

**BARBARA LAVEZZI**

**Merieux NutriSciences**

**Le attività' di analisi sui contaminanti emergenti:  
problemi e criticita'**

# INQUINANTI EMERGENTI

Secondo i dati dell'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS), l'inquinamento dell'acqua è l'aspetto ambientale più determinante per la salute umana, ancora prima dell'inquinamento atmosferico o dei cambiamenti climatici.

Nei paesi industrializzati il rischio maggiore è la contaminazione chimica, soprattutto per gli effetti a lungo termine.



Gli inquinanti di interesse emergente (contaminants of emerging concern) sono considerati uno dei problemi ambientali più rilevanti di questi anni.

Tra questi:

sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) • cianobatteri • micotossine • farmaci • ormoni •  
sostanze psicoattive • pesticidi • cosmetici • additivi industriali

# INQUINANTI EMERGENTI: PFAS

Tra gli inquinanti emergenti si annoverano anche sostanze di cui gli studi confermano la pericolosità, ma le quali **non sono specificamente regolamentate dalla legislazione** .

Nel caso dei **PFAS** per esempio, manca una armonizzazione regolatoria a livello europeo e in Italia il riferimento sono le linee guida dell'Istituto Superiore di Sanità.



# I PFAS SONO AMPIAMENTE UTILIZZATI NELL'INDUSTRIA

PFOS, PFOA e gli altri PFAS sono ampiamente utilizzati per applicazioni industriali e domestiche:

- coperture antimacchia e impermeabilizzanti per tessuti e tappeti
- pellicole resistenti all'olio per prodotti in carta adatti al contatto alimentare (carta da forno, packaging per fast-food, sacchetti per popcorn, ecc.)
- schiume antincendio, tensioattivi per miniere e pozzi petroliferi, cere per pavimenti e formulazioni insetticide



# PFAS DIFFUSI NELL'AMBIENTE

Ad oggi **l'ambiente acquatico** è il più contaminato da PFAS.  
Le fonti sono tutte antropiche:

- impianti municipali e industriali di trattamento delle acque reflue
- scarichi diretti
- percolati di discarica
- impianti di produzione di fluoropolimeri
- PFAS derivati dalla degradazione atmosferica di composti precursori
- rifiuti costituiti o contaminati da PFAS



# RISCHI LEGATI AI PFAS

I PFAS sono **composti chimici molto persistenti (si degradano molto lentamente)** che si **accumulano**

- nell'ambiente
- negli organismi viventi: studi tossicologici sono ancora in corso

Si sospetta siano **cancerogeni, immunotossici e interferenti endocrini**

- PFOS e PFOA hanno mostrato diversi effetti nocivi per la salute degli animali

I **PFAS nei polimeri** possono dare origine a **PFOS** e **PFOA**

- fondamentale lo studio più approfondito di questi composti

## DOVE VENGONO ANALIZZATI?



Una delle principali sfide nella gestione delle analisi è la **grande varietà** delle matrici in cui è possibile trovare PFAS:

- Acque
- Alimenti
- Packaging alimentari
- Rifiuti





# CONSAPEVOLEZZA CRESCENTE SUI PFAS

## AMBIENTE:

### Convenzione di Stoccolma (2009 e successivi emendamenti del 2011, 2013, 2019)

- PFOS è incluso tra gli Inquinanti Organici Persistenti (POPs), allegato B: utilizzo da limitare
- PFOA è incluso nell'allegato A, con alcune eccezioni

## PRODOTTI E ARTICOLI:

### Direttiva 2006/122/CE, immissione sul mercato e uso di sostanze e preparati pericolosi (PFOS)

- Le industrie che utilizzano PFOS dovrebbero avvalersi delle migliori tecnologie disponibili per ridurre le emissioni nell'ambiente
- In ogni caso, prodotti e articoli di consumo non devono contenerne più dello 0,1%

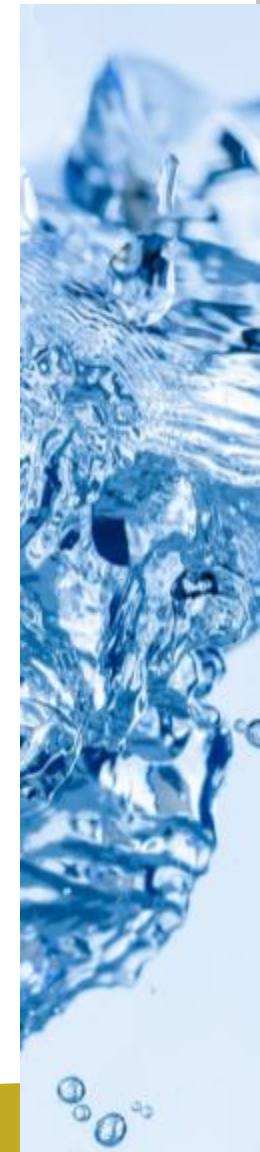
## REACH

- PFOA e il suo sale di ammonio sono identificati come SVHC "substances of very high concern"

## ACQUE:

### Direttiva 2013/39/UE – Sostanze prioritarie – acque

- PFOS è incluso nella lista delle sostanze prioritarie nel settore idrico
- In Italia, dopo la scoperta dell'inquinamento da PFAS nelle acque, il **DLgs. 172/2015 (approvato dall'Istituto Superiore di Sanità)** ha definito gli standard di qualità per PFOA, PFOS e altri PFAS nelle acque superficiali





# CONSAPEVOLEZZA CRESCENTE SUI PFAS

## ALIMENTI:

### Raccomandazione della Commissione 2010/161/CE del 17 Marzo 2010

- Gli Stati Membri devono monitorare i PFAS negli alimenti
- Metodi cromatografici con  $LoQ < 0,1 \mu\text{g}/\text{kg}$

### Rapporti Scientifici dell'EFSA (2008, 2011, 2012, 2018)

- Preoccupazione sul bioaccumulo di PFOS e PFOA e sugli effetti per la salute evidenziati dagli esperimenti sugli animali
- Questi composti possono migrare negli alimenti dal packaging
- Proposto una **Tolerable Weekly Intake** per PFOS e PFOA ed il risultato dello studio di esposizione è che una percentuale considerevole della popolazione supera questi limiti.

### Italia del Nord (dal 2013)

- Preoccupazione per l'inquinamento da PFAS dalle industrie di composti fluorurati
- Approvato un piano di monitoraggio sanitario per le persone esposte (2016)

### Rapporti scientifici dell'Istituto Superiore di Sanità (relazione finale 2019)

- Contaminazione da sostanze perfluoroalchiliche in Veneto «Valutazione dell'esposizione alimentare e caratterizzazione del rischio», forniscono i primi indirizzi operativi ufficiali



# CONSAPEVOLEZZA CRESCENTE SUI PFAS

## RIFIUTI:

### Regolamento dell'Unione Europea 2019/1021 del 20 Giugno 2019

- Preoccupazione in merito alla tutela della salute umana e dell'ambiente. Divieto ed eliminazione graduale della fabbricazione, immissione in commercio ed uso di sostanze soggette alla convenzione di Stoccolma.
- Istituzione di disposizioni relative ai rifiuti costituiti da tali sostanze o che le contengono o che ne sono contaminati.
- C.L. per i PFOS totali pari a 50 mg/Kg

### Circolare della Regione veneto protocollo N. 320408 del 17/07/19

- Indicazioni operative in merito alla «Sorveglianza delle sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) nelle discariche di rifiuti»
- Introduzione di metodiche analitiche da utilizzare (e relativi LOQ) per la determinazione dei PFAS nelle matrici acque sotterranee, percolati e rifiuti in ingresso agli impianti



# PFAS NELLE ACQUE

- L'acqua è un'importante fonte di contaminazione da PFAS, che a sua volta incide sugli alimenti e sugli organismi viventi
- US EPA considera PFOA e PFOS importanti contaminanti nelle acque potabili e stabilisce dei livelli di attenzione per la somma di PFOA e PFOS a  $0,07 \mu\text{g/l}$
- **Non esiste una legislazione europea armonizzata** su PFAS nelle acque: qualche paese europeo ha raccomandato limiti per PFAS con leggi nazionali e limiti di riferimento locali

Per l'Italia i limiti di riferimento nelle acque sono (linee guida ISS):

**PFOS <  $0,03 \mu\text{g/l}$**

**PFOA <  $0,5 \mu\text{g/l}$**

# PFAS NELLE ACQUE: METODI DI RIFERIMENTO

METODO	LoQ
<b>EPA 537-09</b> metodo ufficiale per acque destinate al consumo umano, acque da sondaggio, acque superficiali	0,01 µg/Lt
<b>ISO 25101:2009</b> metodo ufficiale per acque destinate al consumo umano	0,01 µg/Lt
<b>EPA ASTM D7979-17</b> metodo ufficiale per acque di scarico	0,05 µg/Lt PFAS 0,015 µg/Lt PFOS

Strumentazione: LC/MS ALTA RISOLUZIONE ORBITRAP

Limiti allineati con i valori stabiliti in Italia e in diversi altri Paesi

# PFAS NELLE ACQUE: COMPOSTI MONITORATI

Nella scelta dei PFAS da monitorare nelle acque spesso vengono determinati in particolare quelli considerati preoccupanti nelle zone di produzione di fluorocomposti (*Aggiornamento attività 2016 «Contaminazione da PFAS nella Regione Veneto», Italia*).

- Acido Perfluorobutanoico (PFBA)
- Acido Perfluoropentanoico (PFPeA)
- Acido Perfluoroesanoico (PFHxA)
- Acido Perfluoroeptanoico (PFHpA)
- Acido Perfluorooctanoico (PFOA)
- Acido Perfluorononanoico (PFNA)
- Acido Perfluorodecanoico (PFDA)
- Acido Perfluoroundecanoico (PFUdA)
- Acido Perfluorododecanoico (PFDoA)
- Acido Perfluorobutansolfonico (L-PFBS)
- Acido Perfluoroesansolfonico (L-PFHxS)
- Acido Perfluorooctansolfonico (PFOS)
- $C_6O_4$
- HFPO (noto commercialmente come GenX)

## SFIDE ANALITICHE

- Allarme in Italia, in Europa e nel mondo rispetto ai PFAS
- Richiesta di limiti più stringenti da parte della politica e delle associazioni
- Continuo monitoraggio da parte degli organi di controllo
- Miglioramento delle tecnologie per l'analisi

Si prevede che vengano richiesti limiti sempre più bassi: ciò rende l'analisi dei PFAS nelle acque una continua sfida analitica per il laboratorio.



# PFOS NEI RIFIUTI


**Il regolamento (UE) 2019/1021** abroga in toto il Regolamento 850/2004 già più volte modificato dal 2004 ad oggi ed è entrato in vigore in ogni Stato Membro il 15 luglio 2019, con lo scopo di rendere più chiare e meglio armonizzate le regole sui POP (inquinanti organici persistenti) e **tutelare la salute umana e l'ambiente da queste sostanze inquinanti.**

Il regolamento viene applicato ai rifiuti **sia per la loro classificazione** (come indicato al punto 2 della Decisione UE 2014/955 «CLASSIFICAZIONE DI UN RIFIUTO COME PERICOLOSO»), **sia per la loro ammissibilità in discarica** (D.M. 27/09/2010 e s.m.i.)

# PFOS NEI RIFIUTI

I PFOS da determinare sono **almeno** quelli elencati nell'allegato IV del regolamento, di cui sono definiti gli specifici **CAS number** e cioè:

Sostanza	N. CAS	N. CE	Valore limite di concentrazione di cui all'articolo 7, paragrafo 4, lettera a)
Acido perfluorottano sulfonato e suoi derivati (PFOS) $C_8F_{17}SO_2X$ (X = OH, sale metallico (O-M+), alogenuro, ammidi, e altri derivati compresi i polimeri)	1763-23-1 2795-39-3 29457-72-5 29081-56-9 70225-14-8 56773-42-3 251099-16-8 4151-50-2 31506-32-8 1691-99-2 24448-09-7 307-35-7 e altri	217-179-8 220-527-1 249-644-6 249-415-0 274-460-8 260-375-3 223-980-3 250-665-8 216-887-4 246-262-1 206-200-6 e altri	50 mg/kg



## SFIDE ANALITICHE

- Oltre ai CAS indicati il regolamento indica “e altri”
- Si tratta di possibili **precursori del PFOS**
- Possono essere molecole **usate al posto di quelle bandite** che potrebbero diventare PFOS
- La lista di molecole è **potenzialmente lunga e varia**

Per il laboratorio il riferimento sono  
gli **ENTI DI CONTROLLO**.



# PFOS NEI RIFIUTI

Strumentazione: LC/MS ALTA RISOLUZIONE ORBITRAP

Linee guida esistenti

Circolare Regione Veneto prot. N. 320408 del 17/07/19 = 50  $\mu\text{g}/\text{Kg}$  - LOQ:  
valore ipotizzato tenuto conto dei risultati ottenuti sulla matrice suoli, che  
hanno consentito di raggiungere un limite di quantificazione di 50  $\mu\text{g}/\text{Kg}$



Grazie per l'attenzione!

Contacts:  
[environmental.italy@mxns.com](mailto:environmental.italy@mxns.com)