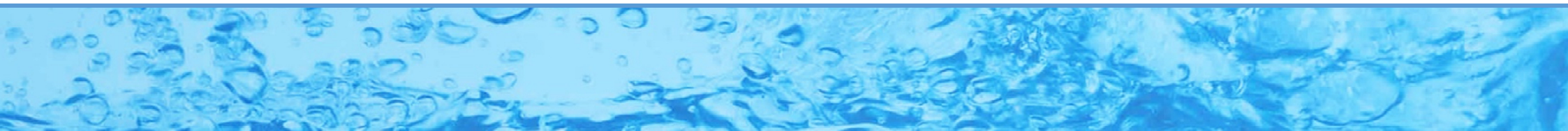


I nuovi inquinanti: PFAS, TFA, Bisfenolo A e Microplastiche

Rita Binetti

Dirigente Laboratori e Qualità delle Acque SMAT

26 Settembre 2024



I PFAS

Dell'enorme gruppo di 6.000-10.000 singole sostanze, solo alcune sono ben studiate e conosciamo il loro impatto sulla salute umana e sull'ambiente. Più impariamo a conoscere i PFAS, più ci rendiamo conto che i livelli di esposizione per l'uomo e l'ambiente, finora considerati accettabili, devono essere abbassati, anche di diversi ordini di grandezza.

Gli esseri umani sono esposti sin dalla nascita ai PFAS attraverso diverse vie : oltre il 14% degli adolescenti europei supera già il livello sierico di 6,9 µg/L per 12 PFAS.

Il valore guida dell'EFSA per un'assunzione settimanale tollerabile è di 4,4 ng/kg di peso corporeo per la somma di 4 PFAS: PFOA – PFOS – PFHxS – PFNA (i cosiddetti 4 PFAS).

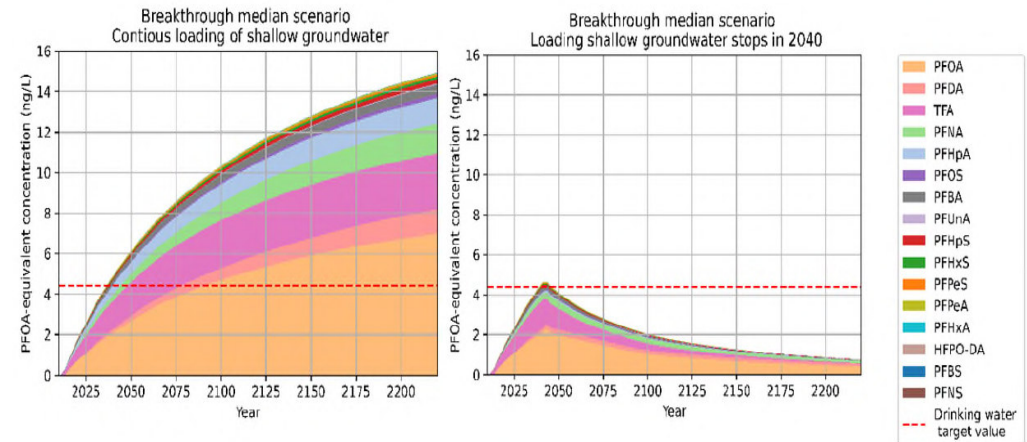
Nel novembre 2023, l'Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro (IARC) ha concluso che il PFOA e il PFOS sono rispettivamente cancerogeno per l'uomo o probabilmente cancerogeno per l'uomo.

Anche se investissimo miliardi di euro per la rimozione dei PFAS dall'acqua, il problema dell'assunzione di PFAS da parte dell'uomo non sarebbe risolto: quella attraverso gli alimenti è già di gran lunga superiore ai livelli raccomandati dall'EFSA.

I PFAS

La **DG ENV** ha firmato un accordo con l'**Organizzazione Mondiale della Sanità** (OMS) per effettuare una revisione dei potenziali impatti sulla salute umana dei PFAS, compreso l'acido trifluoroacetico (TFA). L'obiettivo è quello di valutare l'adeguatezza dei valori limite per i PFAS previsti dalla Direttiva Europea e, se necessario, formulare raccomandazioni su valori limite diversi per garantire un livello più elevato di protezione dei cittadini dell'UE. I risultati di questa valutazione sono attesi per il 2026. Su questa base, la Commissione deciderà se proporre nuovi valori limite attraverso una revisione mirata della Direttiva.

Secondo uno studio **Olandese** se non si ridurranno drasticamente le emissioni di PFAS nell'ambiente, un numero crescente di corpi idrici sotterranei superficiali (falda superficiale) supererà i probabili futuri standard europei e nazionali di qualità dell'acqua potabile. Entro 10 anni, le concentrazioni di PFAS nelle acque sotterranee supereranno il valore proposto dal RIVM di 4,4 ng/l come PFOA eq. La maggior parte dei corpi idrici superficiali ha già raggiunto livelli di concentrazione di PFAS che richiederebbero un trattamento supplementare affinché l'acqua sia potabile.



PFAS breakthrough in extracted groundwater as PFOA-equivalent concentration (PEQ) with continuous loading of the shallow groundwater (left) and stopping the load in 2040 as a result of a PFAS ban in 2025

Tratto da: "Quick Scan impact of diffuse PFAS contamination on groundwater extraction sites" BTO 2024.064 | July 2024 KWR

PFAS Somma e Totali Linee Guida C/2024/4910

Gli Stati membri hanno la possibilità di inserire nella loro legislazione nazionale valori più severi o parametri aggiuntivi rispetto a quelli dell'UE. Alcuni Paesi hanno adottato, ad esempio, i seguenti criteri:

Denmark	Sweden	Germany
Sum of 22 PFAS \leq 100 ng/l (2 additional PFAS to recast DWD)	Sum of 21 PFAS \leq 100 ng/l (1 additional PFAS to recast DWD)	Sum of 4 EFSA \leq 20 ng/l
EFSA Sum of PFAS \leq 2 ng/l (also in ground water)	EFSA Sum of 4 PFAS \leq 4 ng/l	
Application date: 1 January 2022	Application date: 1 January 2026	Application date: 1 Jan 2028

Lo scorso 7 agosto sono state pubblicate le **«Linee guida tecniche sui metodi d'analisi per il monitoraggio delle sostanze per e polifluoro alchiliche (PFAS) nelle acque destinate al consumo umano»**.

Si rileva in tutta l'UE una crescita del numero di casi di alta concentrazione di PFAS nell'acqua dolce, compresa l'acqua potabile. La Commissione europea incoraggia pertanto gli Stati membri ad applicare rapidamente le presenti linee guida per accelerare il monitoraggio dei PFAS ed elaborare le misure necessarie per conseguire la conformità ai parametri della direttiva.

PFAS Somma e Totali e Acido Trifluoroacetico (TFA)

Riduzione dell'LOQ: per singola molecola $\leq 1,5$ ng/l (20 PFAS)

Per il PFHxS, il PFOA, il PFOS e il PFNA (PFAS estremamente preoccupanti), si dovrebbe puntare a un limite di quantificazione ben al di sotto di 1,5 ng/l per ridurre i potenziali effetti negativi e rispecchiare l'alta rilevanza tossicologica di queste quattro sostanze.

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

I metodi raccomandati come surrogati per misurare il parametro «PFAS — totale» non sono né standardizzati né armonizzati; le raccomandazioni riguardano i principi dell'analisi ma non danno, per esempio, indicazioni su come preparare il campione, non sono validati (incertezza, LOQ, etc.):

1. saggio TOP (saggio dei precursori ossidabili totali);
2. EOF-CIC (cromatografia ionica a combustione (CIC) dopo estrazione del fluoro (EOF);
3. analisi LC-HRMS (cromatografia liquida associata alla spettrometria di massa ad alta risoluzione) dei PFAS sospetti e non bersaglio (SUSPECT-UNTARGET).

Comunicazione dei risultati dell'analisi per il parametro «PFAS — totale»

Fase 3: Il rapporto d'analisi include la comunicazione di [PFAS — totale], [TFA] e [PFAS — totale] – [TFA] e indica quale metodo surrogato e quale metodo mirato sono stati utilizzati.

Fase 4: Se [PFAS — totale] – [TFA] < 0, si raccomanda di contrassegnare i risultati dell'analisi comunicati nella fase 3 come non conclusivi.

ACIDO TRIFLUOROACETICO (TFA)

E' un'importante sostanza di base prodotta per l'industria chimica. È anche il metabolita finale di molti PFAS utilizzati in prodotti come gas fluorurati, pesticidi/biocidi, prodotti farmaceutici, ecc. A causa della sua estrema persistenza e mobilità, si sposta dall'aria e dal suolo all'acqua senza essere immobilizzato da barriere naturali quali il suolo. Di conseguenza, si prevede che le concentrazioni di TFA nell'ambiente acquatico aumenteranno ulteriormente negli anni a venire. In Germania, ogni litro di acqua piovana contiene in media 335 ng/L di TFA, un aumento di cinque volte in 20 anni. Il livello di fondo nelle acque superficiali di remote aree montane svedesi è di 70-100 ng /l di TFA. L'Agenzia Europea per le sostanze chimiche (ECHA) sta attualmente rivedendo la classificazione della tossicità del TFA.

La rimozione di molecole PFAS a catena corta e ultracorta come il TFA richiede tecnologie più avanzate come l'osmosi inversa. Questa soluzione comporta costi elevati, richiede il 20% in più di acqua prelevata, è molto dispendiosa dal punto di vista energetico e crea un rifiuto (salamoia) difficile da trattare (smaltire). Il risultato del trattamento dell'acqua è un prodotto artificiale che deve essere remineralizzato. Questo scenario potrebbe diventare realtà se il TFA fosse classificato come un metabolita rilevante nell'acqua potabile. E' in corso una richiesta di chiarimenti riguardo alla classificazione di metabolita rilevante dei pesticidi alla Commissione Europea.

IMPEGNO ECONOMICO

Determinare il costo della rimozione dell'inquinamento da PFAS nelle matrici acquose è difficile, poiché non possiamo prevedere in modo affidabile gli sviluppi futuri in termini di tecnologie, limiti di esposizione, livelli di inquinamento e prezzi delle materie prime e dell'energia. Inoltre, oggi non disponiamo di soluzioni tecnologiche efficaci per la rimozione dei PFAS dalle acque reflue.

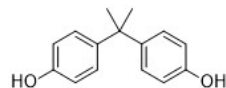
In chiara contraddizione con l'articolo 191 comma 2 del TFUE, l'attuale quadro legislativo lascia ai gestori del servizio idrico e, di conseguenza, gli utenti, principalmente le famiglie, a farsi carico di questi costi. Il meccanismo dell'EPR è ancora da definire ed è demandato ai singoli Stati membri.

La questione di chi debba sostenere i costi dell'inquinamento da PFAS non riguarda solo «chi deve pagare oggi», ma preoccupa sempre di più gli investitori e gli assicuratori.

Nel 2024, l'Investor Initiative on Hazardous Chemicals, che rappresenta oltre 10.000 miliardi di dollari di patrimoni in gestione o in consulenza, ha messo in guardia gli amministratori delegati delle 50 maggiori società chimiche quotate in borsa al mondo dai gravi rischi di responsabilità e di assicurazione legati ai PFAS.

L'unica soluzione è quindi che la produzione e l'uso dovrebbero essere gradualmente eliminati.

BISFENOLO A



E' stato recentemente soggetto a restrizione da parte della Commissione Europea e dall'ECHA TDI (EFSA, 2023): **0.2 ng/kg*d** (raccomandato) la precedente soglia era di **4 µg/kg*d**

Valore parametrico previsto dalla DWD : **2.5 µg/L**

In futuro potrebbe essere rivisto ed introdotto un valore parametrico più basso (utilizzando gli stessi criteri potrebbe essere 1000 volte inferiore).

Come già proposto dalla Commissione europea per le acque di origine superficiale è attualmente in fase di discussione uno standard di qualità ambientale per il BPA di 0,034 ng/L (Proposta di direttiva che modifica la direttiva 2000/60/CE, la direttiva 2006/118/CE e la direttiva 2008/105/CE). Uno studio della Commissione europea (2010) ha dimostrato che si possono prevedere concentrazioni superiori a 350 ng/L nel 5% di tutte le acque europee (95° percentile statistico). Un'indagine condotta tra i membri dell'EurEau nel 2024 ha mostrato risultati simili.

E' raccomandato un attento monitoraggio degli effluenti dell'industria dei polimeri, del calcestruzzo e dell'acciaio e dove si utilizzano i rivestimenti in resina epossidica. Il monitoraggio dovrebbe comprendere non solo il BPA ma anche altri analoghi comunemente noti come BPS, BPAF e BPF. I tubi, le valvole, i raccordi ecc. contenenti BPA devono essere vietati, soprattutto negli impianti di acqua calda.

Lo scorso 21 maggio 2024 è stata pubblicata sulla GUUE una metodologia per misurare le microplastiche nelle acque destinate al consumo umano, che non rappresenta tuttavia un metodo propriamente detto.

Come recita l'art. 13.8 della Direttiva 2184/2020, "le sostanze e i composti sono aggiunti all'elenco di controllo quando è probabile che siano presenti nelle acque destinate al consumo umano e potrebbero presentare un rischio potenziale per la salute umana». A tal fine, la Commissione si avvale, in particolare, delle ricerche scientifiche dell'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS)" anche al fine di poter individuare un valore indicativo (date le limitate informazioni disponibili non vi sono al momento valori limite). La stessa OMS ha affermato (in un rapporto del 2019 e con coerenza nuovamente nell'aggiornamento del 2022) che non esiste alcun rischio «credibile» per la salute umana derivante dalle microplastiche nell'acqua potabile.

Le metodologie previste sono complesse e costose in quanto devono essere in grado di valutare concentrazione, composizione, dimensioni e forma delle microplastiche. I metodi di micro-spettroscopia ottica IR o Raman risultano più affidabili rispetto ai metodi di analisi termica, promettente è la tecnica QLC (laser a cascata quantica).

Il volume da analizzare è di 1.000 litri di acqua (rappresentativi delle zone di fornitura) che si devono far passare attraverso filtri in serie con differenti classi in diametro sferico equivalente in μm (20-50, 50-100, 100-300, 300-1000, 1000-5000), sono stati individuati 10 polimeri prioritari, 4 filtri di cui due bianchi procedurali. Si esprime il risultato in numero di microplastiche per metro cubo di acqua, Si stima che la presenza di microplastiche nelle acque potabili è compresa tra 0,0001 a 440 particelle per litro (0,1-440.000 particelle al metro cubo).

GLI INQUINANTI EMERGENTI: ORMAI REALTÀ QUOTIDIANA

“Inquinanti emergenti” è un termine generale che descrive sostanze e gruppi di sostanze rilevanti dal punto di vista ambientale, che sono al centro dell'interesse scientifico o politico in un determinato momento. Una definizione di Farré et al. (2008), è la seguente: “Gli inquinanti emergenti sono definiti come composti che non sono attualmente coperti dalle normative esistenti in materia di qualità dell'acqua, non sono stati studiati in precedenza e sono ritenuti potenziali minacce per gli ecosistemi ambientali e per la salute e la sicurezza umana”.

Gli **“inquinanti emergenti”** * possono essere definiti come inquinanti che attualmente non sono inclusi nei programmi di monitoraggio di routine a livello europeo e che possono essere candidati per una futura regolamentazione, a seconda della ricerca sulla loro (eco)tossicità, sui potenziali effetti sulla salute e sulla percezione pubblica e dei dati di monitoraggio relativi alla loro presenza nei vari comparti ambientali.

* **NORMAN** :Network of reference laboratories, research centres and related organisations for monitoring of emerging environmental substances

Per i gestori del servizio idrico i nuovi inquinanti rappresentano un impegno importante sotto diversi aspetti:

- Analitico
- Processistico
- Gestionale (organizzazione e investimenti)
- Comunicazione..... e non ultimo Economico.



grazie per l'attenzione