

ALLEGATO TECNICO

I PFAS (sostanze perfluoroalchiliche) sono un vasto gruppo di composti chimici sintetici resistenti a calore, acqua e grassi, usati per rendere impermeabili tessuti, carta, utensili da cucina antiaderenti e imballaggi alimentari. Questa loro ampia diffusione nei cicli produttivi ha determinato nel tempo una loro diffusione nell'ambiente in particolare nelle matrici acqua, suolo, aria ed anche negli alimenti quali pesce, uova, carne, a causa della loro persistenza e capacità di bioaccumularsi, creando potenziali rischi per la salute umana e per l'ambiente.

I PFAS possono essere presenti nei pesticidi in diverse forme, contribuendo alla contaminazione ambientale e alimentare; nei pesticidi compaiono sotto forma di:

- **Ingredienti Attivi:** molti pesticidi moderni contengono molecole sintetizzate con legami carbonio-fluoro per aumentarne la stabilità e l'efficacia contro i parassiti. In Europa, circa **37 sostanze attive** autorizzate sono classificate come PFAS.
- **Coformulanti (Inerti):** i PFAS possono essere aggiunti come "ingredienti inerti" per migliorare le proprietà del prodotto, ad esempio come tensioattivi o propellenti;

Inoltre, le loro caratteristiche come ritardanti di fiamma ne ha visto un utilizzo diffuso sia nella protezione attiva (schiumogeni), sia nella protezione passiva (rivestimenti o imbibenti per materiali) da incendi.

Come appare evidente da quanto sopra riportato i PFAS possono aver raggiunto tutte le matrici ambientali, ossia acqua (superficiale e sotterranea), biota, suolo e sottosuolo ed aria.

Si rende pertanto necessario procedere ad uno studio finalizzato all'acquisizione di dati su ogni matrice, per comprendere il grado di diffusione, e l'entità della stessa che i PFAS hanno già nelle matrici ambientali; lo studio si inserisce però in un quadro normativo al momento debole ma che evolverà in maniera stringente come testimoniato da alcune direttive comunitarie già approvate o in via di approvazione.

ARPAT già dal 2017 ha iniziato a lavorare sulla determinazione analitica di queste sostanze (inizialmente 6, poi estese a 14 negli ultimi mesi) inizialmente in matrici "pulite" quali acque superficiali e sotterranee, ed acque marine; successivamente la parte analitica è stata estesa a matrici più complesse (biota e scarichi).

Le attività svolte da ARPAT, che ricadono nell'ambito dei monitoraggi (acque superficiali MAS, acque sotterranee MAT, acque destinate alla potabilizzazione POT, acque destinate alla vita pesci VTP, acque destinate alla vita dei molluschi VTM), dall'anno 2017 all'anno 2025 si possono sintetizzare nella seguente tabella.

Tipologia di matrice	Punti di campionamento	Determinazioni analitiche
Acque superficiali MAS	262	n° 2776 determinazioni su ogni singolo congenere PFBA, PFBS, PFHXA, PFOA, PFPEA, POS A cui aggiungere n° 92 determinazioni su BIOTA per PFOS
Acque sotterranee MAT	415	n° 1379 determinazioni su ogni singolo congenere PFBA, PFBS, PFHXA, PFOA, PFPEA, PFOS

Tipologia di matrice	Punti di campionamento	Determinazioni analitiche
Acque marino-costiere MAR	129	n° 26 determinazioni su ogni singolo congenere PFBA, PFBS, PFHXA, PFOA, PFPEA, PFOS a cui si devono aggiungere n° 130 determinazioni su BIOTA per PFOS
Acque potabilizzazione POT	52	n° 524 determinazioni su ogni singolo congenere PFBA, PFBS, PFHXA, PFOA, PFPEA, PFOS
VTP	13	
Acque vita pesci VTP	72	n° 676 determinazioni su ogni singolo congenere PFBA, PFBS, PFHXA, PFOA, PFPEA, PFOS
Acque vita molluschi VTM	16	N° 82 determinazioni su ogni singolo congenere PFBA, PFBS, PFHXA, PFOA, PFPEA, PFOS

Come detto in precedenza, a queste devono aggiungersi le determinazioni analitiche sugli scarichi di impianti di depurazione industriali e civili.

Proposta di attività

Le attività del piano di azione si possono sintetizzare nel seguente elenco:

1. Messa a sistema di tutti i dati analitici attualmente in possesso ARPAT, realizzando carta tematica sulla matrice acqua superficiale (MAS) e acqua sotterranea (MAT).
2. Predisposizione delle seguenti carte tematiche di dettaglio:
 - a. (MAS/MAT/POT) -VS- impianti AIA di trattamento rifiuti;
 - b. (MAS/MAT/POT) -VS- compresori industriali toscani (tessile, conciario, cartario, meccanico, etc);
 - c. (MAS/MAT/POT) -VS- impianti di depurazione reflui urbani (IDL);
 - d. (MAS/MAT/POT) -VS- impianti di depurazione reflui industriali (ITL);
 - e. (MAS/MAT/POT) -VS- aree di inquinamento diffuso per parametri riconducibili a sostanze contenenti PFAS.

La predisposizione di queste carte tematiche permetterà di comprendere eventuali focolai di diffusione di sostanze PFAS dovuti a determinate attività nelle matrici acqua superficiale e sotterranea, ed intraprendere azioni di mitigazione e/o successive pianificazioni di attività di monitoraggio dedicate.

3. **Attività analitica di laboratorio** finalizzata alla messa a punti dei metodi per le matrici suolo e sottosuolo ed aria. Per le matrici acqua e suolo proseguiranno le attività di determinazione analitica, con efficientamento delle linee di produzione finalizzata ad un aumento della produttività. Per la matrice aria occorre acquisire nuova strumentazione sia per le attività di campionamento che di analisi in quanto sono necessarie particolari linee strumentali per ridurre la presenza di falsi positivi visto che queste sostanze risultano presenti in molti manufatti incluse le strumentazioni di laboratorio (Strumentazione da acquistare, e quindi da finanziare, per adeguare la strumentazione esistente nella sede di AVL, GCMS con desorbitore termico, per un valore di circa 70.000 € oltre IVA per autocampionatore per canister da collegare, 10-12 canister, colonne cromatografiche specifiche, trappole criofocalizzazione specifiche a cui sono da aggiungere almeno altri circa 15.000 euro oltre IVA per linea di campionamento aria).

4. Coinvolgimento delle associazioni di categoria, su base volontaria, dei vari comprensori al fine di acquisire dati in merito alla presenza di PFAS negli scarichi e di conseguenza nelle materie prime utilizzate per la produzione.
5. Coinvolgimento dell'Autorità Idrica Toscana al fine di verificare la presenza di PFAS negli scarichi dei depuratori ancora non monitorati da ARPAT. Questo tipo di analisi permetterà di comprendere il contributo delle attività domestiche nella diffusione dei PFAS.
6. Ulteriori attività di campionamento.

Metodi normati per la determinazione dei PFAS nelle acque.

In conseguenza della loro ampia diffusione e persistenza, della loro capacità di bioaccumulo, nonché delle loro proprietà tossicologiche, i PFAS hanno richiamato una crescente attenzione da parte della comunità scientifica internazionale e delle autorità regolatorie europee competenti, con provvedimenti quali ad esempio l'inclusione del PFOS (acido perfluorottansolfonico) tra i composti pericolosi e prioritari da sottoporre a monitoraggio nei corpi idrici (Direttiva 2013/39/EU) e la successiva introduzione di PFBA, PFPeA, PFHxA, PFBS e PFOA (D.Lgs 172/2015)

Insieme a molti contaminanti emergenti, la cui lista è in continuo aggiornamento e accrescimento, con i PFAS si rende dunque ad oggi necessaria e non procrastinabile la disponibilità di nuovi metodi analitici che rendano possibile processare un numero elevato di campioni conseguenti dall'inserimento di queste sostanze in programmi di monitoraggio delle matrici ambientali.

Tabella metodi analitici di riferimento PER MATRICE ACQUA

Matrice	Metodo analitico	LOQ (ng/L)	Tecnica analitica	Metodo campionamento ⁽¹⁾
Acque sotterranee, di scarico e destinate al consumo umano	ASTM D7979-20	>5 ⁽¹⁾ >1 ⁽³⁾	LCMS/MS ⁽⁵⁾	ASTM D7979-20
Acque destinate al consumo umano ma applicabili dopo validazione anche a acque sotterranee, superficiali e acque di scarico depurate	UNI EN ISO 17892:2024	>1 ⁽²⁾ <1 ⁽³⁾	LCMS/MS ⁽⁵⁾	ISO 5667-1 ISO 5667-3
Acque destinate al consumo umano ma applicabili dopo validazione anche a acque sotterranee, superficiali e acque di scarico depurate	ISO 21675:2019	>ND ⁽³⁾	LCMS/MS ⁽⁵⁾	ISO 5667-1 e ISO 5667-3
Acque destinate al consumo umano, a acque sotterranee, superficiali e acque di scarico depurate, rifiuti liquidi, solidi e biosolidi e tessuti	EPA 1633:2024	> ND ⁽⁴⁾ ⁽⁶⁾	LCMS/MS ⁽⁵⁾	EPA 1633:2024
Acque sotterranee, superficiali e acque di scarico depurate	EPA 8327:2021	> ND ⁽⁴⁾ ⁽⁶⁾	LCMS/MS ⁽⁵⁾	EPA 8327:2021
Acque destinate al consumo umano, a acque sotterranee, superficiali e acque di scarico depurate, rifiuti liquidi, solidi e biosolidi e tessuti	EPA 537.1:2020	> ND ⁽⁴⁾ ⁽⁶⁾	LCMS/MS ⁽⁵⁾	EPA 537.1:2020

⁽¹⁾ I contenitori devono essere in PP

⁽²⁾ Iniezione diretta del campione previa filtrazione;

⁽³⁾ Preconcentrazione del campione mediante tecnica SPE (Solid Phase Extraction) *offline* per raggiungere i bassi limiti di quantificazione previsti dalle normative;

⁽⁴⁾ Analisi in diluizione isotopica e Standard Interno per ogni singolo analita;

⁽⁵⁾ LCMS/MS cromatografia liquida-spettrometria di massa tandem.

⁽⁶⁾ ND= Non Disponibile

Tabella metodi analitici di riferimento PER MATRICE SOLIDA

Matrice	Metodo analitico	LOQ (µg/Kg)	Tecnica analitica	Metodo campionamento (1)
Fanghi, Rifiuti, Terreni	ASTM D7968-23	> 20	LCMS/MS (2)	ASTM D7968-23
Acque destinate al consumo umano, acque sotterranee, superficiali e acque di scarico depurate, rifiuti liquidi, solidi e biosolidi e tessuti	EPA 1633:2024	> ND (3)	LCMS/MS (2)	EPA 1633:2024
Fanghi, Sedimenti, Rifiuti, Terreni	EPA 3550C:2007 + EPA 8327 2021	> ND (3)	LCMS/MS (2)	ND (3)

(1) I contenitori devono essere in PP;

(2) LCMS/MS cromatografia liquida-spettrometria di massa tandem;

(3) ND = Non Disponibile

Tabella metodi analitici di riferimento PER MATRICE ARIA

Matrice	Metodo analitico	LOQ (µg/Kg)	Tecnica analitica	Metodo campionamento
ARIA	EPA OTM 45	> ND	LCMS/MS	EPA OTM 45
ARIA	EPA OTM 50	> ND	GCMS o GCMS/MS	EPA OTM 50 (*)

(*) il campionamento viene effettuato in canister; esistono note applicative di Markes che prevedono campionamento su tubi a desorbimento termico (application note 158, 167 e 177)

Non vi sono laboratori accreditati per questi metodi.

Molti di questi metodi prevedono l'acquisizione strumentale con un sistema LC/MS/MS, ovvero, un cromatografo liquido con uno spettrometro di massa a triplo quadrupolo, come detector. In ARPAT viene utilizzata una tecnica di spettrometria ad alta risoluzione LCHRMS (Spettrometro di massa Orbitrap) e ad oggi non vi sono metodi normati che prevedono tale tecnica e per tale motivo i nostri metodi sono attualmente dichiarati come metodi interni, tuttavia, essendo basati su tecniche strumentali più sensibili del sistema a spettrometria di massa triplo quadrupolo, per poter essere accreditati devono avere una validazione completa pur avendo alcune fasi del procedimento analitico (campionamento e estrazione/preconcentrazione SPE OffLine) analoghe a quelle dei metodi ISO o EPA.

Attualmente vengono ricercati:

- il PFOS nel Biota (pesci e molluschi),
- sei PFAS previsti dal D.Lgs 172/2015, riportati sopra.

Tuttavia, è stato iniziato il dosaggio di 15 PFAS: PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnA, PFDoA, PFTrA, PFTeA, PFBS, PFHxS, PFOS e ADONA.

Si ricorda che per le acque potabili in Italia, la normativa sui PFAS si sta adeguando a limiti più stringenti. Secondo il D.Lgs. 18/2023, la somma di PFAS (24 molecole) è fissata **0,10 µg/L (100 ng/L)**. In via di recepimento (D.Lgs. 102/2025), il limite per la somma di 4 PFAS (PFOA, PFOS, PFNA, PFHxS) è fissato a **0,02 µg/L (20 ng/L)**, con limiti anche per i PFAS totali.

Si allega infine la lista delle 30 sostanze PFAS che sono citate nella normativa delle acque potabili (D.Lgs 102/2025) che ricomprendono le 24 sostanze del D.Lgs. 18/2023.

Elenco dei PFAS ricercabili
(DLgs 19 giugno 2025, n. 102 - ALLEGATO III (articolo 12) – Parte B - Punto 3)

- cloro-perfluoropolietere carbossilato, MFS-N2 (ADV-N2)
- cloro-perfluoropolietere carbossilato, MFS-N3 (ADV-N3)
- cloro-perfluoropolietere carbossilato, MFS-N4 (ADV-N4)
- cloro-perfluoropolietere carbossilato, MFS-N5 (ADV-N5)
- cloro-perfluoropolietere carbossilato, MFS-M3 (ADV-M3)
- cloro-perfluoropolietere carbossilato, MFS-M4 (ADV-M4)
- acido perfluorobutanoico (PFBA)
- acido perfluoropentanoico (PFPeA)
- acido perfluoroesanoico (PFHxA)
- acido perfluoroeptanoico (PFHpA)
- acido perfluorooctanoico (PFOA)
- acido perfluorononanoico (PFNA)
- acido perfluorodecanoico (PFDA)
- acido perfluorundecanoico (PFUnDA)
- acido perfluorododecanoico (PFDoDA)
- acido perfluorotridecanoico (PFTrDA)
- acido perfluorobutanossolfonico (PFBS)
- acido perfluoropentansolfonico (PFPeS)
- acido perfluoroesansolfonico (PFHxS)
- acido perfluoroeptansolfonico (PFHpS)
- acido perfluorooctansolfonico (PFOS)
- acido perfluorononansolfonico (PFNS)
- acido perfluorodecansolfonico (PFDS)
- acido perfluoroundecansolfonico (PFUnDS)
- acido perfluorododecansolfonico (PFDoDS)
- acido perfluorotridecansolfonico (PFTrDS)
- acido 2,3,3,3-tetrafluoro-2-(eptaffluoropropossi)propanoico (HFPO-DA o GenX)
- acido dodecafluoro-3H-4,8-diossanonanoico (ADONA)
- fluorotelomero solfonato (6:2 FTS)
- acido difluoro«[2,2,4,5- tetrafluoro-5- (trifluorometossi)-1,3-diossolan-4-yl]ossi»acetico (C6O4)