

Attualità

LE SOSTANZE CHIMICHE TOSSICHE NELLE LISTE DELL'ECHA. Nota 2 - Alcuni PFAS: gli acidi perfluoroalchilici e perfluoroalchilsolfonici

Ferruccio Trifirò

Diverse sostanze alchiliche perfluorate e polifluorate (PFAS) hanno delle restrizioni nel loro uso in Europa, essendo presenti nelle liste delle sostanze sotto controllo da parte dell'ECHA, nell'ambito della direttiva Reach. In questa nota è riportato quello che sarà il futuro degli acidi perfluoroalchilici da C2 a C16 atomi di carbonio, degli acidi perfluoroalchilsolfonici da C4 a C8 atomi di carbonio e di due acidi perfluoroalchilici complessi.



Nella prima nota [1] si è analizzata la famiglia degli idrocarburi poliaromatici (IPA), che sono presenti nelle liste dell'ECHA (European Chemical Agency), e che quindi potranno essere soggetti a restrizioni al loro uso in Europa nel prossimo futuro; oggetto di questa seconda nota è l'analisi di alcune sostanze della famiglia dei PFAS (polyfluoroalkylsubstances) presenti nelle liste dell'ECHA [2]. Le sostanze PFAS sono sotto accurato controllo da parte delle Autorità Ambientali in Italia [3, 4] e sono sostanze perfluoroalchiliche e polifluoroalchiliche che presentano catene di atomi di carbonio completamente(per) o parzialmente(poli) fluorurate e connesse a un gruppo funzionale [2]. Le sostanze PFAS, che saranno qui esaminate, sono solo gli acidi perfluoroalchilici e gli acidi perfluoroalchilsolfonici, inclusi nelle diverse liste dell'ECHA, ossia composti prodotti o importati dalle industrie chimiche in Europa e presenti in prodotti che si trovano sul mercato.

I legami carbonio-fluoro sono i legami più forti in chimica organica e per questo le sostanze PFAS non si degradano nell'ambiente e si trovano a fine vita nei suoli, nelle acque, negli alimenti e nel corpo del genere umano e degli animali. Essendo molte di loro anche tossiche, sono oggetto di gravi accuse da parte della società e, per fortuna, anche di restrizioni.

I PFAS sono presenti in diversi prodotti utilizzati nella vita quotidiana (pentole antiaderenti, indumenti idrorepellenti, tessuti e tappeti resistenti alle macchie, alcuni cosmetici, alcune schiume antincendio e prodotti resistenti a grasso, acqua e olio, ecc.). Della famiglia dei PFAS, oltre agli acidi perfluoroalchilici e agli acidi perfluoroalchilsolfonici che sono analizzati in questa nota, fanno parte anche alchilperfluoroeteri, alchilperfluoroammidi, alchilperfluorosolfonili, alchilperfluoropolimeri ed altri perfluorurati e perfluoruri. Le liste dell'ECHA dove sono riportati i diversi prodotti chimici esistenti sul mercato in Europa sono le seguenti: la "Candidate List", la "Authorization List", la "Restriction List", la lista delle sostanze "CoRAP", la "Registration List" e la "Preregistration List". Il tipo di tossicità delle sostanze qui considerate è presa dal regolamento CLP (Classification, Labeling and Packaging of Substances) dell'Europa.

Nella "Candidate List" [5] sono riportate le "Sostanze estremamente preoccupanti" (SVHC), presenti in concentrazione >0,1% in peso nei prodotti in commercio, della cui presenza devono essere subito informati i consumatori, tramite le etichette poste sui prodotti. Esse sono

“candidate” per essere collocate nella “Authorization List” e quindi potrebbero essere eliminate dal mercato. Per adesso solo gli acidi perfluoroalchilici, gli acidi perfluoroalchilsolfonici, i loro sali ed i loro derivati sono gli unici PFAS presenti nella “Candidate List”. È molto probabile che le sostanze “SVHC” in futuro potranno essere inserite nella “Authorization List” [6] e, per rimanere sul mercato, avranno bisogno di un’autorizzazione da parte dell’ECHA; tuttavia, attualmente, non c’è nessuna sostanza PFAS in questa lista.

Nella “Restriction List” [7] per ora c’è solo un PFAS, un percloroacido C8, ma è previsto di inserire anche gli acidi perfluoroalchilici e perfluoroalchilsolfonici ed i loro sali e derivati [8]. Gli acidi perfluoroalchilici e gli acidi perfluoroalchilsolfonici, oltre che essere in restrizione sul mercato da parte dell’ECHA all’interno della convenzione Reach, sono anche in restrizione da parte della Convenzione di Stoccolma sulle sostanze POP (Persistent Organic Pollutant) e della Commissione Europea sui POP.

Esiste anche la lista delle sostanze presenti nel documento CoRAP [9] (Community Rolling Action Plan), che include quelle che possiedono bassa tossicità o sono solo sospette tossiche, ma utilizzate in grandi quantità e con usi dispersivi e, per questo, sotto analisi da parte di uno degli Stati Europei, per verificarne pericolosità ed eventuale collocazione nelle liste o dichiararne definitivamente la loro non pericolosità. Nella lista delle sostanze CoRAP ci sono diverse sostanze PFAS, differenti dagli acidi perfluoroalchilici, come alchilperfluoroeteri ed un’alchilperfluoroammide.

Della “Registration List” [10] fanno parte tutte le sostanze impiegate in Europa, anche quelle non tossiche non presenti nelle precedenti liste.

Nella “Preregistration List” [11] sono incluse le sostanze registrate da una sola azienda che attendono l’interesse di altre aziende per procedere alla registrazione ufficiale; queste sostanze non sono prodotte o importate in Europa o lo sono in bassa quantità. In questa lista sono presenti diverse sostanze PFAS, oltre ad alcuni acidi perfluoroalchilici.

In questo articolo sono stati inseriti anche due alchilperfluoroacidi non presenti nei documenti dell’ECHA, ma che potrebbero essere all’interno di prodotti di provenienza extra-europea, e quindi dispersi nell’ambiente in Italia, motivo per cui sono sotto investigazione da parte delle autorità ambientali italiane.

Gli acidi perfluoroalchilici e perfluoroalchilsolfonici della famiglia dei PFAS

Insieme agli acidi perfluoroalchilici nelle liste dell’ECHA sono riportati alcuni loro sali e le sostanze correlate che devono essere considerate parimenti tossiche al singolo acido. Queste sono quelle che presentano all’interno della loro struttura dei componenti PFAS che degradandosi possono emettere degli acidi perfluoroalchilici o degli acidi perfluoroalchilsolfonici nell’ambiente durante il loro uso e, soprattutto, nei loro rifiuti, quindi la famiglia dei PFAS tossici da tenere sotto controllo si allarga molto [12]. Sono citati in questa nota gli acidi perfluoroalchilici (PFCAs) con atomi di carbonio da C2 a C16, gli acidi perfluoroalchilsolfonici (PFSAs) da C4 a C8 atomi di carbonio e altri due acidi con struttura più complessa. Di ogni sostanza saranno indicati prima l’acronimo utilizzato nei diversi articoli, la composizione atomica e il nome in italiano, poi il nome in inglese presente nei documenti dell’ECHA, che il più delle volte non è una semplice traduzione di quello italiano, per facilitare ai lettori la ricerca di altre informazioni sui documenti ECHA, scrivendo nel web il nome in inglese dei singoli PFAS seguito da “substance information ECHA”.

Gli acidi perfluoroalchilici

PFEA (C₂F₃HO₂). L’acido perfluoroacetico (trifluoroacetic acid) non è tossico, è presente solo nella “Registration List” ed è utilizzato come intermedio.

PFPA (C₃HF₅O₂). L’acido perfluoropropionico (pentafluoropropionic acid) non è tossico ed è presente solo nella “Preregistration List”.

PFBA (C₄HF₇O₂). L'acido perfluorobutanoico (heptafluorobutyric acid) non è tossico ed è presente solo nella "Preregistration List".

PFPeA (C₅HF₉O₂). L'acido perfluoropentanoico (perfluorovaleric acid) non è tossico ed è presente solo nella "Preregistration List".

PFHxA (C₆HF₁₁O₂). L'acido perfluoroesanoico (undecafluorohexanoic acid) è riportato nella "Candidate List" insieme al suo sale di ammonio (PFHxA) ed è considerato sostanza SVHC perché possiede tossicità equivalente a quelle tossiche per il genere umano CMR (di cat. 1A e cat. 1B) ed a quelle equivalenti alle sostanze PBT tossiche per l'ambiente. Inoltre il 12/06/2020 il Comitato per l'Analisi Socio-Economica Europea (SEAC) ha proposto di fare inserire i PFHxA e le sostanze correlate nella "Restriction List", quindi non potranno più essere presenti nei prodotti sul mercato [13].

PFHpA (C₇HF₁₃O₂). L'acido perfluoroeptanoico (perfluoroheptanoic acid) è tossico per la riproduzione di cat. 1B ed è presente solo nella "Preregistration List", per questo non è stato ancora considerato una sostanza SVHC.

PFOA (C₈HF₁₅O₂). L'acido perfluorooctanoico (pentadecafluorooctanoic acid), i suoi sali e le sostanze correlate sono sostanze SVHC perché tossiche per la riproduzione di cat. 1B e PBT (ed anche cancerogene di cat. 2). Il PFOA è anche riportato nella "Restriction List", insieme ai suoi



sali e alle sostanze correlate, ed è l'unico PFAS per adesso presente in questa lista, con il nome di "perfluorooctanoic acid". Secondo l'ECHA le restrizioni all'uso di questo PFAS e delle sostanze correlate sono le seguenti: dal 4/08/2020 sono state estromessi dal mercato europeo da soli o come sali e non possono essere presenti nei prodotti in concentrazione >20 ppb, mentre le sostanze correlate al PFOA non possono essere presenti nei prodotti in concentrazione >1000 ppb; dal 4/07/2022 non potranno essere presenti nelle apparecchiature per la produzione di semiconduttori ed inchiostri; dal 4/07/2023 non

potranno essere introdotti nei tessuti medicali usati per la sicurezza degli operai e in membrane per la filtrazione dell'acqua. Da luglio 2020 il PFOA e le sostanze correlate sono state anche inserite nella lista delle sostanze POP (Persistent Organic Pollutant), sotto controllo da parte della Convenzione di Stoccolma e del regolamento europeo per le sostanze POP [14, 15].

APFO (C₈H₄F₁₅NO₂). Il sale di ammonio dell'acido perfluorooctanoico (ammonium pentadecafluorooctanoate) è inserito nella Candidate List, separato dall'acido, ed è una sostanza SVHC perché tossica per la riproduzione di cat. 1B e PBT e soggetto alle restrizioni come il PFOA.

PFNA (C₉HF₁₇O₂). L'acido perfluorononanoico (perfluorononanoic acid) ed i suoi sali di sodio e di ammonio sono sostanze SVHC perché tossiche per la riproduzione di cat. 1B e PBT (anche cancerogene di cat. 2).

PFDA (C₁₀HF₁₉O₂). L'acido perfluorodecanoico (nonadecafluorodecanoic acid) ed i suoi sali di sodio e di ammonio sono sostanze SVHC perché tossiche per la riproduzione di cat. 1B e PBT (anche cancerogene di cat. 2).

PFUnDA (C₁₁HF₂₁O₂). L'acido perfluoroundecanoico (hencosafluoroundecanoic acid) è una sostanza SVHC perché vPvB.

PFDoDA (C₁₂HF₂₃O₂). L'acido perfluorododecanoico (tricosfluorododecanoic acid) è una sostanza SVHC perché vPvB.

PFTTrDA (C₁₃HF₂₅O₂). L'acido perfluorotridecanoico (pentacosfluorotridecanoic acid) è una sostanza SVHC perché vPvB.

PFTDA (C₁₄HF₂₇O₂). L'acido perfluorotetradecanoico (heptacosafuorotetradecanoic acid) è una sostanza SVHC perché vPvB.

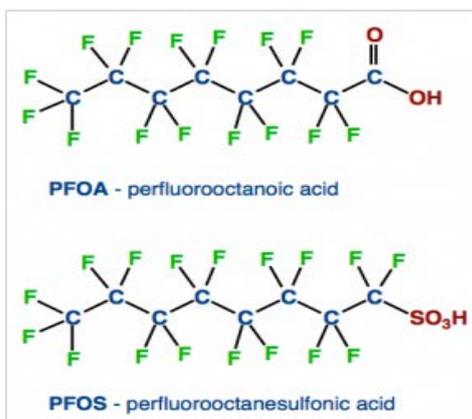
PFPeDA (C₁₅HF₂₉O₂). L'acido perfluoropentadecanoico (nonacosafuoropentadecanoic acid) è solo tossico per la riproduzione di cat. 2, non è nelle liste dell'ECHA, quindi non è presente sul mercato in Europa.

PFHxDA (C₁₆HF₃₁O₂). L'acido perfluoroesadecanoico (perfluoropalmitic acid) non è tossico ed è presente solo nella "Preregistration List".

Gli acidi perfluoroalchilsolfonici

PFBS (C₄HF₉O₃S). L'acido perfluorobutansolfonico (perfluorobutanesulphonic acid), i suoi sali e le sostanze ad esso correlate sono tutte SVHC perché presentano tossicità equivalente a quelle tossiche per il genere umano CMR (cat. 1A e cat. 1B) e a quelle equivalenti alle sostanze PBT nocive per l'ambiente. Insieme a questo acido, nella "Candidate List" sono riportate altri tre prodotti: il perfluorobutanosulfonyl fluoruro (C₄F₁₀O₂S), la perfluorobutano solfonammide (C₇H₈F₉NO₃S) e il trietilammonio perfluorobutansolfonato (C₁₂H₂₀F₉NO₃S).

PFHxS (C₆HF₁₃O₃S). L'acido perfluoroesansolfonico (perfluorohexane-1-sulphonic acid), i suoi sali e le sostanze correlate sono SVHC perché vPvB. Nella "Candidate List", insieme al PFHxS, sono incluse anche le seguenti sostanze: il sale di ammonio, quello di potassio e il prodotto di reazione con un imminodietanolo. Inoltre, nella stessa lista dell'ECHA, sono riportate, insieme al



PFHxS, altre 37 sostanze correlate. È stato recentemente proposto di inserire il PFHxS sia nella lista delle sostanze POP [16] sia nella "Restriction List" [17], con i suoi sali e le sostanze correlate, quindi a breve dovrebbe essere eliminata la loro presenza nei prodotti presenti sul mercato.

PFHpS (C₇HF₁₅O₃S). L'acido perfluoroeptansolfonico non è in nessuna lista dell'ECHA e quindi non è utilizzato in Europa.

PFOS (C₈HF₁₇SO₃). L'acido perfluorottansolfonico (heptadecafluorooctane-1-sulphonic acid) è tossico per la riproduzione di cat. 1B (anche cancerogeno di cat. 2 e tossico per il sistema acquatico di cat. 2). Dal 2010 è nella lista delle sostanze POP [15] e per questo, pur essendo tossico, non è stato inserito nella "Candidate List" o nella "Restriction List" ma è presente solo nella "Preregistration List". Il PFOS è incluso nella lista dei POP insieme ai suoi derivati, ossia PFOSEX (C₈F₁₇SO₂X) (X= OH, sali, metalli, alogenuri, ammidi, polimeri ed altri derivati). Le restrizioni sul PFOS e sulle sostanze correlate sono le seguenti: devono essere presenti nei prodotti sul mercato in concentrazioni <0,001%; in tessili e vernici in quantità <1 µg/m²; potranno essere utilizzati solo in materiale fotografico. Inoltre, l'uso dei PFOS è proibito dalla legislazione europea sui cosmetici. Nel 2020, invece, è stato deliberato che il PFOS può essere utilizzato per la placcatura di metalli in circuiti chiusi [18].

Altri perfluoroacidi

HFPO-DA (C₆H F₁₁O₃). Questo PFAS è il prodotto di reazione fra il perfluoropropilene epossido e un alcool fluorurato [2,3,3,3-tetrafluoro-2-(heptafluoropropoxy) propionic acid], con i suoi sali di K⁺ e di NH₄⁺ e alogenuri acilici, perché presenta una tossicità equivalente alle sostanze CMR (di cat. 1A e cat. 1B) e tossicità equivalente alle sostanze PBT.

cc604 (C₆HF₉O₆). Il difluoro ([2,2,4,5-tetrafluoro-5-(trifluoromethoxy)-1,3-dioxolan-4-yl-oxo)acetic acid] è una sostanza che provoca danni agli occhi di cat. 1, STOT (Specific Target Organic Toxicity) di cat. 2 ed è al momento presente solo nella "Registration List". Recentemente

sono nati dubbi sulla sua bassa tossicità e a Spinetta Marengo, dove viene prodotto in Italia, ci si attende che venga presto inserito dall'ECHA nella "Candidate List" [19].

Conclusioni

Tutti i PFAS che il 19 novembre 2020 sono stati riportati in un documento dell'ARPA Veneto [3] e che sono stati ricercati nell'area del Po e dei bacini fluviali italiani [4], sono proprio gli acidi perfluoroalchilici e gli acidi perfluoroalchilsolfonici, citati in questa nota. Non sono stati invece esaminati dall'ARPA Veneto solo gli acidi perfluoroalchilici da C2 a C5 e da C15 e C16, descritti in questa nota, perché, oltre ad essere poco tossici, sono poco o non utilizzati in Europa. Gli acidi perfluoroalchilici da C6 a C14 sono tutti molto tossici e saranno in futuro soggetti a restrizione al loro uso in Europa [2], con eccezione del C8 che è già in restrizione. Gli acidi perfluoroalchilsolfonici in commercio in Europa sono tutti molto tossici ed è prevista la loro restrizione [13, 17] con la sola eccezione, al momento, del C4.

Bibliografia

- [1] F. Trifirò, *La Chimica e l'Industria Newsletter*, 2020, 7(5), 15.
- [2] <https://echa.europa.eu/it/hot-topics/perfluoroalkyl-chemicals-pfas>
- [3] https://www.minambiente.it/sites/default/files/archivio/allegati/reach/Polesello_PFAS.pdf
- [4] <https://www.arpa.veneto.it/arpav/pagine-generiche/sostanze-perfluoro-alchiliche-pfas>
- [5] <https://echa.europa.eu/it/candidate-list-table>
- [6] <https://echa.europa.eu/it/authorisation-list>
- [7] <https://echa.europa.eu/substances-restricted-under-reach>
- [8] <https://echa.europa.eu/it/registry-of-restriction-intentions/-/dislist/details/0b0236e18195edb3>
- [9] <https://www.echa.europa.eu/it/web/guest/information-on-chemicals/evaluation/community-rolling-action-plan/corap-table>
- [10] <https://echa.europa.eu/it/information-on-chemicals/registered-substances>
- [11] <https://www.echa.europa.eu/information-on-chemicals/pre-registered-substances>
- [12] [EU Regulates PFOA Chemicals Under POP Recast | SGS 15 June 2020](https://www.sgs.com/en/news/2020/06/safeguards-09620-eu-regulates-pfoa-chemicals-under-pop-recast)
- [13] <https://echa.europa.eu/it/registry-of-restriction-intentions/-/dislist/details/0b0236e18323a25d>
- [14] <https://www.sgs.com/en/news/2020/06/safeguards-09620-eu-regulates-pfoa-chemicals-under-pop-recast>
- [15] <https://www.echa.europa.eu/es/list-of-substances-subject-to-pops-regulation>
- [16] <https://cswab.org/wp-content/uploads/2018/09/PFHxS-POPs-Review-Committee-Risk-Profile-Draft-April-2018-1.pdf>
- [17] <https://echa.europa.eu/it/-/echa-s-committees-recommend-restricting-a-subgroup-of-pfas>
- [18] [EUR-Lex - 32020R1203 - EN - EUR-Lex \(europa.eu\)](https://eur-lex.europa.eu/lexuris/ui/entry/32020R1203)
- [19] [cC6O4: ampliamento, si deciderà senza che l'Europa l'abbia analizzato - AlessandriaNews \(ilpiccolo.net\)jex_XVII.html](https://www.ilpiccolo.net/jex_XVII.html)