

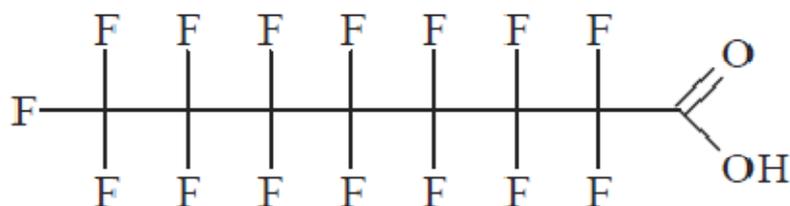
Relazione tecnica : valutazione dei valori standard di qualità per le acque sotterranee relativamente al gruppo delle sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) contenute nel d.m. 6.07.2016

Le seguenti note sono state redatte su incarico dell'Avv. Edoardo Bortolotto al fine di coadiuvarlo nella valutazione dei contenuti del d.m. 6.07.2016 e, più in generale, in merito alla fissazione di limiti soglia o di standard di qualità per le acque potabili e le acque sotterranee utilizzabili anche a fini potabili per le sostanze perfluoroalchiliche (PFAS).

Generalità sui PFAS

Le sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) sono caratterizzate da individui chimici organici a base di carbonio (quelle di interesse da 5 atomi di carbonio – C5 – a 8 atomi – C8) cui sono legati atomi di Fluoro (da 9 a 17) che sostituiscono integralmente gli atomi di idrogeno tipici delle catene idrocarburiche. Queste catene fluorurate si concludono con un gruppo finale che ne determina la reattività (acidità) e la capacità di formare lunghe catene polimeriche (i gruppi più utilizzati sono il solfonico e il carbossilico e i relativi Sali).

Una formula di struttura “tipica” di un PFAS è la seguente (la formula riguarda il PFOA (acido perfluorooctanico) con 8 atomi di carbonio e 15 atomi di Fluoro



Nota: gli atomi di Carbonio sono posti alla intersezione delle linee che rappresentano i legami chimici tra Carbonio, Fluoro e Ossigeno nel caso della formula sovrastante

Sono utilizzati per la produzione di fluoro polimeri, i quali hanno un ampio utilizzo industriale (tra cui il più noto è il politetrafluoroetilene – PTFE o “Teflon” o Algoflon) quali rivestimenti repellenti e resistenti al calore. Vengono utilizzati anche i monomeri per le loro proprietà di stabilità e inerzia (schiume antincendio).

I più conosciuti in passato sono il PFOA (acido perfluorooctanico) e il PFOS (acido perfluorooctanosulfonato). Sono sostanze per le quali la normativa europea ha riconosciuto ed evidenziato la tossicità e ha imposto limitazioni d’uso o particolari

La stabilità e inerzia ne determinano le proprietà di bioaccumulo sia in acqua che nella catena alimentare, fino all’uomo.

PFOA e PFOS sono sostanze per le quali la normativa europea ha riconosciuto ed evidenziato la tossicità e ha introdotto limitazioni d'uso o particolari condizioni normative di cui si discorrerà nel proseguo. Va infine ricordato che i sostituti attualmente in uso sono rispettivamente il PFBA (acido Perfluorobutirrico) e il PFBS (acido Perfluorobutansolfonato). Da qui l'importanza delle considerazioni normative, tra i diversi congeneri perfluoroalchilici (PFAS) di queste ulteriori due sostanze.

Nelle note che seguono si cerca di presentare osservazioni sulle considerazioni che hanno determinato la fissazioni di limiti per PFOA e PFOS nonché per alcuni altri PFAS nell'ambito della definizione di “*buono stato chimico delle acque*” sotterranee e valutare se i valori individuati sono coerenti con le conoscenze chimiche, tossicologiche e di destino ambientale dei diversi congeneri.

Il d.m. 6.07.2016 nel contesto della normativa di tutela delle acque

Lld.m.6.07.2016 , nel recepire la direttiva 2006/118 e s.m.i., integra le indicazioni presenti nel Dlgs 152/06 per quanto riguarda l'allegato 1 parte terza modificando in particolare il paragrafo A.3 e la tabella 3 .

L'obiettivo complessivo di questa parte dell'allegato normativo è la definizione di standard di “*buono stato chimico delle acque*” superficiali e sotterranee.

Per quanto riguarda le sostanze di interesse di queste note (perfluoroalchili) si evidenzia :

- La tabella 1/A (par. A.2.6) indica i valori standard di qualità (SQA-MA) da aggiungere per un unico congenere perfluoroalchilico– quale sostanza prioritaria - per le diverse tipologie di acque superficiali: il PFOS (acido perfluorooftanicosulfonato e Sali derivati); questi valori sono identici a quelli riportati nella direttiva 2013/39 (allegato X);
- la tabella 1/B (par. A.2.7) indica lo standard di qualità (SQA-MA) per le acque superficiali (“*interne*” ovvero fiumi e laghi, e altre acque di superficie) per una serie di congeneri considerati “*non prioritari*”: PFBA (acido perfluorobutanoico); PFPeA (acido perfluoropentanoico); PFHxA (acido perfluoroesanoico); PFBS (acido perfluorobutansolfonico) e PFOA (acido perfluorooftanoico);
- il DM 6.07.2016, prosegue nella definizione di standard estendendo la normativa alle acque sotterranee. Il DM, richiamando i precedenti pareri CNR/IRSA prot. 1502 del 29.03.2013 e dell'Istituto Superiore di Sanità (ISS)prot. 1584 del 16.01.2014, integra la tabella 3 del par. A.3 inserendo dei “*valori soglia*” relativi sia al “*prioritario*” PFOS che al PFOA e per altri tre PFAS già considerati per le acque superficiali (PFPeA, PFHxA e PFBS), viene escluso il PFBA. Inoltre non viene citato il successivo parere ISS prot. 24565 del 11.08.2015 sul medesimo argomenti dei PFAS.
- I pareri ISS riguardano nello specifico standard applicabili ad acque potabili¹ quindi si riferiscono non solo alla qualità delle acque sotterranee (o superficiali) utilizzabili anche per

¹ Per l'esattezza quali obiettivi da raggiungere “*nella filiera di produzione e distribuzione delle acque destinate ad uso umano*”, parere 16.01.2014.

il consumo umano ma propriamente a quelle ad uso potabile (regolamentato dal DLgs 31/2001).

- Lo stesso d.m.6.07.2016 ha ben presente la correlazione tra “*buono stato chimico*” delle acque sotterranee e impiego potabile di acque da falde sotterranee in quanto richiama il DLgs 30/2009 ed esattamente l’art. 4 comma 2, lettera c, punti 1, e 3. Per quanto qui di interesse principale si rammenta che il punto 3 della suddetta norma recita : “*i corpi idrici sotterranei utilizzati o che saranno utilizzati per l'estrazione di acque destinate al consumo umano, che forniscono in media oltre 10 m3/giorno o servono più di 50 persone, sono assoggettati ad una protezione tale che impedisca il peggioramento della loro qualità o un aumento del livello di trattamento per la potabilizzazione necessaria a garantire i requisiti di qualità di cui al decreto legislativo 2 febbraio 2001, n. 31*”.

I pareri ISS richiamati fanno riferimento, nella pratica, a limiti riferiti alla potabilità dell’acqua anche per i contaminanti sopra ricordati, il d.m. 6.07.2016 pur non essendo una norma di modifica del DLgs 31/2001 individua degli standard di qualità fondamentali per decidere l’impiego di falde sotterranee per l’approvvigionamento potabile.

Il d.m.6.07.2016 non prevede uno standard di qualità per un dato gruppo di PFAS ma estrapola dai congeneri il PFPeA (valore di 3 microg/l), il PFHxA (valore di 1 microg/l) e il PFBS (valore di 3 microg/l). Tra questi PFAS l’unico “*comune*” tra il più recente parere dell’ISS e il d.m. 6.07.2016 è il PFBS che passa da un limite proposto (acque potabili) di 0,5 microg/l a uno standard di qualità per acque sotterranee di 3 microg/l.

La tabella che segue illustra queste considerazioni e le differenze tra i diversi atti.

Tabella 1. Visione di insieme e raffronto tra i valori di concentrazione, per i singoli PFAS considerati, nei pareri dell'Istituto Superiore di Sanità e nel d.m. 6.07.2016

<i>Congeneri perfluoroalchilici</i>	<i>ISS 16.01.2014 prot. 1584 (obiettivi per acque potabili)</i>	<i>ISS 11.08.2015 prot. 24565 (obiettivi per acque potabili)</i>	<i>DM 6.07.2016 (standard di qualità di buono stato chimico per acque sotterranee)</i>		
PFOA Ac. Perfluorooctanoico CAS 335-67-1	0,5 microg/l	0,5 microg/l	0,5 microg/l		
PFOSAA c. Perfluorooctansolfonico CAS 1763-23-1	0,03 microg/l	0,03 microg/l	0,03 microg/l		
Altri PFAS somma di : PFBA Ac. Perfluorobutirrico CAS 375-22-4 PFPeA Ac. Perfluoropentoico CAS 2706-90-3 PFBS Ac. Perfluorobutansolfonato Cas 375-73-5 PFHxA Ac. Perfluoroesanoico CAS 307-24-4 PFHpA Ac. Perfluoroeptanoico CAS 375-86-9 PFHxSA Ac. Perfluoroesano solfonato CAS 355-46-4 PFNA Ac. Perfluorononanoico CAS 375-95-1 PFDeA Ac. Perfluorodecanoico CAS 335-76-2 PFUnA Ac. Perfluoroundecanoico CAS 2058-94-8 PFDoA Ac. Perfluorododecanoico CAS 307-55-1	0,5 microg/l	Altri PFAS eccetto quelli indicati	0,5 microg/l	PFPeA CAS 2706-90-3	3 microg/l
PFBA CAS 375-22-4		0,5 microg/l	PFHxA CAS 307-24-4	1 microg/l	
PFBS CAS 375-73-5		0,5 microg/l	PFBS CAS 375-73-5	3 microg/l	

Le concentrazioni previste per il PFOA e il PFOS

Sotto il profilo del gruppo di sostanze considerate per quanto riguarda i due congeneri più conosciuti (per gli utilizzi industriali pregressi e attuali) il PFOS e il PFOA la definizione di standard di qualità e di limiti soglia di potabilità appaiono definiti e confermati nei diversi atti citati.

In entrambi i pareri ISS (2014 e 2015) e nel d.m. 6.07.2016 i valori sono per il PFOS pari a 0,03 microg/l e per il PFOA 0,5 microg/l.

Nel parere ISS del 16.01.2014 si rammenta che il PFOS è una sostanza (dal 2010) inclusa tra i POP's (Persistent Organic Pollutants) sottoposti al regime previsto dal regolamento 850/2004 e s.m.i. ovvero al progressivo divieto di produzione oltre alle limitazioni vigenti in forza dell'allegato XVII del regolamento (CE) n. 1907/2006 del Parlamento europeo e del Consiglio concernente la registrazione, la valutazione, l'autorizzazione e la restrizione delle sostanze chimiche (REACH) (4).

Il PFOA è stato proposto tra le sostanze *Substances of Very High Concern* (SVHC - sostanze estremamente preoccupanti) in quanto Tossico per la riproduzione e PBT (tossico e bioaccumulativo) ed è inserito nella "candidate list" sulla base di un dossier curato dalla Germania validato con decisione dell'ECHA del 17.06.2013².

E' stato classificato dallo IARC come agente cancerogeno 2B ovvero possibile cancerogeno umano.³

Su queste due sostanze possiamo dire che il DM 6.07.2016 è allineato con i precedenti pareri ISS. E' comunque evidente che le caratteristiche di tossicità riconosciute sono tali da poter garantire la salubrità delle acque solo in totale assenza delle stesse, ogni limite/standard che permetta la loro presenza è un compromesso tra le esigenze di tutela ambientale e sanitaria e le condizioni oggettive di contaminazione pregressa e attuale nelle zone interessate dalle produzioni ove vi è il loro utilizzo.

Al PFOS, quale sostanza prioritaria di intervento per la salvaguardia delle falde sotterranea individuata dalla UE (direttiva 2013/39), sono previsti ulteriori standard di qualità per le acque superficiali (distinti tra SQA-MA su media annuale e SQA-CMA su singolo valore analitico).

Rispetto al momento del rilascio del parere finale (7.03.2016) del Gruppo di lavoro⁴ va segnalato un recente studio della U.S. EPA (Agenzia di Protezione Ambientale degli U.S.A.).

Già il parere ISS ricordava che "in base alle informazioni acquisite da questo istituto, sia l'OMS che US EPA hanno in programma la definizione (o revisione) di valori guida per PFOA e PFOS nell'acqua potabile". Per quanto riguarda l'Organizzazione Mondiale della Sanità ad oggi non vi è

²V. PROPOSAL FOR IDENTIFICATION OF A SUBSTANCE AS A CMR 1A OR 1B, PBT, vPvB OR A SUBSTANCE OF AN EQUIVALENT LEVEL OF CONCERN, Federal Office for Chemicals. Germania, marzo 2013.

³IARC Volume 110 (2016) Perfluorooctanoic Acid, Tetrafluoroethylene, Dichloromethane, 1,2-Dichloropropane, and 1,3-Propane Sultone

⁴ Gruppo di lavoro "istituito con i decreti direttoriali prot. n. 4819 TRI/DI/N del 20 dicembre 2013 e prot. n. 4898/TRI/DI/N del 17 marzo 2014, formulata con nota prot. n. 5433 del 28 novembre 2014 del CNR IRSA, relativa alla definizione di standard di qualità ambientale e di valori soglia per alcune sostanze perfluoro-alchiliche" (v. premessa d.m. 6.07.2016).

stato l'inserimento di valori guida per tali sostanze nelle *Guidelines for drinking water quality* l'U.S. EPA ha invece aggiornato le proprie considerazioni nel "*Drinking Water Health Advisory for Perfluorooctanoic Acid (PFOA)*" (EPA 822-R-16-005) del maggio 2016 e nel *Drinking Water Health Advisory for PerfluorooctanoSulfonate(PFOS)*" EPA 822-R-16-004

A conclusione di questi studi, basati sulla revisione delle conoscenze tossicologiche e chimiche delle due sostanze in questione, l'Agenzia ha proposto valori guida di 0,07 microg/l per il PFOA e di 0,07 microg/l per il PFOS, quindi, per il PFOA, un valore significativamente inferiore a quello contenuto nel DM 6.07.2016 e nei precedenti pareri dell'ISS.

In ogni caso, per il PFOA il limite indicato di 0,07 microg/l è riferito ad esposizioni di breve periodo (nell'ordine delle settimane o dei mesi). Il documento EPA inoltre, in caso di esposizione contemporanea a PFOA e PFOS raccomanda di nono superare il valore complessivo sempre di 0,07 microg/l.

Si riporta sotto un estratto della sintesi (executive summary) dei due documenti richiamati:

"EPA's risk assessment guidelines reflect that, as a general matter, a single exposure to a developmental toxin at a critical time in development can produce an adverse effect (USEPA 1991). In addition, short-term exposure to PFASs can result in a body burden that persists for years and can increase with additional exposures. Thus, EPA recommends that the lifetime HA for PFOA of 0.07 µg/L apply to both short-term (i.e., weeks to months) scenarios during pregnancy and lactation, as well as to lifetime-exposure scenarios.

*Adverse effects observed following exposures to PFOA and PFOS are the same or similar and include effects in humans on serum lipids, birth weight, and serum antibodies. Some of the animal studies show common effects on the liver, neonate development, and responses to immunological challenges. Both compounds were also associated with tumors in long-term animal studies. The RfDs for both PFOA and PFOS are based on similar developmental effects and are numerically identical; when these two chemicals co-occur at the same time and location in a drinking water source, a conservative and health-protective approach that EPA recommends would be to compare the sum of the concentrations ([PFOA] + [PFOS]) to the HA (0.07 µg/L)."*⁵

Questo documento proveniente da una fonte, l'U.S. EPA, ampiamente ripreso nei pareri ISS quindi, propone limiti per PFOA e PFOS, in particolare se presenti contemporaneamente nella acqua ad uso potabile inferiori a quelli proposti dall'ISS e inseriti nel d.m.6.07.2016.

Le concentrazioni previste per gli altri PFAS nel d.m. 6.07.2016

Più complessa si presenta la situazione relativa agli altri PFAS ed in particolare quelli a catena corta (la cui struttura chimica è costituita da meno di 7 atomi di carbonio) introdotti nei processi produttivi anche per sostituire il PFOA e il PFOS.

Va segnalato infatti che per quanto riguarda i congeneri PFBS e PFBA l'interesse maggiore è dovuto al fatto che le due sostanze sono dei sostituti di processo rispettivamente del PFOS e del PFOA (il PFOA è oramai stato eliminato nella produzione di polimeri fluorurati). Inoltre, come

⁵*Drinking Water Health Advisory for Perfluorooctanoic Acid (PFOA)*, maggio 2016, p. 10.

indicato nel parere ISS del 11.08.2015 dalle banche dati disponibili sui rilievi analitici disponibili “sul valore ‘Somma di altri PFS’ incidono significativamente i due composti PFBA e PFBS”.

Nei due pareri ISS sono stati indicati dei criteri per la definizione dei differenti limiti PFOA/PFOS e gli altri congeneri PFAS.

Nel caso del d.m. 6.07.2016 tali criteri sono esplicitati come il frutto di una complessa valutazione che tiene conto di diversi fattori, come riportato nel testo del decreto :

“I valori soglia di cui alla tabella 3 si basano sui seguenti elementi: l'entità delle interazioni tra acque sotterranee ed ecosistemi acquatici associati ed ecosistemi terrestri che dipendono da essi; l'interferenza con legittimi usi delle acque sotterranee, presenti o futuri; la tossicità umana, l'ecotossicità, la tendenza alla dispersione, la persistenza e il loro potenziale di bioaccumulo”.

Come già ricordato, si può rilevare una prima differenza tra il DM 6.07.2016 e gli atti (pareri ISS) che l'hanno preceduto ed è il numero dei congeneri coinvolti.

I due pareri ISS, dopo aver definito dei valori per le due principali sostanze (PFOS e PFOA) individuano un valore limite per le acque potabili pari a 0,5 microg/l per gli altri PFAS.

Con questi ultimi :

- Il parere ISS del 16.01.2014 fa riferimento (richiede la ricerca analitica) ai seguenti PFAS :
 1. PFBA Ac. Perfluorobutirrico
 2. PFPeAAc. Perfluoropentoico
 3. PFBS Ac. Perfluorobutansolfonato
 4. PFHxA Ac. Perfluoroesanoico
 5. PFHpA Ac. Perfluoroeptanoico
 6. PFHxS Ac. Ac. Perfluoroesano solfonato
 7. PFNA Ac. Perfluorononanoico
 8. PFDeA Ac. Perfluorodecanoico
 9. PFUnA Ac. Perfluoroundecanoico
 10. PFDoA Ac. Perfluorododecanoico

Successivamente, con parere 11.08.2016 definisce distinti limiti (pari sempre a 0,5 microg/l), tra i PFAS suddetti, per il PFBA e il PFBS, e mantiene, per i rimanenti 8 congeneri il limite complessivo di 0,5 microg/l.

Sulla base di tale considerazione non si spiega l'esclusione del PFBA tra le sostanze considerate nel d.m. 6.07.2016 come pure non prevedere standard/limiti per l'insieme dei PFAS rimanenti, come comunque contenuto nei pareri ISS.

E' utile anche ricordare che nella Autorizzazione Integrata Ambientale della società Miteni Spa di Trissino (VI) individuata come la fonte industriale di contaminazione delle falde di parte della provincia di Vicenza, situazione che ha determinato la espressione dei pareri ISS richiamati, la Regione Veneto ha stabilito limiti agli scarichi come segue :“ entro un anno comunque dovranno essere rispettati almeno i seguenti obiettivi: (PFOS + PFOA): < 0,5µg/litro, altri PFAS: < 0,5

$\mu\text{g/litro}$ ”⁶. Rispetto quindi al d.m. 6.07.2016 la prescrizione dello scarico delle acque di raffreddamento risulta più restrittiva rispetto a uno standard che si vuole riferito a una “buona qualità chimica” di acque destinate anche all’uso potabile.

Nel parere ISS del 16.01.2014 passa quindi in rassegna i dati disponibili relativi ai diversi PFAS per quanto concerne il profilo tossicologico (emivita su animali di sperimentazione), evidenze epidemiologiche (progetto USA “C8”), l’accumulo lungo la catena alimentare (risorse ittiche), il biomonitoraggio umano oltre ai dati ottenuti dal monitoraggio delle acque sotterranee in particolare del reticolo idrografico della Provincia di Vicenza.

Le conclusioni, in sintesi, spingerebbero a considerare l’insieme e i singoli PFAS diversi da PFOS e PFOA dotati di un profilo tossicologico “meno rilevante”. Nel successivo parere del 11.08.2015 si arriva a definire – nello specifico per PFBS e PFBA oggetto di definizione di limite specifico distinti dagli altri PFAS – “una tossicità e potenziale bioaccumulo significativamente minore (almeno un ordine di grandezza) rispetto ai congeneri a otto atomi di carbonio (PFOS e PFOA)” rimandando a una pubblicazione EFSA del 2014.

L’ISS, e di conseguenza il Ministero dell’Ambiente, hanno basato le considerazioni per definire una graduazione tra gli standard di PFOA/PFOS da un lato e gli altri PFAS presi in considerazione, su parametri quali l’assenza di effetto (NOAEL – No Observed) valutata sperimentalmente o i valori (TDI – TolerableDailyIntake, l’emivita in tessuti organici,

E’ principalmente sui valori sperimentali di effetto o assenza di effetto (NOAL) che l’ISS fonda la propria conclusione già ricordata (parere ISS 11.08.2015) per i PFAS a “catena corta” (≤ 6 atomi di Carbonio) : “una tossicità e potenziale bioaccumulo significativamente minore (almeno un ordine di grandezza) rispetto ai congeneri a otto atomi di carbonio (PFOS e PFOA)”

Possiamo identificare tali valori come nella tabella 2 che segue.

⁶DECRETO DEL DIRETTORE DEL DIPARTIMENTO AMBIENTE n. 59 del 30 luglio 2014 *Ditta MITENI SpA, con sede legale in Loc. Colombara, 91 a Trissino (VI) e ubicazione impianto in Loc. Colombara,91 a Trissino. Autorizzazione Integrata Ambientale Punti 4.1f, 4.2b e 4.2d dell'Allegato VIII, Parte II del Decreto Legislativo n° 152/2006*

Tabella 2 Confronto valori NOAL, FBC e Log Kow di PFOA/PFOS e altri PFAS considerati nel d.m. 6.07.2016

Congenere	PFOA	PFOS	PFHxA	PFBS	PFBA
Formula di struttura	C8-H-F15-O2	C8-H-F17-O3-S	C6HF11O2	C4HF9O3S	C4HF7O2
NOAEL (*) EFSA 2014	0,06 mg/kg/day	0,03 mg/kg/day	10-20 mg/kg/day	60 mg/kg/day	6 mg/kg/day
FBC / BCF (**) US EPA	5,2 - 100	200	0,59	0,71	0,59
Log Kow (o Log Pow) (***) US EPA	4,81	4,49	3,48	1,82	1,82

(*)NOAEL :*No Observed Adverse Effect Level* – Dose di esposizione senza effetti osservati.

(* *)Fattore di bioconcentrazione.

(***) Log Kow : coefficiente di ripartizione ottanolo-acqua, indica la tendenza alla ripartizione da una fase idrocarburica ad una fase di acqua ovvero la idrofilia di una sostanza organica, valori superiori a 4 indicano sostanze con spiccata tendenza alla bioconcentrazione

Va però considerato che ai fini della individuazione delle caratteristiche PBT (persistenza, bioaccumulo e tossicità) delle sostanze chimiche il regolamento REACH ⁷ (allegato XIII - CRITERI PER L'IDENTIFICAZIONE DELLE SOSTANZE PERSISTENTI, BIOACCUMULABILI E TOSSICHE, E DELLE SOSTANZE MOLTO PERSISTENTI E MOLTO BIOACCUMULABILI) prevede che si considerino i seguenti parametri che devono pertanto essere conosciuti per una puntuale valutazione.

1.1.1. Persistenza

Una sostanza è persistente (P) quando si verifica una delle seguenti situazioni:

- a) l'emivita di degradazione nell'acqua di mare è superiore a 60 giorni;*
- b) l'emivita di degradazione in acqua dolce o di estuario è superiore a 40 giorni;*
- c) l'emivita di degradazione nei sedimenti marini è superiore a 180 giorni;*
- d) l'emivita di degradazione nei sedimenti di acqua dolce o di estuario è superiore a 120 giorni;*
- e) l'emivita di degradazione nel suolo è superiore a 120 giorni.*

1.1.2. Bioaccumulo

Una sostanza è bioaccumulabile (B) se il suo fattore di bioconcentrazione (FBC) nelle specie acquatiche è superiore a 2.000.

1.1.3. Tossicità

Una sostanza è tossica (T) quando si verifica una delle seguenti situazioni:

- a) la sua concentrazione senza effetti osservati (NOEC) a lungo termine o EC10 negli organismi marini o d'acqua dolce è inferiore a 0,01 mg/l;*
- b) la sostanza è classificabile come cancerogena (categoria 1A o 1B), mutagena di cellule germinali (categoria 1A o 1B) o tossica per la riproduzione (categoria 1A, 1B o 2) in base al regolamento (CE) n. 1272/2008;*
- c) esistono altre prove di tossicità cronica, date dalla classificabilità della sostanza come sostanza con tossicità specifica per organi bersaglio dopo esposizione ripetuta (STOT RE categoria 1 o 2), in base al regolamento (CE) n. 1272/2008.*

Purtroppo i dati disponibili per valutare per i PFAS diversi da PFOA e PFOS sono limitati come anche rilevabile dalla pubblicazione EFSA del 2014 ripresa dall'ISS. ⁸

Questa condizione è anche rappresentata dalla assenza di una classificazione armonizzata di pericolosità (regolamento UE CLP)⁹ per i PFAS diversi da PFOA e PFOS nonché dalle limitate informazioni sulle singole sostanze reperibili sul sito dell'Agenzia Chimica Europea (ECHA).

Dal sito ECHA però possiamo ricavare delle considerazioni in merito all'inserimento o al possibile inserimento della singola sostanza nell'allegato III del REACH ovvero gli obblighi di informazione estesa sulle proprietà tossicologiche previsti anche nel caso di sostanze prodotte nella UE in quantità tra 1 e 10 tonnellate/anno (ovvero in quantità ridotte) che si riporta nella tabella 3 che segue.

⁷REGOLAMENTO (CE) N. 1907/2006 DEL PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO del 18 dicembre 2006 concernente la registrazione, la valutazione, l'autorizzazione e la restrizione delle sostanze chimiche (REACH), (...)

⁸ AA.VV. *Extensive literature search and provision of summaries of studies related to the oral toxicity of perfluoroalkylated substances (PFASs), their precursors and potential replacements in experimental animals and humans Area 1: Data on toxicokinetics (absorption, distribution, metabolism, excretion) in in vitro studies, experimental animals and humans Area 2: Data on toxicity in experimental animals Area 3: Data on observations in humans.* EFSA supporting publication 2014:EN-572

⁹REGOLAMENTO (CE) N. 1272/2008 DEL PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO del 16 dicembre 2008 relativo alla classificazione, all'etichettatura e all'imballaggio delle sostanze e delle miscele che modifica e abroga le direttive 67/548/CEE e 1999/45/CE e che reca modifica al regolamento (CE) n. 1907/2006

Tabella 3. Considerazioni sulla inclusione nell'Allegato III del regolamento REACH dei PFAS considerati nel d.m. 6.07.2016

PFOA	<p># Suspected acutely toxic via the oral route: The Danish QSAR database contains information indicating that the substance is predicted as toxic via the oral route. # Harmonised classification for acute toxicity: The substance has the following harmonized classification in Annex VI of CLP: Acute Tox. 4 # Harmonised classification for carcinogenicity: The substance has the following harmonized classification in Annex VI of CLP: Carc. 2 # Harmonised classification for effects on or via lactation: The substance has the following harmonized classification in Annex VI of CLP: Effects on or via lactation # Harmonised classification for eye damage: The substance has the following harmonized classification in Annex VI of CLP: Eye Dam. 1 # Harmonised classification for reprotoxicity: The substance has the following harmonized classification in Annex VI of CLP: Repr. 1B # Harmonised classification for specific target organ toxicity: The substance has the following harmonized classification in Annex VI of CLP: STOT RE 1 # Suspected bioaccumulative: IMAP assessed the substance as B; Bioaccumulation Canada database in the Toolbox reports at least one value above the B threshold of 2,000 L/Kg (3.3 log units); The Danish QSAR database contains information indicating that the substance is predicted as bioaccumulative (BCF > 2000 L/kg) # Suspected carcinogen: The Toolbox profiler 'Carcinogenicity (genotox and nongenotox) alerts by ISS' gives an alert for carcinogenicity; IARC monographs classified the substance as carcinogenic or probably/possibly carcinogenic # Suspected hazardous to the aquatic environment: Fish toxicity classification (SarPy/IRFMN) model in VEGA (Q)SAR platform predicts that the chemical is 'Toxic-3 (between 10 and 100 mg/l) (moderate reliability)' # Suspected persistent in the environment: Ready biodegradability model (IRFMN) in VEGA (Q)SAR platform predicts that the chemical is NON Readily Biodegradable (moderate reliability); IMAP assessed the substance as P; Biodegradation NITE database in the Toolbox contains at least one experimental data from 28 days ready biodegradability test (OECD TG 301C or 301D) reporting a value lower than 60%; The Danish QSAR database contains information indicating that the substance is predicted as non readily biodegradable # Suspected toxic: IMAP assessed the substance as T</p>
PFOS	<p># Suspected acutely toxic via the oral route: The Danish QSAR database contains information indicating that the substance is predicted as toxic via the oral route. # Harmonised classification for acute toxicity: The substance has the following harmonized classification in Annex VI of CLP: Acute Tox. 4 # Harmonised classification for aquatic toxicity: The substance has the following harmonized classification in Annex VI of CLP: Aquatic Chronic 2 # Harmonised classification for carcinogenicity: The substance has the following harmonized classification in Annex VI of CLP: Carc. 2 # Harmonised classification for effects on or via lactation: The substance has the following harmonized classification in Annex VI of CLP: Effects on or via lactation # Harmonised classification for reprotoxicity: The substance has the following harmonized classification in Annex VI of CLP: Repr. 1B # Harmonised classification for specific target organ toxicity: The substance has the following harmonized classification in Annex VI of CLP: STOT RE 1 # Suspected bioaccumulative: CAESAR BCF model in VEGA (Q)SAR platform predicts a BCF of 3.73 log(L/kg) (EXPERIMENTAL value); KNN BCF model in VEGA (Q)SAR platform predicts a BCF of 3.73 log(L/kg) (EXPERIMENTAL value) # Suspected carcinogen: The Toolbox profiler</p>

	'Carcinogenicity (genotox and non genotox) alerts by ISS' gives an alert for carcinogenicity # Suspected hazardous to the aquatic environment: DEMETRA Daphnia Magna toxicity model in VEGA (Q)SAR platform predicts that the chemical has a 48h EC50 of 37.04 mg/L (EXPERIMENTAL value) # Suspected persistent in the environment: The Danish QSAR database contains information indicating that the substance is predicted as non readily biodegradable # Suspected toxic for reproduction: The Toolbox profiler 'DART scheme v.1.0' gives an alert for toxicity to reproduction; Developmental/Reproductive Toxicity library (PG) in VEGA (Q)SAR platform predicts that the chemical is Toxicant (EXPERIMENTAL value)
PFPeA	# Suspected persistent in the environment: Ready biodegradability model (IRFMN) in VEGA (Q)SAR platform predicts that the chemical is NON Readily Biodegradable (moderate reliability); IMAP assessed the substance as P; The Danish QSAR database contains information indicating that the substance is predicted as non readily biodegradable # Suspected skin irritant: The Danish QSAR database contains information indicating that the substance is predicted as skin irritant
PFHxA	# Suspected carcinogen: The Toolbox profiler Carcinogenicity (genotox and non genotox) alerts by ISS gives an alert for carcinogenicity # Suspected persistent in the environment: Ready biodegradability model (IRFMN) in VEGA (Q)SAR platform predicts that the chemical is NON Readily Biodegradable (moderate reliability); IMAP assessed the substance as P; The Danish QSAR database contains information indicating that the substance is predicted as non readily biodegradable
PFBS	Suspected persistent in the environment: IMAP assessed the substance as P ; The Danish QSAR database contains information indicating that the substance is predicted as non readily biodegradable # Suspected toxic for reproduction: The Toolbox profiler DART scheme v.1.0 gives an alert for toxicity to reproduction; Developmental/Reproductive Toxicity library (PG) in VEGA (Q)SAR platform predicts that the chemical is Toxicant (moderate reliability)
PFBA	Suspected persistent in the environment: Ready biodegradability model (IRFMN) in VEGA (Q)SAR platform predicts that the chemical is NON Readily Biodegradable (moderate reliability); IMAP assessed the substance as P ; The Danish QSAR database contains information indicating that the substance is predicted as non readily biodegradable

Le indicazioni riportate segnalano che, se PFOA e PFOS sono dotati di conoscenze tali da definirne la tossicità acuta, la cancerogenicità/tossicità per la riproduzione e/o la tossicità per l'ambiente acquatico sufficientemente definite per considerare necessario un "dossier" completo anche in caso di ridotta produzione, contestualmente l'aspetto relativo alla persistenza nell'ambiente e alla bassa biodegradabilità (bioaccumulo) sono una caratteristica comune anche per gli altri PFAS contenuti nel d.m. 6.07.2016 senza particolari differenze quantitative tra loro.

A conferma di quanto sopra la variegata situazione della normativa internazionale, ove sono stati definiti limiti/standard, per i PFAS, riassunta nel documento U.S. EPA (2016) già citato e di cui si riproduce un estratto.

Table 1-2. International Guideline Values for PFOA

Country/Agency	Guideline Value (µg/ L)		Source
	Health-based	Administrative	
German Ministry of Health	0.3	Composite precautionary guidance value for PFOA+PFOS is 0.1	German Ministry of Health (2006)
United Kingdom (UK) Drinking Water Inspectorate	5.0	Action levels: Tier 1: potential hazard Tier 2: > 0.3 Tier 3: > 5.0 Tier 4: > 45	UK Drinking Water Inspectorate (2009)
Danish Ministry of the Environment	0.3	Composite drinking water criteria are based on relative toxicity of PFOS, PFOA, and PFOSA	Danish Ministry of the Environment (2015)

Country/Agency	Guideline Value (µg/ L)		Source
	Health-based	Administrative	
Swedish National Food Agency	--	Also 0.09 for the mixture of: PFOS, PFOA, PFHxS; PFBS; PFHpA, PFHsA, PFPeA (total PFASs) 0.9: Pregnant women, women trying to get pregnant, and infants should not consume if total PFASs exceeds	Livsmedelsverket (2014), cited in Danish Ministry of the Environment (2015)

Notes:

PFOA = perfluorooctanoic acid; PFOS = perfluorooctane sulfonate; PFBS = perfluorobutane sulfonate; PFHpA = perfluoroheptanoic acid; PFHsA = perfluorohexanoic acid; PFHxS = perfluorohexane sulfonic acid; PFOSA = perfluorosulfonamide; PFPeA = perfluoropentanoic acid

Table 1-2. International Guideline Values for PFOS

Country/Agency	Guideline Value (µg/ L)		Source
	Health-based	Administrative	
German Ministry of Health	0.3	Composite precautionary guidance value for PFOA+PFOS is 0.1	German Ministry of Health (2006)
United Kingdom (UK) Drinking Water Inspectorate	1.0	Action levels: Tier 1: potential hazard Tier 2: > 0.3 Tier 3: > 1.0 Tier 4: > 9	UK Drinking Water Inspectorate (2009)
Danish Ministry of the Environment	0.1	Composite drinking water criteria are based on relative toxicity of PFOS, PFOA, and PFOSA	Danish Ministry of the Environment (2015)
Dutch National Institute for Public Health and the Environment	0.53	Negligible concentration: 0.0065	RIVM (2010)
Swedish National Food Agency	0.09	Also 0.09 for the mixture of: PFOS, PFOA, PFHxS; PFBS; PFHpA, PFHsA, PFPeA (total PFASs) 0.9: Pregnant women, women trying to get pregnant, and infants should not consume if total PFASs exceed	Livsmedelsverket (2014), cited in Danish Ministry of the Environment (2015)

Notes:

PFOA = perfluorooctanoic acid; PFOS = perfluorooctane sulfonate; PFBS = perfluorobutane sulfonate; PFHpA = perfluoroheptanoic acid; PFHsA = perfluorohexanoic acid; PFHxS = perfluorohexane sulfonic acid; PFOSA = perfluorosulfonamide; PFPeA = perfluoropentanoic acid

Quello che interessa nella presente sede è, nel caso della Germania e della Svezia, la considerazione di valori inferiori per il PFOA e, nel caso svedese, valori inferiori (0,09 microg/l) riferiti alla sommatoria di PFOA e PFOS e di cinque altri PFAS corrispondenti a quelli, nel complesso, presi in considerazione dai pareri ISS e dal d.m. 6.07.2016.

Una situazione diversificata che soffre di una inidonea conoscenza delle caratteristiche chimiche del gruppo di sostanze in questione con riferimento a quei parametri fondamentali – sperimentali e/o osservati – per definirne il destino e l’interazione con l’ambiente una volta rilasciati dai processi produttivi.

Conclusioni

Le conoscenze disponibili sui diversi composti perfluoroalchilici (PFAS) rende necessaria una seria ed estesa politica di divieto o almeno restrizione d’uso accompagnata dalla definizione di standard ambientali restrittivi. Il tutto finalizzato alla eliminazione dalle produzioni di tale sostanze inesistenti nell’ambiente e caratterizzate da elevata persistenza e bioaccumulo.

Limitatamente alla normativa recente costituita dal d.m. 6.07.2016 nel campo della protezione ed uso delle acque sotterranee la definizione dei limiti proposti appare, per diversi motivi, non congrua e non conservativa.

Per quanto riguarda i congeneri più conosciuti e in fase di dismissione produttiva (PFOA e PFOS) le proposte dell’ISS riportate anche nel d.m. citato appaiono non conservative, da ultimo rispetto ai

documenti più recenti dell'US EPA, sia per quanto concerne lo standard di qualità per il PFOA sia per quanto concerne la co-presenza nella medesima matrice di PFOA e di PFOS.

L'introduzione, in parziale modifica del parere ISS, di valori per alcuni specifici PFAS diversi dai due sopra richiamati non appare motivata sia per la scelta dei parametri (non viene considerato in particolare il PFBA (sostituto del PFOA) e per l'assenza di valori che riguardino l'insieme degli altri PFAS determinando anche incertezza normativa tra i precedenti pareri ISS, utilizzati per atti a livello regionale, e il d.m. stesso.

I valori indicati nel d.m. 6.07.2016, inoltre, per i PFAS diversi dai due congeneri principali, non appaiono basati su una valutazione approfondita di tutte le caratteristiche chimiche/ambientali utili per determinarne, in particolare, la ecotossicità, la persistenza e la bioaccumulabilità rispetto a PFOA/PFOS.

Ciò è dovuto anche a un livello conoscitivo di queste sostanze (i PFAS diversi da PFOA e PFOS) che risulta particolarmente inadeguato anche a livello di Agenzia Europea della Chimica (ECHA) e all'attuazione degli obblighi di registrazione dovuti per il regolamento REACH.

L'incertezza conoscitiva deve determinare un approccio conservativo e non il contrario proprio per i principi che hanno determinato la regolamentazione europea attuata con il REACH.

Si ritiene pertanto che i valori individuati non garantiscono l'obbligo di attuazione di interventi rigorosi, dai processi produttivi al controllo e intervento sulle matrici ambientali – nel caso specifico le acque sotterranee – in grado di attuare una bonifica dell'ambiente (azzeramento delle concentrazioni e dell'esposizione) in tempi coerenti con la tossicità dei PFAS.

Distinti saluti

Marco Caldiroli

Tecnico della Prevenzione dell'ambiente e nei luoghi di lavoro
Via Quintino Sella 115 -21052 Busto Arsizio (VA)
marcocaldirol@pec.it