forurennet jord*. Udgave revideret for trykfejl, Miljøstyrelsen.
- Ministère de la Transition Écologique Et De La Cohésion des Territoires. (2023). Arrêté du 20 juin 2023 relatif à l'analyse des substances per- et polyfluoroalkylées dans les rejets aqueux des installations classées pour la protection de l'environnement relevant du régime de l'autorisation. *Texte 11 sur 127*. Journal Officiel de la République Française.
- Monti C. (2022): PFAS fingerprinting: a multivariate forensic analysis to detect the origin and extent of PFAS contamination in Northern Italy. Abstract submitted to the Congress "Gestion des pollutions et risques sanitaires / Management of Environmental & Health Risks", Paris, October 20, 2022, 6 pp.
- Nickerson, A. A. (2021). Spatial Trends of Anionic, Zwitterionic, and Cationic PFASs at an AFFF-Impacted Site. *Environmental Science & Technology* 55 (1), 313-323.
doi:doi.org/10.1021/acs.est.0c04473
- OECD. (2021). *Reconciling Terminology of the Universe of Per- and Polyfluoroalkyl Substances: Recommendations and Practical Guidance*. Parigi: OECD Publishing. Tratto da <https://www.oecd.org/chemicalsafety/portal-perfluorinated-chemicals/terminology-per-and-polyfluoroalkyl-substances.pdf>

- OECD/UNEP Global PFC Group. (2013). *Synthesis paper on per- and polyfluorinated chemicals (PFCs)*. Health and Safety Environment, Environment Directorate, Parigi.
- Pettersson, M. M. (2015). *Preliminära riktvärden för högfluorerade ämnen (PFAS) i mark och grundvatten*. SGI - Statens geotekniska institut.
- RIVM. (2021). *Notitie implementatie van de EFSA som-TWI PFAS*. Bilthoven: Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu.
- Schulz, K. M. (2020). Distribution and effects of branched versus linear isomers of PFOA, PFOS, and PFHxS: A review of recent literature. *cience of The Total Environment 733:139186*.
doi:doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139186
- Scientific Committee on Health, Environmental and Emerging - SCHEER. (2022). *Final Opinion on Groundwater quality standards for proposed additional pollutants in the annexes to the Groundwater Directive (2006/118/EC)*.
- Stubberud. (2006). Økotoksikologiske effecter av PFOS, PFOA og 6:2 FTS på meitemark (Eisenia fetida). *Report TA 2212/2006. Norwegian State Pollution*.
- Vlaanderen. (2022). *Proposal Standard Framewok for PFAS*. Verbeelding Werkt.
- Wang, W. G. (2020). Uptake and accumulation of per- and polyfluoroalkyl substances in plants. *Chemosphere 261:127584*.

ALLEGATO 1 – LIMITI DI RIFERIMENTO NEI DIVERSI PAESI EUROPEI

ALLEGATO 2 – METODICHE ANALITICHE

***N.B.:** I due allegati saranno disponibili esclusivamente online, in concomitanza con la pubblicazione del documento sul sito di Assoreca.*

Assoreca

ASSOCIAZIONE AMBIENTE . ENERGIA
SICUREZZA . RESPONSABILITA' SOCIALE



ADERENTE A

CONFINDUSTRIA SERVIZI
INNOVATIVI E TECNOLOGICI

Sede legale e operativa: Via Copernico, 38 - 20125 Milano
Email: segreteria@assoreca.it • tel: 02 872 5913 • web: www.assoreca.it • C.F. 97142760152