

PFOA → PFAS → C6O4: DALLA PADELLA ALLA PADELLA

In questo periodo è in atto la procedura di “*modifica sostanziale*” della AIA di parte degli impianti della società Solvay Specialty Polymers Italy di Spinetta Marengo, l’obiettivo è la “**estensione della produzione ed uso di cC₆O₄**” quale sostituto (dal 2013) del PFOA (acido perfluorooctanoico), sostanza oramai “*fuorilegge*”.

La richiesta è partita dalla Solvay (che considerava in partenza la modifica come non sostanziale visto che il cC₆O₄ è in utilizzo presso gli impianti dal 2013¹ e la richiesta riguardava “solo” la sua “estensione” e non introduzione ex novo nei cicli produttivi) ma questa è stata presentata in “vigenza” di una grave compromissione ambientale, in particolare delle falde sotterranee, per le quali la società è stata condannata con sentenza definitiva a dicembre 2019. Ci si sarebbe aspettato, da parte degli enti preposti (Comune, Provincia, Regione) la attivazione autonoma di una revisione della AIA vigente, rilasciata nel 2010 e improvvidamente, come tante altre AIA in Italia, allungata nella durata fino al 2022. Questo per una elementare esigenza di “*rivisitazione*” complessiva delle produzioni a partire dai problemi di rilascio nelle matrici ambientali (suolo, sottosuolo, falde, scarichi, emissioni) evidenziati nella sentenza stessa e riferiti non solo al “*passato*” delle precedenti gestioni ma anche a quella attuale. Non dimentichiamoci inoltre che siamo già in presenza “*normale*” di sostanze particolarmente problematiche come il cloroformio (cancerogeno 2B per lo IARC) e il tetrafluoroetilene (cancerogeno 2 A per la IARC) per non dire delle altre sostanze che inseriscono gli impianti tra quelli soggetti alla normativa sugli incidenti rilevanti (direttive “Seveso”).

Paradossalmente la procedura di modifica ha fatto emergere la presenza di ulteriori contaminazioni (appunto da cC₆O₄), sicuramente partite dall’inizio dell’utilizzo di questa sostanza per la produzione dei polimeri fluorurati determinati dai mancati interventi sia sugli impianti (rilasci diffusi da perdite in particolare nella movimentazione delle sostanze) che sulle caratteristiche ambientali (come il cosiddetto “*alto piezometrico*” ovvero la modifica delle caratteristiche della prima falda che, artificialmente, si è alzata avvicinandosi al livello del suolo e quindi con una maggiore sensibilità della matrice acque sotterranee e maggiore “*facilità*” di contaminazione).

Nelle osservazioni presentate da Medicina Democratica abbiamo segnalato le ampie omissioni nella documentazione disponibile al pubblico per le osservazioni : in un passo così sintetizzavamo “*A nostro avviso, nel caso di specie, tale decisione invece non appare corretta in quanto il contenuto (le omissioni) della relazione vanno ben oltre le possibili ragioni di riservatezza e le informazioni ambientali messe a disposizione sono del tutto insufficienti e negano il diritto all’informazione dei*

¹ Seguendo le indicazioni del proponente, la produzione del “sostituto” avviene dal 2013 ma la AIA vigente è del 24.06.2010, in questa si dà atto della scelta del gestore di procedere alla sostituzione del PFOA entro il 2013 mentre è pacifico l’utilizzo di un altro “sostituto” (ADV7800) dal 2011 (data di registrazione al REACH) cui si è affiancato il cC₆O₄ perlomeno dal 2013. Si tratta di un periodo successivo alla AIA ancora vigente senza però che risulti (perlomeno al “*pubblico*”) alcuna successiva procedura di modifica autorizzativa proprio per “*inserire*” queste nuove sostanze nei processi degli stabilimenti di Spinetta Marengo. Ma forse anche questo è un “*segreto industriale*” gelosamente custodito dall’azienda come da Provincia, Regione, Arpa e Comune.

cittadini interessati alla procedura ed in particolare quelli esposti agli impatti ambientali degli impianti e delle modifiche proposte.”

Inoltre segnalavamo quanto segue : “Nella relazione si arriva a omettere anche informazioni di base sull’intermedio cC_6O_4 , sulla sua pericolosità e sui suoi effetti ambientali qualora rilasciato nelle diverse matrici.

Questo aspetto conferma l’inadeguatezza delle informazioni “non riservate” concesse al pubblico e la immotivata accettazione di quella che non è riservatezza ma palese censura sul diritto all’informazione ambientale sancito da numerose norme internazionali e nazionali.

Fermo quanto sopra, pur sinteticamente, occorre ricordare che il cC_6O_4 è una miscela costituita principalmente da difluoro di ammonio 2,2,4,5-tetrafluoro-5-(trifluorometossi)-1,3-dirossolan-4-il)ossi) difluoro acetato (CAS 1190931-27-1). Si tratta di una sostanza pericolosa, corrosiva per la pelle e fortemente irritante per gli occhi, può determinare danni agli organi interni in caso di esposizione prolungata. Non possiede classificazione armonizzata europea pertanto le sue proprietà sono conosciute (qualunque sia il livello di approfondimento) dall’unico registrante attuale, Solvay.

Infatti, per quanto riguarda le emissioni, lo stesso proponente evidenzia l’assenza di limiti normativi. Questo aspetto dovrebbe rendere particolarmente attenta l’autorità procedente in quanto questo aspetto non corrisponde a un assente o ridotto impatto ambientale ma esclusivamente a una mancanza di conoscenza che non può avvenire, nel rispetto delle normative europee, grazie ad una esposizione dell’ambiente e della popolazione ma deve essere oggetto di preventivo studio e valutazione le cui metodologie e i cui risultati vanno messi a disposizione degli esposti.

Preoccupante sotto questo profilo che mancano, nel dossier di registrazione Echa, studi in merito alle possibili proprietà di disturbatori endocrini. Sotto il profilo normativo (regolamento REACH) si tratta di un intermedio isolato mentre le ignote materie prime di partenza costituiscono sicuramente anche intermedi isolati trasportati. In entrambi i casi si applica pienamente il regolamento REACH (non ancora in vigore al momento del rilascio della AIA del 2010) **e quindi, riteniamo, l’obbligo di garantire le “condizioni strettamente controllate” che appaiono sconosciute al proponente anche se da applicare da tempo agli impianti esistenti per diversi intermedi non isolati in uso.”** (Successivamente il proponente ha dichiarato che, per le modalità produttive, il C_6O_4 è a tutti gli effetti una sostanza e non un intermedio ed è stato assoggettato alla registrazione “full” presso l’Agenzia Chimica per l’Ambiente ECHA. Questa diverso “posto” normativo non cambia di una virgola la necessità di attuare in modo rigoroso i principi alla base del regolamento REACH la cui finalità è quella della riduzione degli impatti e la revisione/chiarirezza sugli usi delle sostanze e le loro modalità, aspetto che è a monte di ogni modifica di sostanze o incrementi quantitativi nell’uso.

Eravamo a novembre 2019, nel frattempo la procedura autorizzativa è andata avanti, vi sono state delle richieste integrative (da parte di Arpa) e le relative risposte del proponente (16.03.2020) sempre non disponibili al pubblico, ed è stata svolta una conferenza dei servizi il 23.06.2020 il cui esito è stata una sospensione della decisione in attesa che agli enti venissero fornite maggiori conoscenze e “garanzie” in merito alle perdite della sostanza (in uso dal 2013) dai sistemi di movimentazione, che hanno determinato la contaminazione della falda acquifera, come pure approfondire il tema del rilascio della sostanza nelle acque superficiali con gli scarichi idrici.

Un altro dei punti centrali della discussione è il seguente : se il **cC₆O₄** sia un **idoneo sostituto del PFOA**. Abbiamo dedicato un recente numero della rivista (240-241) al tema dei composti fluorurati, dal minerale fino ai rivestimenti delle padelle, passando dagli impianti di Spinetta Marengo e da quelli della Miteni di Trissino. Tra i contributi ve ne è uno dedicato alle “*alternative*” al PFOA ed in particolare al documento dell’Istituto Mario Negri (aprile 2019) che ha fatto il punto delle conoscenze in materia, citando il cC₆O₄ tra i sostituti del PFOA proposti dalle aziende (qui da Solvay).

Si rimanda qui alla visione ben diversa di molti scienziati e ambientalisti (Appello di Madrid del 1.05.2015) ove si richiede di passare a sostituti del PFOA, del PFOS e degli altri PFASs che siano non fluorurati, non ritenendo sufficienti (e convincenti) i dati relativi ai sostituti fluorurati a “*catena corta*” (come il cC₆O₄) rispetto agli “*originali*” a catena lunga (PFOA/PFOS). (Questo appello è stato tradotto e riportato integralmente sul numero 240-241 della nostra rivista).

Il proponente, per quanto emergerebbe dalla documentazione disponibile dichiara che il cC₆O₄ è meno pericoloso del PFOA a partire dal (presunto) diverso comportamento dei PFAS “*a catena corta*”.

Va precisato a questo proposito che, chimicamente, il cC₆O₄ è esattamente sul “*crinale*” tra i PFAS a catena lunga (con più di 6 atomi di carbonio fluorurati) e quelli a catena corta (con meno di 6 atomi di carbonio fluorurati) mentre non è certo “*corto*” in termini di fluorurazione (la molecola del C₆O₄ possiede 9 atomi di fluoro contro i 15 del PFOA).

La distinzione tra “*corto*” e “*lungo*” è principalmente di tipo chimico e non costituisce, di per sé, uno spartiacque tra “*buono*” e “*cattivo*”, “*non pericoloso*” e “*pericoloso*”, pur tenendo conto di alcune differenti caratteristiche chimico-fisiche tra i due gruppi.

Nello studio del Mario Negri, citato, nel confronto tra “*corti*” e “*lungi*” si afferma infatti: “*I PFAS a catena corta sono sempre più utilizzati come alternative ai PFAS a catena lunga (Lassen et al., 2015; ECHA, 2015). Tuttavia, alcuni autori (Bendel et al., 2018; Wang et al., 2017) hanno riportato che i PFAS a catena corta hanno proprietà di altissima preoccupazione secondo all'articolo 57, lettera f), del regolamento REACH. Sulla base di studi in vivo analizzati in Lassen et al. (2015) risulta che i PFAS a catena corta fino ad ora studiati sono quasi completamente assorbiti per via orale e/o per inalazione, mentre l'assorbimento cutaneo può essere trascurabile. Sia gli acidi perfluoroalchilici a catena corta che quelli a catena lunga (PFAA) sono considerati metabolicamente inerti. Infatti, i forti legami C-F escludono qualsiasi normale processo di degradazione nell'organismo (Lassen et al., 2015; Scher et al., 2017).*” In altri termini “***I PFAS a catena corta hanno proprietà diverse e devono essere valutati individualmente***”, ciò non è semplice anche utilizzando sistemi predittivi tossicologici disponibili e normalmente utilizzati nello studio di nuove sostanze. Viceversa quello che comunque emerge è che “*Per quanto concerne le proprietà chimico-fisiche dei PFAS a catena corta (n. atomi di carbonio fluorurati < 6), la maggior parte di questi presentano un'elevata solubilità in acqua (S_w) e bassi valori di pK_a, ragioni per le quali l'ambiente acquatico è considerato un importante percorso di trasporto per i PFAS a catena corta (Lassen et al., 2015).*

Così pure Arpa Piemonte che afferma nel suo parere che “*-per il principio di precauzione il cC₆O₄ è comunque da trattare come un PFAS seppur a catena corta ovvero minore numero di atomi di C=< 6*”: **un PFAS è sempre un PFAS, una padella è sempre una padella.**

Come detto non abbiamo le integrazioni inviate ad Arpa e agli altri enti ma possiamo farci una idea più dettagliata delle tesi dell'azienda da quanto dichiarato dai rappresentanti dell'impresa in sede di audizione presso la “Commissione parlamentare di inchiesta sulle attività illecite connesse al ciclo dei rifiuti e su illeciti ambientali ad esse correlati” il 27.01.2020.

Esattamente, per gli aspetti di maggior interesse sul tema di cui si discorre:

- “Dal 2013 l'impianto di Spinetta Marengo non utilizza più PFOA. Ovviamente negli anni precedenti è stato sviluppato il sostituto, il ciclo cC6O4. (...) dal 2013 il ciclo cC6O4 è entrato nel normale ciclo produttivo del sito di Spinetta Marengo, seguendo tutto l'iter normale che si segue quando si introduce una nuova molecola: la registrazione presso l'Ente europeo delle sostanze chimiche (ECA) sulla base del regolamento europeo REACH, quindi questo già negli anni 2012 e 2013 è stato presentato come società registrante (la Solvay era la società registrante, perché era la società che produceva il ciclico e lo consumava) il dossier al REACH corredato di tutti gli studi tossicologici necessari”.
- “Riportiamo tre parametri fondamentali che chiariscono questa differenza che noi riteniamo essere sostanziale rispetto al PFOA. **Il primo è il NOEL**²: l'assunzione di una certa sostanza chimica che è ammessa, con la quale non si osserva nessun effetto avverso sull'organismo considerato. Come vedete il valore ammesso per cui non si osserva nessun affetto, è un test codificato con dei protocolli standard, il quantitativo per il cC6O4 è un milligrammo, invece per il PFOA è molto meno, vuol dire che basta molto poco PFOA per vedere iniziare a vedere degli effetti avversi, ce ne vuole decisamente di più, la differenza tra 1 e 0,06 milligrammi/chilo al giorno per non avere ancora degli effetti.” (1)
- “**Ma ancora più importante è il tempo di emivita**, ovviamente su cavie, in ore, che rappresenta il tempo necessario per dimezzare la concentrazione nel sangue degli animali esposti a questa sostanza. Vedete, c'è un'enorme differenza tra il cC6O4 e il PFOA sulle cavie analizzate: quattro ore per ridurre della metà la concentrazione nel sangue, invece ci vogliono tra le centoquaranta e le duecento ore per i PFOA. Questa è un'evidenza significativa della **minore biopersistenza** del cC6O4 all'interno dell'organismo” (2).
- “Legato agli altri due parametri è **il limite ammesso occupazionale per i lavoratori** potenzialmente esposti: c'è una differenza di sette volte tra il PFOA e il ciclico. Ovvero nella vita lavorativa di un dipendente sono ammesse concentrazioni fino a sette volte più alte nel caso del cC6O4. Questo limite è largamente rispettato nel nostro sito. Anzi siamo a valori decisamente molto più bassi rispetto al valore indicato.” (...) (3).
- “prima di poter introdurre e utilizzare questa molecola nel sito ha commissionato ventotto studi di tossicità a laboratori e ad enti accreditati esterni, seguendo il protocollo REACH, nel periodo dal 2008 al 2014”;
- “Per quanto riguarda l'ambiente, proprio in occasione della presentazione di questa modifica AIA abbiamo aggiornato le simulazioni per quanto riguarda l'impatto sul comparto aria e l'impatto sul comparto acqua. Per quanto riguarda l'aria abbiamo riaggiornato il modello di ricaduta, che era già in possesso anche degli enti, e l'abbiamo incrociato con le analisi di rischio sanitario. Questi hanno mostrato degli scenari di rischio largamente accettabili. Questa è una metodologia per cui ci siamo avvalsi di un consulente esterno accreditato, e segue le linee guida dell'ECHA. Quindi non è una metodologia scelta da Solvay, è una metodologia prestabilita.” (4)

² **NOAEL** No Observed Adverse Effect Level : Concentrazione di una sostanza al di sotto della quale non sono stati osservati effetti negativi per la salute.

- “Lo stesso dicasi per il comparto acqua. Abbiamo fatto due valutazioni, una ecotossicologica, quindi siamo andati a vedere se c'erano gli estremi per creare danni all'ambiente acquatico, e una sanitaria legata eventualmente all'utilizzo come acqua potabile. Ci siamo ovviamente posti nelle condizioni – come si dice in gergo – «worst case» (nelle condizioni peggiori), anche spesso non reali, ma anche in questo caso il rischio è risultato accettabile. **C'è un parametro (RCR)³ che deve essere minore di 1** per poter giudicare il rischio accettabile, noi eravamo largamente al di sotto dell'unità.” (5).

Queste sono le affermazioni della Solvay Speciality Polymers Italia Spa di Bollate – Milano – quale società registrante e subentrante nella AIA degli impianti di Spinetta Marengo (ex Solvay Solexis Spa), assieme a Miteni Spa – del C6O4.

Proviamo a chiarirci le idee in modo ordinato confrontando le principali caratteristiche chimico-fisiche e tossicologiche – per quanto conosciute – del PFOA e del suo sostituto C6O4.

Parametro di confronto	PFOA (CAS 335-67-1)	C604 (CAS 110931-27-1)
Formula di struttura	C ₈ HF ₁₅ O ₂	C ₆ H ₄ F ₉ NO ₆
Stato fisico	Solido a 20 °C	Solido a 20 °C
Peso molecolare	414	340
Classificazione (frasi di pericolo)	Classificazione armonizzata H302 acute tox 4 H318 eye dam. 1 H351 carc. 2 H372 STOT RE 1 Causes damage to organs (liver) through prolonged or repeated exposure) H360D rep. 1B May damage the unborn child	Classificazione non armonizzata H302 acute tox 4 H318 eye dam. 1 H373 STOT RE 2 May damage to organs H315 skin irrit. 2
Pittogrammi (GHS)	GHS05  GHS07  GHS08 	GHS05  GHS07  GHS08 
pH	2,6	4,6

³ RCR rapporto di caratterizzazione del rischio : esposizione/valore limite d'esposizione (esposizione/DNEL o PNEC ovvero valore dell'esposizione stimata nell'ambito dell'uso della sostanza senza effetti negativi attesi per la salute)



Punto di fusione	53 °C	64,6 °C
Punto di ebollizione	189 °C	n.d.
Densità relativa	1,709 g/ml a 20 °C	1,909 g/ml a 20 °C
Pressione di vapore	2,3 Pa a 20 °C	0,011 Pa 20-50 °C
Log Pow (Log Kow) (*)	2,69 a 25 °C e pH 7	- 0,38 a 22°C
Solubilità in acqua	9,5 g/l a 22 °C	667 g/l 21,7 °C
Costante di dissociazione	2,5 pKA	Non indicata
Pericolo acqua dolce	15,5 microg/l	100 microg/l
Pericolo organismi terrestri	100 mg/kg suolo (vermi)	46 microg/kg suolo
LC50 pesce d'acqua dolce	Ligumia recta 149,6 mg/l Zebra Danio 430 mg/l	100 mg/l (non specificato specie)
LC50 invertebrati acqua dolce	Non definito	100 mg/l
DNEL	Non definito	Lavoratori 35 microg/mc Popolazione 9 microg/mc
Effetti sistemici di lunga durata - DNEL	Non definito	10 microg/kg/giorno (lavoratori)
Tossicità acuta orale – LD50	ratto 189 mg/kg Intraperitoneale 250 – 1800 mg/kg	300 – 2.000 mg/kg
Tossicità acuta pelle – LD50	> 2.000 mg/kg	2.000 mg/kg
NOAEL	0,06 mg/kg/giorno (EFSA) 5 mg/kg/giorno (EPA)	1 -3 mg/kg/giorno
LOAEL	25 – 30 mg/kg/giorno (EPA)	3 -10 mg/kg/giorno
Tossicità per la riproduzione	Repr. 1B (sospetto – dati insufficienti, studi sui ratti con evidenze oltre 5 mg/kg) – sostanza CMR	No effetti a 80 mg/kg nel ratto
Mutagenicità	Considerato non mutageno	Considerato non mutageno
Cancerogenicità	Cancerogeno di categoria 2 (sospetto – dati insufficienti per l'uomo) IARC 2B (2017)	Non classificato : dati mancanti (data lacking)
PBT (sostanza Persistente Bioaccumulabile Tossica)	Sostanza PBT riconosciuta da ECHA (proposta 14.06.2013)	Non PBT secondo il registrante
Persistenza	Si – DT ₅₀ = 349 giorni (> 92 giorni)	Si . stimata in 1 anno
Bioaccumulabilità	Sì per i meccanismi di bioaccumulazione tramite la dieta, verificato da studi su animali e uomo BCF (**) 1,8-8,0 (questo parametro viene considerato inappropriato per il PFOA in quanto si accumula nelle proteine e non nei lipidi)	No BCF < 2,8 (1 studio) (**) Lo studio ECHA indica come inappropriato questo parametro per valutare la bioaccumulazione Viene comunque indicata come non biodegradabile in acqua (< 5 %)

Semivita nel sangue umano	2 – 4 anni	Assenza di studi
Tossicità	Si - in quanto classificata STOT RE1 H372	Si - in quanto classificata STOT RE1 H372 (nota)
Semivita nel sangue umano	2 – 4 anni	Assenza di studi
Biodegradazione in acqua	5-7 % in 28 giorni	Non biodegradabile (< 5 %)
Semivita in atmosfera	31 - 130 gg (reagisce e si degrada per fotodegradazione)	Assenza di studi. Lo si indica come non presente in atmosfera per il suo valore di pressione di vapore (v. sopra)
Fotodegradazione in acqua (decomposizione del 50 %)	24 ore	Assenza di studi
Disturbatore endocrino	Sì	Assenza di studi
Limiti di esposizione professionale (TLV)	TLV non stabilito	3 mg/mc (ACGIH) come polveri non specificate 1,5 mg/mc (UE – acido fluoridrico) 2,5 mg/mc (UE – difluoruro di carbonio)

Fonti :

C6O4 “Brief profile. Last updated 25.06.2020” dal sito dell’Agenzia Europea per la Chimica (ECHA):
<https://echa.europa.eu/it/home>

PFOA : dati da <https://echa.europa.eu/it/home>, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> ;
<https://comptox.epa.gov/dashboard/dsstoxdb/results?search=DTXSID8031865#properties>; nonché rapporto. “ Substance Name: Pentadecafluorooctanoic Acid (PFOA) EC Number: 206-397-9; CAS Number: 335-67-1 MEMBER STATE COMMITTEE SUPPORT DOCUMENT FOR IDENTIFICATION OF PENTADEC AFLUOROOCTANOIC ACID (PFOA) AS A SUBSTANCE OF VERY HIGH CONCERN BECAUSE OF ITS CMR1 AND PBT2 PROPERTIES Adopted on 14 June 2013”

Note alla tabella

(*) 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 (bioaccumulabili).

(**) BCF : Fattore di bioconcentrazione. Maggiore è il valore più la sostanza viene considerata bioaccumulabile, nel caso dei PFAS, per le caratteristiche di estrema solubilità e contestuale persistenza, questo parametro non viene considerato come idoneo a rappresentare questa proprietà e quindi ad essere utilizzato come termine di confronto tra i diversi PFAS.

NOAEL No Observed Adverse Effect Level : Concentrazione di una sostanza al di sotto della quale non sono stati osservati effetti negativi per la salute.

LOAEL : Low Observed Adverse Effect Level, Concentrazione più bassa in cui si registrano effetti negativi per la salute

DNEL : Derived No Effect Level , concentrazione considerate senza effetti e basata sul NOAEL (cui viene aggiunto un fattore di sicurezza che può variare da 10 a più a seconda della sostanza)

LC50/EC50 : concentrazione di esposizione alla quale vi è la mortalità della metà degli organismi utilizzati per le prove. Si tratta di una misura di tossicità sull’animale che viene utilizzata per la classificazione della pericolosità di una sostanza per l’uomo.

Riassumendo e tenendo conto delle affermazioni “spese” dall’azienda in audizione parlamentare e (presumibilmente) anche nei confronti degli enti chiamati a esprimere pareri nella conferenza dei servizi per la modifica di AIA degli impianti possiamo presentare alcune considerazioni.

- 1) Solvay : *“NOEL: l’assunzione di una certa sostanza chimica che è ammessa, con la quale non si osserva nessun effetto avverso sull’organismo considerato.”... “basta molto poco PFOA per vedere iniziare a vedere degli effetti avversi, ce ne vuole decisamente di più, la differenza tra 1 e 0,06 milligrammi/chilo al giorno per non avere ancora degli effetti.”*

Considerazioni : è vero che dagli studi vi è la differenza indicata rispetto al valore NOAEL ma questo parametro NON è decisivo per la classificazione di pericolosità acuta per la salute e, conseguentemente, per l’applicazione delle normative tecniche di tutela ambientale. PFOA e cC₆O₄, per quanto riguarda la classificazione di pericolosità acuta sono praticamente identici:: sostanze con tossicità acuta di livello 4, che provocano danni gravi agli occhi di livello 1.

Per quanto concerne il pericolo per la salute a lungo termine le due sostanze hanno una differenza del livello di evidenza di pericolo sulla capacità provocare danni agli organi (STOT RE1 per PFOA e STOT RE2 per C₆O₄) ma comunque hanno caratteristiche simili.

Per quanto concerne la cancerogenicità e la tossicità per la riproduzione (teratogenicità) il PFOA è un sospetto cancerogeno (per la UE, per lo IARC è un “possibile” cancerogeno) e un tossico per la riproduzione. Per il cC₆O₄ gli studi sono limitati e non possono escludere tali proprietà: quelli presentati da Solvay indicano l’assenza di effetti pur rilevando, a dosi pari a 80 mg/kg/giorno (alte dosi) sulle cavie (ben 5 maschi e 5 femmine ! quindi sicuramente uno studio ridotto), una riduzione del peso medio, danni al fegato e al timo. Le conclusioni sono letteralmente le seguenti *“reproductive effects observed: not specified”* (che non significa “assenza”). **Non vi sono studi relativi alla mutagenicità e cancerogenicità, pertanto questi aspetti non sono semplicemente, ad oggi, presi in considerazione (contiamo che ECHA, magari sollecitata da uno Stato membro come l’Italia, richieda almeno approfondimenti in proposito).**

- 2) Solvay : differenza del tempo di emivita nelle cavie tra le due sostanze : *“Questa è un’evidenza significativa della **minore biopersistenza** del cC₆O₄ all’interno dell’organismo Il tempo di emivita nelle cavie è maggiore per il cC₆O₄ (4 ore) rispetto al PFOA (200 ore) quindi il C₆O₄ è meno bioaccumulabile. “*

Considerazioni : per le proprietà PBT (sostanza persistente, bioaccumulabile e tossica) è pacifico che – in base agli studi svolti per ECHA – che il PFOA sia tale (dal 2013 perlomeno, vedi fonti della tabella) infatti la sostanza è stata inserita nella candidate list e quindi è soggetta alla procedura di autorizzazione (e quindi di restrizione d’uso).

Il cC₆O₄, secondo gli studi presentati dal registrante (cioè Solvay) è “solo” PT (persistente e tossico) e non bioaccumulabile. Contrariamente a quanto affermato da Solvay il cC₆O₄ è, appunto, **persistente** come risulta dagli studi presentati per la registrazione REACH (il “bio” aggiunto al

termine è uno degli aspetti ma non l'unico da considerare ai fini della classificazione UE di sostanza persistente nelle diverse matrici, ambientali e/o biologiche).⁴

L'esclusione di proprietà di bioaccumulabilità da parte di Solvay nella registrazione REACH della sostanza è basata su un unico studio che ha identificato il fattore BCF come inferiore a 2,8 (rispetto al PFOA che arriva ad 8). Non solo le differenze non sono certo "abissali" ma questo parametro non è considerato sufficiente, date le proprietà chimico-fisiche del gruppo di sostanze PFAS, per identificare la presenza o l'assenza di proprietà di bioaccumulazione. **La questione è pertanto ancora aperta e non ci sorprenderemmo se, nell'arco di qualche anno, qualche approfondimento faccia emergere che il cC₆O₄ sia da considerare come sostanza PBT con tutte le conseguente di "attenzione", di restrizione e limiti d'uso che ne conseguono per effetto del regolamento REACH europeo.** Appare evidente che quanto indicato nella fase di registrazione ha la funzione di *prendere tempo* per ottenere immediatamente l'autorizzazione per poi prepararsi a un eventuale lungo contenzioso con l'Agenzia Chimica Europea (ECHA) all'emergere di studi che

3) Solvay : *Il TLV (massima concentrazione ammissibile di esposizione dei lavoratori) per Solvay sarebbe maggiore per il C₆O₄ (meno pericoloso) rispetto al PFOA.*

Considerazioni : Non risulta fissato un TLV specifico per PFOA e tantomeno per il C₆O₄ né dall'ACGIH o altri organismi USA (ACGIH; NIOSH ecc) né dalla UE, nel dossier di registrazione Solvay ha infatti indicato i TLV legati ai composti del fluoro e/o alle polveri, quindi identici per le due sostanze.⁵

⁴ I criteri per definire una sostanza come PBT sono indicati nell'allegato XIII del regolamento REACH :

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.

⁵ Si rammenta che il CCNL Chimica ha, dagli anni '70, una parte dedicata ai TLV che, per quanto non riportato in provvedimenti nazionali/europei, si rifà ai limiti della associazione privata americana ACGIH (quindi senza un valore legale riconosciuto). "E) Prevenzione, igiene e sicurezza sul lavoro

Ferma restando l'applicazione delle norme di legge, non sono ammesse le lavorazioni nelle quali l'esposizione ai fattori di rischio chimici, fisici e biologici risulti superiore ai livelli previsti dalle norme nazionali, comunitarie ovvero, in mancanza, dalle tabelle dell'"American Conference of Governmental Industrial Hygienists" (TLV). Allo scopo, un apposito servizio tecnico istituito presso Federchimica fornisce i dati aggiornati in materia di limiti di esposizione ai fattori di rischio per l'assolvimento delle predette norme. Le imprese renderanno disponibile all'R.L.S.S.A. l'accesso

Dalle indicazioni ACGIH l'unica sostanza oggetto di TLV considerata è il perfluorooctanoato di ammonio che risulta avere un TWA (TLV media di esposizione su 8 ore di lavoro) pari a 0,01 mg/mc (valore che si avvicina ai 9 microg/mc indicato dalla Solvay come DNEL per la popolazione generale– v. tabella).

- 4) Solvay : sono stati svolti studi sulla ricaduta (emissioni) aggiornando il modello diffusionale elaborato a seguito di prescrizione della AIA del 2010. I risultati hanno *“mostrato degli scenari di rischio largamente accettabili”*.

Considerazioni : è impossibile fare considerazioni su questo aspetto perché lo studio di modellizzazione (attuale come quello precedente) non sono stati resi disponibili nell'ambito della procedura di modifica dell'AIA e, in precedenza, sono stati esplicitamente negati a fronte di una richiesta di ottenere la *“modellizzazione”*, il motivo è il solito, *“segreto industriale”*. **Solvay chiede alle popolazioni esposte un “atto di fede” nei suoi confronti e, nello stesso, tempo pontifica sulla sua “trasparenza” nei confronti dei cittadini. Se da una impresa che si sente “osservata” è plausibile che si “chiuda a riccio” ciò non è accettabile da parte degli enti pubblici che non pretendendo di pubblicizzare informazioni del genere, tengono bordone alla Solvay e non garantiscono in modo completo e adeguato i diritti all'informazione ambientale e alla pubblicità delle procedure di AIA.**

- 5) Solvay : *l'RCR (rapporto tra valore di esposizione e valori limiti come quelli di effetto avverso atteso come DNEL o PNEC) quale indice di rischio per l'ambiente acquatico e sanitario è al di sotto di 1. Quindi il rischio è accettabile.*

Considerazioni Il RCR (v. nota 3) è un parametro che il registrante deve indicare nella compilazione della CSR (ovvero della “relazione sulla sicurezza chimica”, documento non disponibile). Il manuale ECHA a tale proposito ricorda che deve essere necessariamente al di sotto di 1 in quanto è un parametro **che indica che ogni uso previsto è definibile come “controllato”**. *“Se RCR >1: rivedere/ripetere la valutazione fino a che il rischio sia controllato. Se RCR <1: concludere la valutazione.”*⁶ La funzione di tale parametro riguarda gli *“utilizzatori a valle”* ovvero i soggetti che, per motivi professionali, devono utilizzare la sostanza. Parlare di RCR per quanto riguarda l'esposizione generale della popolazione al C_6O_4 tramite l'acqua potabile è improprio rispetto agli obblighi di registrazione della sostanza. **Questa considerazione dell'azienda è quindi del tutto superflua e ininfluenza nella valutazione della pericolosità della sostanza per chi non è “utilizzatore” (la popolazione esposta).**

A questi aspetti connessi con la procedura di AIA presso gli impianti di Spinetta Marengo di Solvay recentemente si è aggiunta una proposta contenuta nella bozza di *“collegato ambientale 2020”* (il pout pourrì legislativo che accompagna ogni anno la legge di bilancio) relativa alla regolamentazione degli scarichi di PFAS (normativa non esistente in passato e lasciata alla valutazione delle autorità locali in fase di rilascio delle autorizzazioni).

diretto a tale servizio o, sulla base dei dati forniti da tale servizio, forniranno all'R.L.S.S.A. i valori-limite di soglia e i riferimenti esplicativi necessari in merito ai fattori di rischio chimici, fisici e biologici connessi con le lavorazioni presenti nei siti.” (...)

⁶ V- ECHA *“Come preparare una relazione sulla sicurezza chimica dell'utilizzatore a valle. Guida pratica 17”*.

In particolare viene introdotta nel testo unico sull'ambiente (dlgs 152/2006) una tabella dedicata ai PFAS con i relativi limiti per gli scarichi.

Quello che si vuole qui evidenziare, ad oggi, sono i seguenti aspetti :

- A. Il limite allo scarico proposto per il cC_6O_4 parte da 7 microg/l (primi 24 mesi dalla norma) a 0,5 microg/l mentre per il PFOA è stabilito un limite (“*da subito*”) di 0,5 microg/l. Nella individuazione di limiti di tipo ambientale del genere si dovrebbe tener conto del comportamento tossicologico della sostanza rispetto alla matrice ambientale considerata (nel caso specifico lo scarico in acque superficiali e quindi agli effetti sui sistemi idrogeologici che includono anche le fonti di acqua potabile). Se confrontiamo i valori sempre di PFOA e cC_6O_4 possiamo vedere che sono messi sullo stesso piano. **Il limite è identico anche se nel caso del cC_6O_4 viene differito di 48 mesi dalla norma. In altri termini (sempre facendo la tara al differimento temporale) le due sostanze sono messe sullo stesso piano).**
- B. Finora gli unici limiti per gli scarichi fissati che interessavano queste sostanze erano contenute nella AIA (2014) della società Miteni Spa di Trissino (VI) ove erano stati fissati i seguenti limiti: 0,03 microg/l per il PFOS, 0,5 microg/l per il PFOA, 0,5 microg/l per gli altri PFAS (la Miteni non ha mai utilizzato il cC_6O_4 anche se risulta essere uno dei due registranti REACH, assieme appunto a Solvay). I primi due limiti vengono riproposti nel collegato ambientale mentre per gli altri PFAS a catena lunga vengono definiti singoli limiti pari a 0,5 microg/l. **L'introduzione di limiti per i singoli PFAS a catena lunga indicati nella tabella continua un atteggiamento non condivisibile rispetto alle impostazioni degli anni scorsi. Passare da un limite “collettivo” a uno per singola sostanza significa, nella pratica, incrementare il limite.** Una analoga scelta è stata operata relativamente ai limiti per l'acqua potabile prima nelle linee guida dell'ISS del 2013 e poi nel DM 6.07.2016. Medicina Democratica ha presentato un ricorso contro quest'ultimo decreto ministeriale senza aver avuto responso ad oggi. La Regione Veneto (DGR 1590/2017) aveva rivisto i limiti nelle acque potabili, per il gruppo dei PFAS a catena lunga con un limite complessivo di 0,3 microg/l.
- C. Fermo quanto sopra appare inusuale che dei limiti negli scarichi idrici (PFOS e PFOA) **siano identici a quelli per le acque potabili** : o quelli per gli scarichi idrici sono da considerarsi, per le sostanze citate, particolarmente restrittivi o quelli per le acque potabili non lo sono a sufficienza. Va anche segnalato che la tabella proposta con il collegato ambientale non distingue i limiti tra scarichi immessi in fognatura (e quindi da sottoporre a depurazione) e quelli diretti in acque superficiali come se non ci si aspetti alcuna efficacia dai trattamenti di depurazione.
- D. Da ultimo non bisogna dimenticare il *particolare* relativo alle modalità di analisi che, nel caso del cC_6O_4 non sono allo stato validati e sono stati messi a punto (e conosciuti) solo da Solvay.

In conclusione : l'introduzione (estensione) dell'utilizzo del cC_6O_4 quale sostituto del PFOA nella produzione di polimeri fluorurati viene motivata richiamando il principio di base delle norme di sicurezza sul lavoro e ambientali ovvero la sostituzione con agenti non pericolosi o meno pericolosi rispetto a sostanze problematiche. In particolare Solvay dichiara che il cC_6O_4 sia meno pericoloso del PFOA e quindi accettabile come suo sostituto.

Il confronto presentato in queste note delle principali caratteristiche chimico-fisiche e tossicologiche contesta le dichiarazioni aziendali attraverso una puntuale lettura dei dati presentati dalla stessa Solvay nell'ambito della registrazione della nuova sostanza.

In termini di tossicità acuta le sostanze sono identiche (sostanzialmente identica classificazione).

Per la tossicità a lungo termine (CMR)⁷ semplicemente non sono presentati studi idonei.

Per gli effetti ambientali il cC_6O_4 risulta essere una sostanza persistente e tossica, per quanto concerne la sua bioaccumulabilità il parametro utilizzato per escluderla non è idonea e comunque non vi è un adeguato approfondimento.

I limiti proposti con il collegato ambientale (riguardanti solo gli scarichi idrici e non quelli per le acque potabili) da un lato propongono concentrazioni uguali tra PFOA e cC_6O_4 (ancorchè per questa seconda sostanza, differiti nel tempo) riconoscendo implicitamente una tossicità allo stesso livello tra PFOA e suo sostituto, nel contempo propongono un approccio per gli altri PFAS a catena lunga meno restrittivo rispetto a quello iniziale (2014). Se tale approccio verrà applicato anche per le acque potabili (o per gli standard di qualità di buono stato chimico per acque sotterranee) i risultati non saranno adeguatamente precauzionali, rischiano di non procedere alla necessità di rigorose ed efficaci restrizioni per questo gruppo di sostanze e i loro “sostituti”. **Su quest'ultimo punto di vista ribadiamo le nostre convinzioni, contenute anche nell' “Appello di Madrid” del 2015 verso la ricerca di sostituti non fluorurati dei PFAS.**

Torneremo di sicuro sulla vicenda specifica della modifica sostanziale della AIA di Spinetta Marengo, qui ci interessava approfondire il tema di un approccio corretto nel confronto tra le due sostanze in questione, per togliere dalla discussione ogni affermazione non fondata, impropria e fuorviante perché le popolazioni hanno il diritto di conoscere approfonditamente l'esposizione ad agenti pericolosi, questo diritto non può e non deve essere negato in nome di “segreti industriali” che includono non solo processi o brevetti specifici ma le conoscenze tossicologiche e ambientali . Non è altrettanto accettabile che questa negazione delle informazioni ambientali non sia contrastata dagli enti locali anzi appare condivisa (nessuno ha sollevato questo aspetto se non le associazioni ambientaliste tra cui Medicina Democratica).

A cura di Marco Caldiroli – Presidente di Medicina Democratica e Tecnico della Prevenzione dell'Ambiente e nei Luoghi di Lavoro

6 settembre 2020

⁷ CMR : sostanze Cancerogene, Mutagene o tossiche per la Riproduzione (teratogene).