# Contaminanti emergenti: come affrontare il problema in modo globale? L'esempio dei PFAS

Stefano Polesello

IRSA-CNR Brugherio

6 ottobre 2020

WITH THE CONTRIBUTION OF THE LIFE FINANCIAL INSTRUMENT OF THE EUROPEAN UNION
LIFE16ENV/IT/000488 - LIFE PHOENIX

# Definizione di contaminanti emergenti

Il network NORMAN propone queste definizioni (*https://www.norman-network.net):*

"Emerging substances" can be defined as substances that have been **detected in the environment**, but which are currently **not included in routine monitoring programmes** at EU level and whose **fate, behaviour and (eco)toxicological effects are not well understood**.

"Emerging pollutants" can be defined as pollutants that are currently **not included in routine monitoring programmes** at the European level and which **may be candidates for future regulation**, **depending on research** on their (eco)toxicity, potential health effects **and public perception** and **on monitoring data** regarding their occurrence in the various environmental compartments.

*Ha ancora senso parlare di contaminanti emergenti per es. PFOA e glifosate?*



WITH THE CONTRIBUTION OF THE LIFE FINANCIAL INSTRUMENT OF THE EUROPEAN UNION
LIFE16ENV/IT/000488 - LIFE PHOENIX

# Una nuova visione del problema?
# La mobilità

Una caratteristica comune a molti cosiddetti «inquinanti emergenti» è legata alla maggiore polarità e solubilità rispetto agli inquinanti «tradizionali o *legacy*»

Maggiore polarità implica una maggiore mobilità ed una vulnerabilità maggiore degli acquiferi a queste sostanze (caso Miteni), nonché un potenziale rischio per l'assorbimento in prodotti vegetali

Ciò comporta:

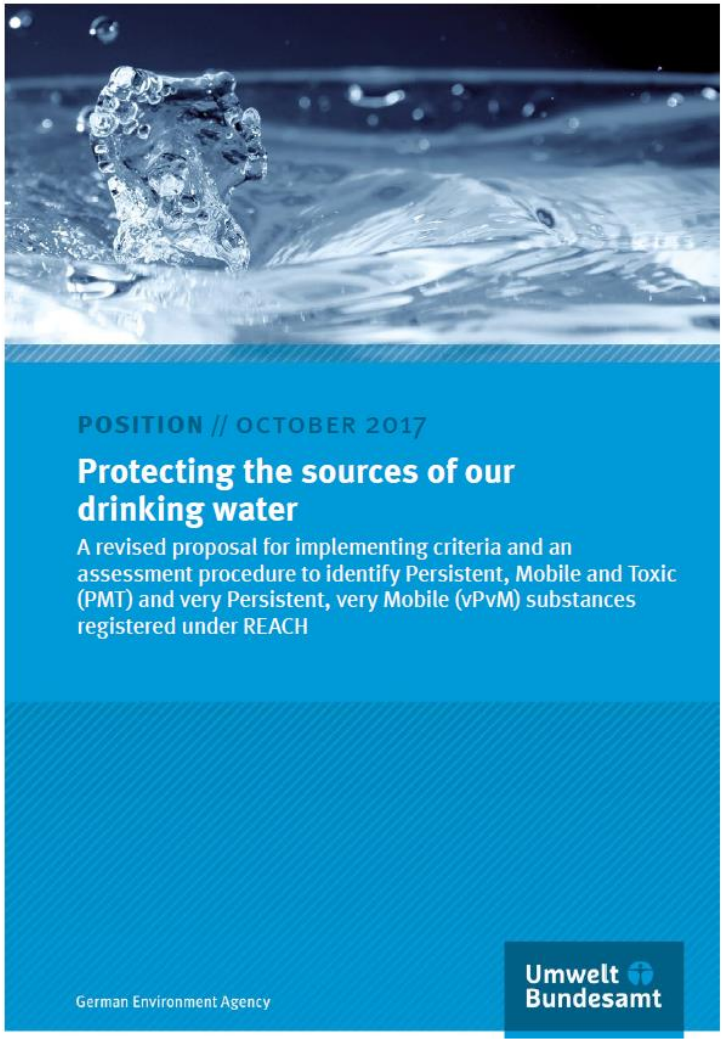
- un nuovo approccio analitico, con un forte spostamento verso le tecniche di cromatografia liquida accoppiata alla spettrometria di massa
- Un nuovo approccio gestionale e regolatorio



WITH THE CONTRIBUTION OF THE LIFE FINANCIAL INSTRUMENT OF THE EUROPEAN UNION
LIFE16ENV/IT/000488 - LIFE PHOENIX

# Quale approccio regolativo per le nuove sostanze mobili?

L'Agenzia tedesca dell'ambiente (UBA) sta portando avanti un'iniziativa per identificare le sostanze **persistenti (P)** nell'ambiente, **mobili (M)** nel ciclo dell'acqua (sostanze PM) e inoltre **tossiche (T)** per la salute umana **(sostanze PMT) e molto Persistenti, molto Mobili (vPvM)** da considerare ai sensi del regolamento chimico "REACH" (Regolamento CE n. 1907/2006).



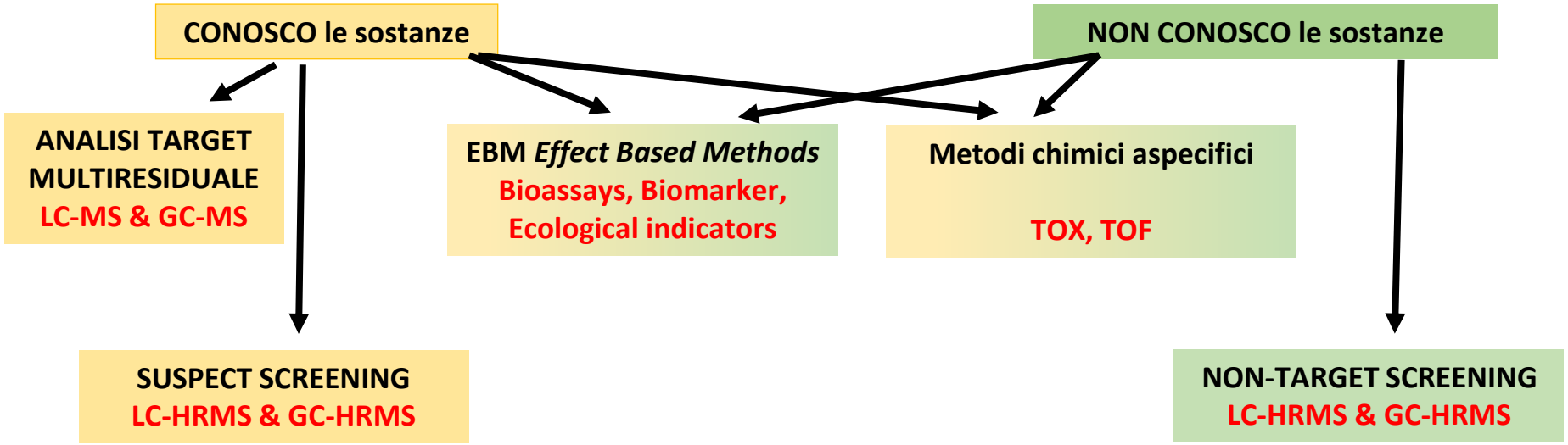



WITH THE CONTRIBUTION OF THE LIFE FINANCIAL INSTRUMENT OF THE EUROPEAN UNION
LIFE16ENV/IT/000488 - LIFE PHOENIX

# Una nuova visione del problema?
# Le miscele di sostanze

E' più importante capire che un campione ambientale contiene una miscela di sostanze, alcune note, molte ignote, alcune determinabili, altre no, che insieme contribuiscono alla tossicità totale del campione stesso

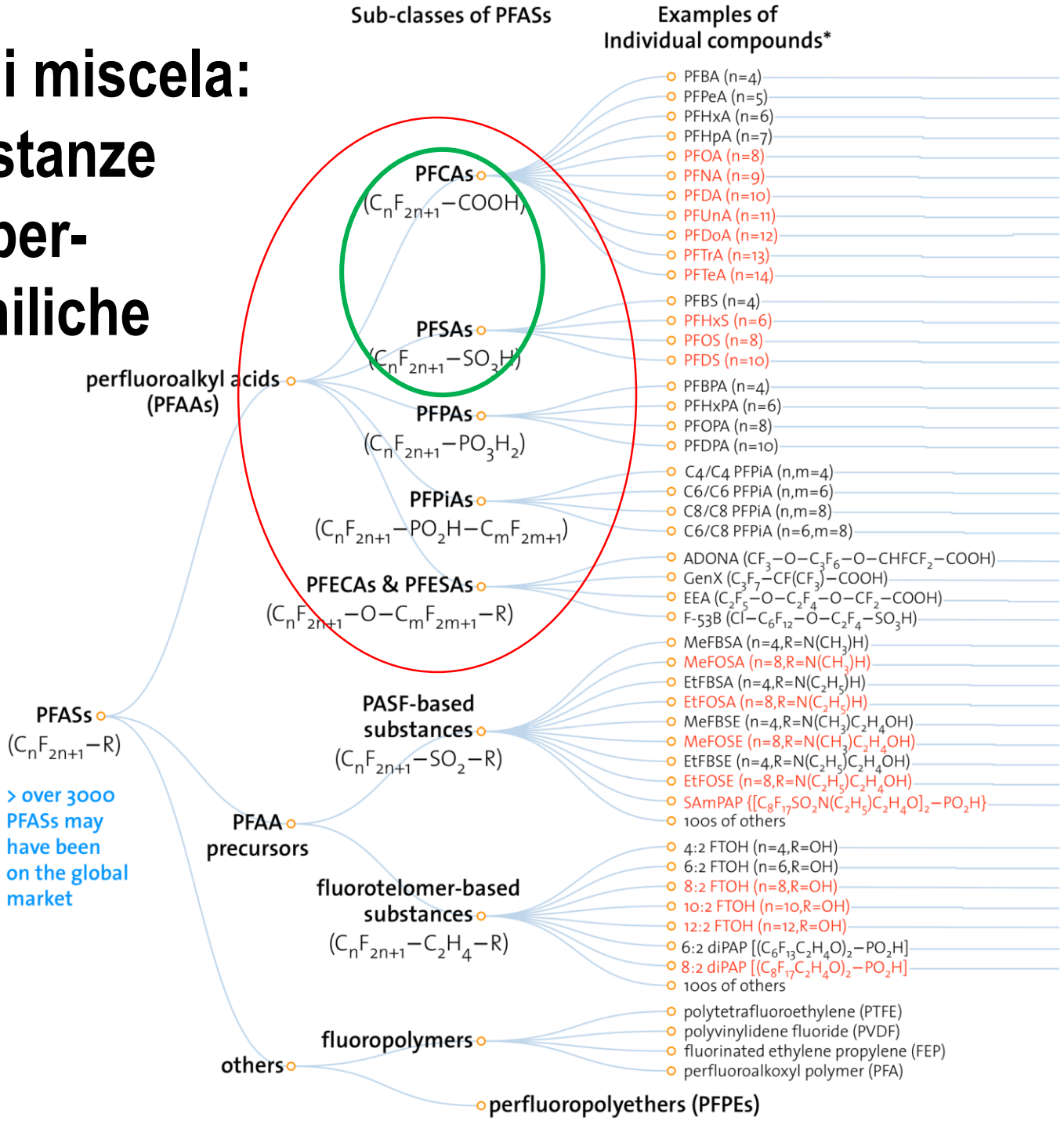
E' importante perciò sviluppare metodi analitici di screening e soprattutto metodi di misura e valutazione complessivi del rischio umano ed ambientale correlato alle miscele complesse




Perfluorinated compounds HOlistic ENvironmental Interinstitutional eXperience
Life Phoenix

WITH THE CONTRIBUTION OF THE LIFE FINANCIAL INSTRUMENT OF THE EUROPEAN UNION
LIFE16ENV/IT/000488 - LIFE PHOENIX

# Un esempio di miscela: PFAS: Sostanze poli- e per-fluoroalchiliche




From Wang et al., *Environ. Sci. Technol.* 2017, 51, 2508–2518

Perfluorinated compounds HOlistic ENvironmental Interinstitutional eXperience

Life Phoenix

# PFAS: Caratteristiche

**Persistenza elevata (vP)**

**Mobilità elevata (vM)** (solubilità)

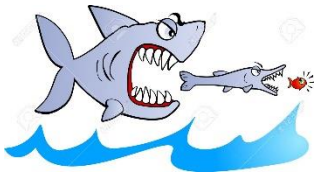
- Mare: Comparto finale di accumulo

Tossicità acuta-cronica limitata

- Possibili effetti di alterazione endocrina/estrogenicità
- Sospetta cancerogenicità

PFAS >C8:

- Accumulabilità in organismi
- Biomagnificazione



# PFOS: regolazione legislativa

PFOS (Perfluorooctane sulfonate)

**2000**: US-EPA and 3M annunciano l'eliminazione graduale del PFOS

**2002** OECD: documento di valutazione del rischio

**2010 incluso nell'annesso B (restrizioni e limitazioni)** della Convenzione di Stoccolma sui POP

**2013** sostanza prioritaria secondo la Direttiva Quadro sulle Acque (Direttive 2000/60/CE e 2013/39/UE). SQA per acqua e biota.



WITH THE CONTRIBUTION OF THE LIFE FINANCIAL INSTRUMENT OF THE EUROPEAN UNION
LIFE16ENV/IT/000488 - LIFE PHOENIX

# PFOA: regolazione legislativa

PFOA (Perfluorooctanoic acid)

**2010/2015** PFOA Stewardship Program (8 principali produttori, riduzione del 95% emissioni entro 2010, eliminazione di PFOA e precursori entro 2015)

**2014** Regolamento (UE) n. 317/2014, con il quale il PFOA è stato inserito nell'allegato XVII al regolamento REACH con il relativo divieto di immissione sul mercato per la vendita al pubblico come componente di miscele.

**2017** Regolamento (UE) n. 1000/2017, è stata approvata una nuova restrizione che prevede il divieto, entro tre anni, della produzione e dell'immissione sul mercato di sostanze, miscele e articoli che contengono più di 25 µg/kg di PFOA.

**2019 incluso nell'annesso A (eliminazione)** della Convenzione di Stoccolma sui POP



WITH THE CONTRIBUTION OF THE LIFE FINANCIAL INSTRUMENT OF THE EUROPEAN UNION
LIFE16ENV/IT/000488 - LIFE PHOENIX

# Ma per tutti gli altri PFAS?

- Sono ancora presenti nelle produzioni e nei prodotti finali i **precursori** di acidi perfluorocarbossilici (PFCA) e solfonici (PFSA):
  - **Fluotelomeri alcoli (FTOH)** → **PFCA**
  - **Fluotelomeri solfonati (FTS)** → **PFSA**

- Il PFOA è sostituito da altri PFAS di cui si hanno poche informazioni:
  - **ADONA, GEN-X, cC6O4**
  - **Perfluoroalchileteri lineari/ciclici/clorurati**

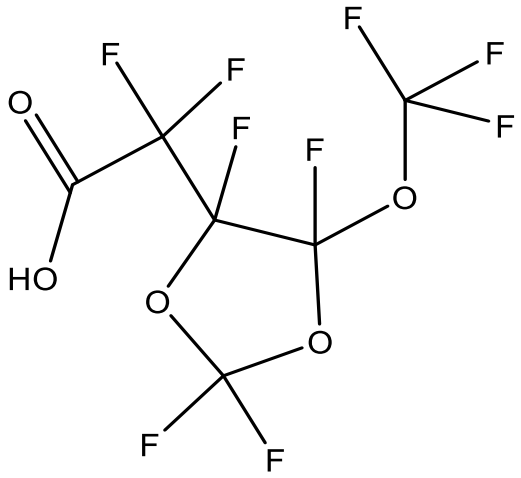
- **DOBBIAMO ASPETTARE ALTRI 10 ANNI PER REGOLARLI?**



WITH THE CONTRIBUTION OF THE LIFE FINANCIAL INSTRUMENT OF THE EUROPEAN UNION
LIFE16ENV/IT/000488 - LIFE PHOENIX

# Mancanza di dati tossicologici/ecotossicologici: es. cC6O4

Tra le molecole di nuovo interesse, che sono state disegnate e prodotte per sostituire il PFOA, Miteni e Solvay hanno brevettato e prodotto una nuova molecola di sintesi, denominata convenzionalmente cC6O4 che è già stata riscontrata nelle acque di falda, superficiali e in organismi da parte di ARPAV e IRSA-CNR.




Una specifica attività del progetto LIFE PHOENIX è dedicata allo studio delle proprietà di questa sostanza.

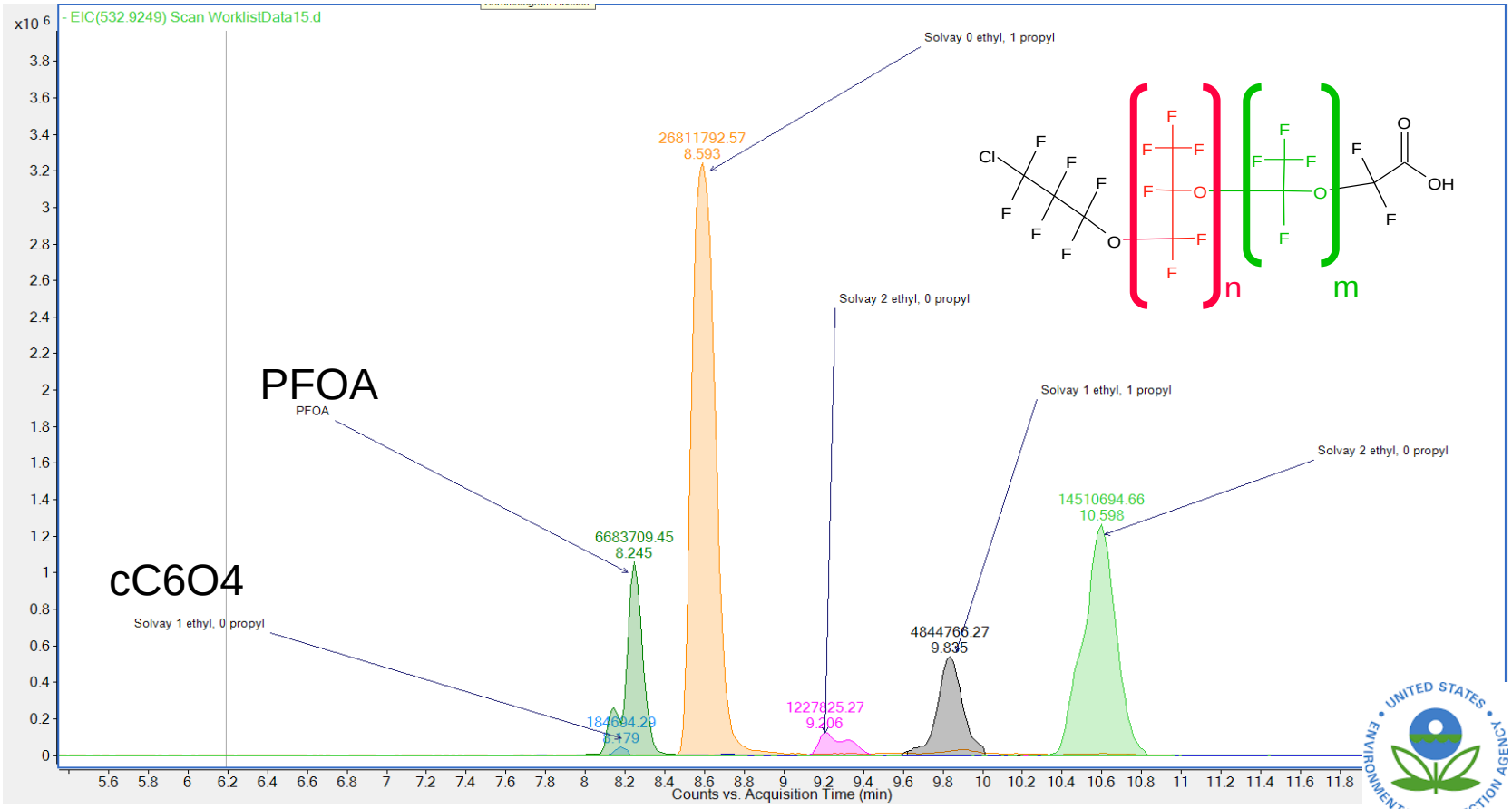
Questa molecola più piccola è un etere ciclico con soli 5 atomi di carbonio fluorurati e quindi può essere assimilata alla classe dei PFAS a catena corta.



WITH THE CONTRIBUTION OF THE LIFE FINANCIAL INSTRUMENT OF THE EUROPEAN UNION
LIFE16ENV/IT/000488 - LIFE PHOENIX

# Mancanza di dati ambientali: Monitoraggio Retrospettivo in HRMS

Acqua superficiale a valle di impianto di fluoropolimeri
(collaborazione USEPA, IRSA e ARPAV)




Perfluorinated compounds
HOlistic ENvironmental
Interinstitutional eXperience
Life Phoenix

WITH THE CONTRIBUTION OF THE LIFE FINANCIAL INSTRUMENT OF THE EUROPEAN UNION
LIFE16ENV/IT/000488 - LIFE PHOENIX

# Quali PFAS monitorare?

Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council on the quality of water intended for human consumption (recast) (2017/0332(COD)

| | | | |
|---|---|---|---|
| PFASs - Total | 0,50 | µg/l | 'PFASs Total' means the totality of per- and polyfluoroalkyl substances. This value shall only apply once technical guidelines for monitoring this parameter are developed in accordance with Article 11(6). Member States may then decide to use either one or both of the parameters 'PFAS Total' or 'Sum of PFAS'. |
| Sum of PFASs | 0,10 | µg/l | 'Sum of PFASs ' means the sum of per- and polyfluoroalkyl substances considered a concern for water intended for human consumption listed in Annex III, part B, point 3. This is a subset of PFASs Total substances that contain a perfluoroalkyl moiety with three or more carbons (i.e. –CnF2n–, n ≥ 3) or a perfluoroalkylether moiety with two or more carbons (i.e. –CnF2nOCmF2m–, n and m ≥ 1). |

3. Sum of 20 PFASs
- Perfluorobutanoic acid (PFBA)
- Perfluoropentanoic acid (PFPA)
- Perfluorohexanoic acid (PFHxA)
- Perfluoroheptanoic acid (PFHpA)
- Perfluorooctanoic acid (PFOA)
- Perfluorononanoic acid (PFNA)
- Perfluorodecanoic acid (PFDA)
- Perfluoroundecanoic acid (PFUnDA)
- Perfluorododecanoic acid (PFDoDA)
- Perfluorotridecanoic acid (PFTrDA)
- Perfluorobutanesulfonic acid (PFBS)
- Perfluoropentanesulfonic acid (PFPS)
- Perfluorohexanesulfonic acid (PFHxS)
- Perfluoroheptane sulfonic acid (PFHpS)
- Perfluorooctanesulfonic acid (PFOS)
- Perfluorononane sulfonic acid (PFNS)
- Perfluorodecane sulfonic acid (PFDS)
- Perfluoroundecane sulfonic acid
- Perfluorododecane sulfonic acid
- Perfluorotridecane sulfonic acid

Life Phoenix

WITH THE CONTRIBUTION OF THE LIFE FINANCIAL INSTRUMENT OF THE EUROPEAN UNION
LIFE16ENV/IT/000488 - LIFE PHOENIX

# Quale approccio regolativo per la famiglia dei PFAS?

**SCIENCE&POLICY- Madrid Statement (2015):**

La dichiarazione di Madrid delinea una tabella di marcia per raccogliere le informazioni necessarie e prevenire ulteriori danni da PFAS

**AZIONI SUGGERITE: per scienziati, governi, produttori di prodotti**

- Necessità di cooperazione tra istituti di ricerca, organi decisionali e produttori a livello sovranazionale e globale per:
  - Raccolta di un inventario globale di PFAS
  - Sviluppo di metodi di quantificazione
  - Test tossicologici
- Divieto all'uso di PFAS dove non sono essenziali o quando esistono alternative più sicure
- Trovare sostituti non fluorurati per usi specifici
- Nel frattempo, valutando la possibilità di vincoli per la famiglia PFAS salvaguardando applicazioni non sostituibili (es. Schiume e materiali antincendio, dispositivi medici, fluidi aeronautici)



WITH THE CONTRIBUTION OF THE LIFE FINANCIAL INSTRUMENT OF THE EUROPEAN UNION
LIFE16ENV/IT/000488 - LIFE PHOENIX

# Quale approccio regolativo per la famiglia dei PFAS?

**SCIENCE&POLICY- Zürich Statement (2018):**

La Dichiarazione chiede sforzi maggiori di collaborazione riguardo la raccolta di informazioni per colmare le lacune dei dati critici, lo sviluppo di nuovi schemi per concentrarsi su sostanze chimiche altamente (o molto altamente persistenti) e la conduzione di valutazioni congiunte per gruppi di PFAS.

**Si può sottoscrivere la Dichiarazione di Zurigo nella pagina del progetto del sito Web IPCP dell'International Panel on Chemical Pollution (https://www.ipcp.ch/activities/zurich-statement).**

Environmental Health Perspectives 000000-1 00(0) 0 0000

## Zürich Statement on Future Actions on Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs)

*Amélie Ritscher,[1] Zhanyun Wang,[2] Martin Scheringer,[3,4] Justin M. Boucher,[1] Lutz Ahrens,[5] Urs Berger,[6] Sylvain Bintein,[7] Stephanie K. Bopp,[8] Daniel Borg,[9] Andreas M. Buser,[10] Ian Cousins,[11] Jamie DeWitt,[12] Tony Fletcher,[13] Christopher Green,[14] Dorte Herzke,[15] Christopher Higgins,[16] Jun Huang,[17] Hayley Hung,[18] Thomas Knepper,[19] Christopher S. Lau,[20] Eeva Leinala,[21] Andrew B. Lindstrom,[20] Jinxia Liu,[22] Mark Miller,[23] Koichi Ohno,[24] Noora Perkola,[25] Yali Shi,[26] Line Småstuen Haug,[27] Xenia Trier,[28] Sara Valsecchi,[29] Katinka van der Jagt,[30] and Lena Vierke[31]*

# Approccio generale per i PFAS

- Non è un problema affrontabile su scala locale e nazionale
- Necessità di cooperazione tra enti ed istituzioni a livello sovranazionale e globale
- Necessità di cooperazione tra enti di ricerca e organismi decisionali
- Necessità di trovare dei sostituti non fluorurati per gli impieghi specifici
- Nel frattempo possibilità di restrizioni per la famiglia dei PFAS salvaguardando le applicazioni non sostituibili (es. schiume e materiali antincendio, dispositivi medici, fluidi aeronautici)



WITH THE CONTRIBUTION OF THE LIFE FINANCIAL INSTRUMENT OF THE EUROPEAN UNION
LIFE16ENV/IT/000488 - LIFE PHOENIX

# Grazie per l'attenzione

Stefano Polesello
polesello@irsa.cnr.it

WITH THE CONTRIBUTION OF THE LIFE FINANCIAL INSTRUMENT OF THE EUROPEAN UNION
LIFE16ENV/IT/000488 - LIFE PHOENIX