

Oggetto: Richiesta istituzione limite specifico parametrico per l'Acido Trifluoroacetico (TFA) nelle acque destinate al consumo umano (D.Lgs 18/203)

Con riferimento alla richiesta in oggetto* si rappresenta quanto segue.

Premessa

L'acido trifluoroacetico (TFA, CF_3COOH) ha origine da molteplici sorgenti puntuali e diffuse, esclusivamente, o in assoluta prevalenza negli ultimi decenni, di natura antropica, e presenta caratteristiche di diffusione e persistenza molto marcate nei diversi comparti ambientali, in particolare nelle acque.

La contaminazione da TFA nelle acque meteoriche, risorse idriche naturali, acque da destinare e destinate al consumo umano ed acque imbottigliate è attualmente posta in evidenza in molti paesi, come pure la sostanziale impossibilità di rimozione su vasta scala della sostanza dalle acque contaminate mediante trattamenti anche avanzati, a prescindere dai costi.

A livello nazionale, dati preliminari sulle concentrazioni di TFA nelle acque sono stati di recente acquisiti e resi disponibili a questo Istituto da gestori idro-potabili, con il coordinamento della Federazione Utilitalia, su base volontaria, inquadrandosi nell'analisi di rischio condotta nell'ambito dei piani di sicurezza dell'acqua (PSA), non essendo, allo stato, il monitoraggio del TFA oggetto di regolamentazione sul piano europeo e/o nazionale.

I dati internazionali e nazionali, il quadro delle conoscenze sulle diverse vie di immissione e circolazione del TFA nell'ambiente, nel quale ha particolare rilievo la valutazione dello scenario di rilascio della sostanza attraverso la degradazione in atmosfera di gas refrigeranti di ultima refrigerazione al 2050-2100, consolidano l'evidenza di contaminazioni la cui entità si prevede in rilevante crescita, rappresentando condizioni che nel lungo periodo potrebbero anche pregiudicare l'accesso all'acqua in diverse circostanze territoriali, date le limitate misure di mitigazione attuabili.

* Si riscontrano contestualmente le richieste del Ministero della Salute in recepimento di nota Utilitalia 1466/2024/DG indirizzata a Direzione Prevenzione Sanitaria del Ministero della Salute e Centro Nazionale per la sicurezza delle acque – ISS, e richiesta Utilitalia 1467/2024/DG indirizzata a Presidenza ISS.



In tale contesto, si ritiene di dover rappresentare che lo scrivente Istituto, nel definire e raccomandare nel presente parere azioni integrative nella normativa di settore – in particolare D.Lgs. 18/2023 – quali tra l'altro l'introduzione del parametro TFA in Allegato I parte B, con un valore di parametro adeguatamente conservativo, quale misura di prevenzione sanitaria collettiva, ritiene in ogni caso necessaria ed urgente la valutazione da parte di codesto Ministero di ogni azione a livello nazionale, europeo ed internazionale, che, coinvolgendo le molte parti interessate, possa aumentare il livello di protezione delle acque naturali e potabili dalle contaminazioni di TFA. Tale azione, che deve in ogni caso attivare o innestarsi su politiche europee e globali, dovrebbe primariamente consistere nella graduale riduzione di utilizzo e sostituzione di prodotti precursori di TFA per molteplici utilizzi industriali e civili o anche sanitari in scala di priorità quale misura di elezione per prevenire i rilevanti rischi di medio-lungo periodo associati alla presenza del parametro nelle acque di diversa origine e destinazione d'uso.

Caratteristiche dell'acido trifluoroacetico (TFA, CF_3COOH)

L'acido trifluoroacetico (TFA, CF_3COOH) è un composto a catena ultra-corta della famiglia degli acidi perfluorocarbossilici (PFCA) che comprendono tutte le sostanze che hanno un gruppo carbossilico e almeno una frazione perfluoroalchilica $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ (dove $n \geq 1$).

Il TFA è un composto presente in natura, e si forma attraverso la degradazione di un gran numero di sostanze fluorurate contenenti uno o più gruppi trifluorometilici (C-CF_3). Nell'intervallo di pH rilevante per l'ambiente, la molecola si presenta come trifluoroacetato. Il TFA è altamente solubile in acqua e scarsamente adsorbito al suolo, nei sedimenti e sulla materia organica. La sostanza è quindi molto mobile ed entra nel ciclo naturale dell'acqua rapidamente dall'atmosfera, dai suoli e attraverso le acque reflue, con elevata capacità di dispersione e diffusione. Di conseguenza, il TFA può essere rilevato anche in acque prelevate ad una notevole distanza rispetto alle fonti di immissione.

Data la forza del legame carbonio-fluoro e la sua scarsa ossidabilità, il TFA è molto stabile e, allo stato delle conoscenze attuali, non esistono condizioni ambientali conosciute in cui la molecola si degrada: di qui la connotazione di sostanza molto persistente.

Grazie alla sua forza acida e alla stabilità conferita dal gruppo trifluorometilico (CF_3), trova diverse applicazioni sia nel settore industriale sia nella ricerca scientifica, ad esempio è impiegato come catalizzatore e reagente in numerose sintesi organiche, specialmente per la produzione di composti fluorurati, come solvente per analisi di spettrometria di massa e cromatografia liquida e per la purificazione e modificazione delle catene proteiche. Secondo l'Agenzia europea per le sostanze chimiche (ECHA), sia l'acido che il suo sale di potassio sono prodotti e/o importati in in quantità rilevanti nell'Unione europea rispettivamente con 1000-10.000 t e 100-1000 t l'anno. La letteratura scientifica che considera la contaminazione e il rischio di TFA associato alle acque sta sviluppandosi notevolmente negli anni più recenti¹.

Oltre ad essere emesso in ambiente come sostanza chimica di base, il TFA può formarsi virtualmente a partire da ogni sostanza chimica la cui struttura molecolare include un gruppo C-CF_3 . Nell'atmosfera, il TFA può formarsi a partire da precursori volatili mediante ossidazione fotochimica. Nei suoli, nell'acqua e nei sedimenti, molteplici sostanze chimiche possono degradarsi in TFA sia biologicamente che fotoliticamente: attualmente sono conosciuti quasi 2.000 potenziali precursori.

Di particolare rilevanza quale origine delle contaminazioni sono le sostanze chimiche che vengono rilasciate nell'ambiente in grandi quantità durante la loro applicazione e che si degradano nel corso del tempo. Queste

¹ Per le considerazioni nel presente parere ci si riferisce di seguito principalmente al rapporto tedesco https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/479/publikationen/hgp_reducing_the_input_of_chemicals_into_waters.pdf UBA – Umweltbundesamt (2020a): Ableitung eines gesundheitlichen Leitwerts für Trifluoressigsäure (TFA) ed al Rapporto UNEP Environmental Effects of Stratospheric Ozone Depletion, UV Radiation, and Interactions with Climate Change 2022 Assessment Report (<https://ozone.unep.org/system/files/documents/EEAP-2022-Assessment-Report-May2023.pdf>) e bibliografia ivi citata.

sostanze chimiche includono, in particolare, prodotti fitosanitari (pesticidi), refrigeranti, biocidi, agenti espandenti, ma anche farmaci veterinari e per uso umano.

Fonti antropiche di contaminazione ambientale da TFA

La preoccupazione ambientale e sanitaria correlata alla contaminazione da TFA nelle acque assume straordinario interesse a causa delle molteplici origini e delle massive introduzioni del composto che storicamente, attualmente, e nel medio lungo periodo gravano sull'ambiente, e sul destino ambientale caratterizzato dalla elevata persistenza, mobilità e diffusione della sostanza nelle acque dalle quali, di fatto non è rimovibile con alcun trattamento convenzionale.

Secondo le attuali conoscenze sono circa 150 le sostanze chimiche in grado di formare TFA, che contribuiscono in modo significativo alla contaminazione ambientale da TFA.

Un notevole apporto alla contaminazione delle acque interne da TFA è dovuto alla formazione della sostanza nell'atmosfera che, essendo altamente idrosolubile, entra nel ciclo idrico attraverso le precipitazioni.

In figura 1² è riportato uno schema dei comparti ambientali in cui il TFA viene introdotto attraverso percorsi di immissione puntuali e diffusi, considerando le interazioni tra fonti, percorsi di immissione e contaminazione. Si deve notare che le principali origini comprendono terreni agricoli, precipitazioni, scarichi industriali e impianti di trattamento delle acque reflue municipali. La bonifica di terreni contaminati da PFAS è anche associata a formazione e contaminazione di TFA.

Le acque superficiali ricevono il contaminante prevalentemente attraverso emissioni dirette da fonti puntuali quali, tra l'altro, biocidi, farmaci o residui di produzione chimica.

Il TFA nel suolo è principalmente ricondotto a immissioni diffuse, specialmente residui di pesticidi, ma anche applicazione di biocidi o farmaci, letame o liquami utilizzati come ammendanti e concimi.

Sorgenti di immissioni diffuse attraverso l'aria comprendono anche refrigeranti e agenti espandenti, pesticidi o gas anestetici. Da questi comparti, il TFA viene trasportato ulteriormente, attraverso immissioni indirette, nelle acque sotterranee e nel mare.

Il TFA è presente nell'ambiente come risultato di un'ampia gamma di fonti, principalmente antropogeniche – soprattutto in epoca più recente, sia come rilascio diretto che come degradazione di composti precursori.

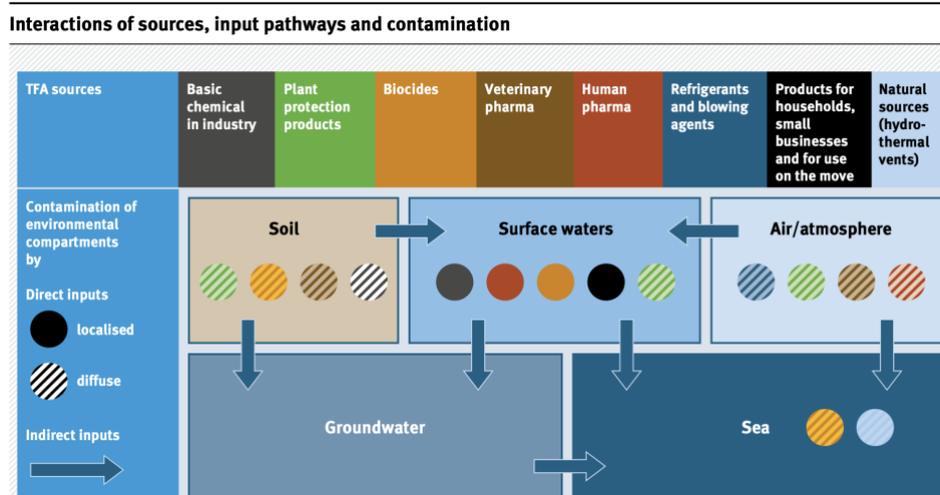


Figura 1.Rif. nota 2

² DECRETO LEGISLATIVO 23 febbraio 2023, n. 18. Attuazione della direttiva (UE) 2020/2184 del Parlamento europeo e del Consiglio, del 16 dicembre 2020, concernente la qualità delle acque destinate al consumo umano. (23G00025) (GU n.55 del 6-3-2023)

Nel contesto globale, le fonti principali possono essere raggruppate in alcune categorie generali, tra cui:

- fonti geogeniche
- effluenti e rilasci derivanti dalla produzione di sostanze chimiche fluorurate
- combustione e degradazione di sostanze chimiche fluorurate nei rifiuti commerciali e domestici
- degradazione biologica e ambientale di sostanze chimiche, come farmaci, pesticidi, gas refrigeranti, che contengono atomi di fluoro, in particolare la parte -CF₃.

Essendo un composto ampiamente impiegato nella sintesi organica come solvente, catalizzatore e reagente di partenza per la produzione di numerosi composti fluorurati, i siti industriali possono fungere da fonti puntuali primarie (tramite emissioni transienti o scarichi di acque reflue) e/o secondarie (attraverso la degradazione di molecole precursori).

In uno studio condotto nel 2016-2017 nel sud-ovest della Germania sono stati riscontrati livelli di TFA fino a 140 µg/L nelle acque potabili e superficiali, identificando come fonte di contaminazione le acque reflue di un impianto industriale, specializzato nella produzione e lavorazione di TFA³. Inoltre, molte molecole precursori vengono spesso rilasciate dalla stessa fonte, contribuendo alla contaminazione totale da TFA attraverso la degradazione come ad esempio l'ossidazione eterogenea di PFOSA (perfluorottano sulfonamide) che può portare alla formazione di TFA⁴.

Anche i sistemi di trattamento delle acque reflue civili (WWTP) possono essere considerate fonti primarie e secondarie di TFA, poiché molti precursori chimici, inclusi farmaci e biocidi, non vengono eliminati nei processi convenzionali di trattamento e contribuiscono alla formazione di TFA attraverso degradazioni biotiche e abiotiche, ad esempio per ozonizzazione e fotodegradazione⁵. Le discariche rappresentano inoltre una fonte significativa di PFAS, e contribuiscono in modo rilevante alla contaminazione da TFA tramite la degradazione di prodotti fluorurati come cosmetici, prodotti farmaceutici e altri beni di consumo; in Svezia, sono stati registrati livelli di TFA fino a 6,9 µg/L nel percolato di discarica⁶.

Il TFA può essere generato anche come prodotto di degradazione durante i processi di trattamento delle acque progettati per la rimozione di PFAS a catena lunga. Questo aspetto diventa particolarmente rilevante considerando la crescente rilevanza della rimozione della contaminazione da PFAS dall'acqua potabile, dalle acque reflue civili e industriali.

Recentemente, è stato dimostrato che gli acidi perfluorocarbossilici (PFCA), possono essere mineralizzati attraverso reazioni a cascata in una miscela di dimetilsolfossido/acqua e idrossido di sodio per formare una serie di molecole non fluorurate e TFA⁷.

Un'altra fonte indiretta nota di TFA è la termolisi dei prodotti fluoropolimerici durante il loro uso o incenerimento. Ellis et al. descrivono nel loro studio il meccanismo di degradazione completo per la termolisi di fluoropolimeri come PTFE (politetrafluoroetilene), CPTFE (cloropolitrifluoroetilene), ECTFE (etilene-clorotrifluoroetilene) e PFEPE (politetrafluoroetilene-co-tetrafluoroetilene-perfluoropropilene) evidenziando nei risultati ottenuti che i principali prodotti erano rappresentati dal TFA e il clorodifluoroacetato⁸.

³ Scheurer, M., Nödler, K., Freeling, F., Janda, J., Happel, O., Riegel, M., ... & Brauch, H. J. (2017). Small, mobile, persistent: Trifluoroacetate in the water cycle—Overlooked sources, pathways, and consequences for drinking water supply. *Water research*, 126, 460-471.

⁴ Lv, K., Gao, W., Meng, L., Xue, Q., Tian, H., Wang, Y., & Jiang, G. (2020). Phototransformation of perfluorooctane sulfonamide on natural clay minerals: A likely source of short chain perfluorocarboxylic acids. *Journal of hazardous materials*, 392, 122354.

⁵Tisler, S., Zindler, F., Freeling, F., Nödler, K., Toelgyesi, L., Braunbeck, T., & Zwiener, C. (2019). Transformation products of fluoxetine formed by photodegradation in water and biodegradation in zebrafish embryos (*Danio rerio*). *Environmental science & technology*, 53(13), 7400-7409

⁶ Björnsdotter, M. K., Yeung, L. W., Kärrman, A., & Jogsten, I. E. (2019). Ultra-short-chain perfluoroalkyl acids including trifluoromethane sulfonic acid in water connected to known and suspected point sources in Sweden. *Environmental science & technology*, 53(19), 11093-11101.

⁷ Trang, B., Li, Y., Xue, X. S., Ateia, M., Houk, K. N., & Dichtel, W. R. (2022). Low-temperature mineralization of perfluorocarboxylic acids. *Science*, 377(6608), 839-845.

⁸ Ellis, D. A., Mabury, S. A., Martin, J. W., & Muir, D. C. (2001). Thermolysis of fluoropolymers as a potential source of halogenated organic acids in the environment. *Nature*, 412(6844), 321-324

Tra le varie fonti antropogeniche di TFA, la degradazione attraverso ossidazione dei precursori gassosi rappresenta la principale fonte di rilascio nell'ambiente⁹. In particolare, i refrigeranti di nuova generazione, quali le idrofluoroolefine (HFO), sostituti dei refrigeranti tradizionali, come i clorofluorocarburi (CFC), gli idroclorofluorocarburi (HCFC) e gli idrofluorocarburi (HFC), il cui utilizzo è stato soggetto a restrizioni sotto l'egida del Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone. Sebbene questa graduale diffusione dei refrigeranti legacy sta avendo benefici per il clima, avendo una vita atmosferica breve e ridotti GWP (potenziali di riscaldamento globale) e non riducendo l'ozono stratosferico, gli HFO sono responsabili di rilasci di TFA attraverso la degradazione ossidativa nell'atmosfera, in quantità ben più rilevanti rispetto ai composti e prodotti impiegati nei precedenti decenni¹⁰.

È rilevante sottolineare la criticità sul piano ambientale e sanitario che emerge dal quadro restituito dai dati del più recente Rapporto "UNEP 2022 Assessment Report of the Environmental Effects Assessment Panel" in cui si ravvisa che il decadimento di numerosi refrigeranti di ultima generazione - composti sostitutivi dei clorofluorocarburi (CFC), quali HFC227ea, HFC1234yf, FK-5-1-12, genera TFA con un rendimento molare pari al 100%.

Sulla base delle stime delle emissioni globali di TFA-equivalenti a partire dai refrigeranti HFC-134a e HFO-1234yf, l'UNEP stima un incremento di concentrazione di TFA negli oceani dall'attuale valore assunto pari a 200 ng/litro in un range di 244-246 ng/l nel 2050 e 266-284 ng/l nel 2100. Tale assunzione è certamente critica in quanto associabile ad un proporzionale trend di crescita della contaminazione delle acque interne e, pertanto, ad uno scenario di significativo aumento dell'esposizione umana a TFA attraverso utilizzi e consumi di acque, data la oggettiva impossibilità di rimozione della molecola nelle fasi di ciclo idrico integrato.

Origine naturale del TFA

I primi studi effettuati sulla diffusione del TFA nelle acque marine^{11,12} e sulla correlazione delle concentrazioni di TFA con acque profonde datate tramite ¹⁴C, di età superiore ai 1.000 anni¹³ hanno sostenuto l'esistenza di fonti naturali di TFA in accordo con i livelli di concentrazione di TFA riscontrati in prossimità di zone con vulcani sottomarini¹³.

Nei fondali degli oceani i valori di concentrazione di TFA registrati sono stati di circa 200 ng/L equivalenti a circa 268×10^6 tonnellate di TFA negli oceani globali¹⁴.

Tuttavia, basandosi su analisi in diversi bacini oceanici, Scott et al.¹⁵ nel loro studio hanno riscontrato valori inferiori in un intervallo tra 61 e 205×10^6 tonnellate, pari a 45-152 ng/L. Dalla somma totale dell'uso e rilascio di fluidi refrigeranti (HFC-134a, HFC-143a e HFC-227) tra il 1990 e il 2015, la quantità totale di TFA che potrebbe essere stata prodotta teoricamente è pari a $4,5 \times 10^6$ tonnellate. Questo valore è significativamente inferiore rispetto al totale basato sull'intervallo di concentrazioni misurate negli oceani, che, utilizzando un intervallo di 10 volte, sarebbe equivalente a $27-270 \times 10^6$ tonnellate. Anche con questa ipotesi, la discrepanza sarebbe di 6-60 volte, un valore che risulta notevolmente superiore a quanto ricondotto all'attività antropogenica legata all'uso

⁹ Ellis, D. A., Martin, J. W., De Silva, A. O., Mabury, S. A., Hurley, M. D., Sulbaek Andersen, M. P., & Wallington, T. J. (2004). Degradation of fluorotelomer alcohols: a likely atmospheric source of perfluorinated carboxylic acids. *Environmental science & technology*, 38(12), 3316-3321.

¹⁰ Hurley, M. D., Wallington, T. J., Javadi, M. S., & Nielsen, O. J. (2008). Atmospheric chemistry of CF₃CFCH₂: Products and mechanisms of Cl atom and OH radical initiated oxidation. *Chemical Physics Letters*, 450(4-6), 263-267

¹¹ Kim, D., Kim, H., & An, Y.-J. (2021). Effects of synthetic and natural microfibers on *Daphnia magna*—Are they dependent on microfiber type? *Aquatic Toxicology*, 240, 105968. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2021.105968>

¹² Han, C., Sahle-Demessie, E., Varughese, E., & Shi, H. (2019). Polypropylene-MWCNT composite degradation, and release, detection and toxicity of MWCNTs during accelerated environmental aging. *Environmental Science: Nano*, 6(6), 1876-1894. <https://doi.org/10.1039/C9EN00153K>

¹³ Andrady, A., Pandey, K., & Heikkilä, A. (2019). Interactive effects of solar UV radiation and climate change on material damage. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 18(3), 804-825

¹⁴ Frank, H., Christoph, E. H., Holm-Hansen, O., & Bullister, J. L. (2002). Trifluoroacetate in ocean waters. *Environmental Science & Technology*, 36, 12-15. <https://doi.org/10.1021/es0101532>

¹⁵ Scott, B., Macdonald, R., Kannan, K., Fisk, A., Witter, A., Yamashita, N., Durham, L., Spencer, C., & Muir, D. (2005). Trifluoroacetate profiles in the Arctic, Atlantic, and Pacific oceans. *Environmental Science & Technology*, 39, 6555-6560. <https://doi.org/10.1021/es047975u>

degli HFC; questa differenza è quindi molto probabilmente – ancorchè indirettamente – attribuibile a fonti naturali.

La presenza di fonti naturali di TFA è stata evidenziata in alcuni studi in cui sono state rilevate concentrazioni di TFA anche nelle felci antartiche di 190 anni con concentrazioni tra i 6 e 56 ng/L e nelle calotte glaciali della Svezia con valori di 5 ng/L¹⁶, supportando la possibile esistenza di una fonte naturale di TFA.

La possibilità di contaminazione da TFA degli strati più antichi di ghiaccio da parte dell'acqua di disgelo da quelli più recenti è stata anche considerata. Harnisch et al. hanno ipotizzato che la fluorite nel granito sia una fonte naturale di TFA¹⁷. Sono state rilevate concentrazioni di sali di TFA nell'oceano nell'ordine di 200 ng/L anche in luoghi remoti, come gli Oceani Australi¹⁸. In campioni prelevati in prossimità delle bocche idrotermali sottomarine sono state rilevate concentrazioni maggiori rispetto all'acqua circostante, suggerendo che le bocche idrotermali potrebbero essere una fonte naturale di sali TFA¹⁹.

D'altra parte, concentrazioni molto basse di TFA sono state rilevate in campioni di acqua dolce protette, risalenti ad epoche preindustriali (>2.000 anni fa) provenienti dalla Groenlandia e dalla Danimarca, suggerendo l'assenza di fonti naturali significative²⁰.

L'attenzione è stata anche focalizzata sulle fonti atmosferiche di TFA nelle acque superficiali e nel ghiaccio, provenienti dalle precipitazioni, senza considerare misurazioni in altri corpi idrici, come laghi e saline situati in zone a bassa precipitazione e con limitata industria chimica del fluoro. Ad esempio, nel Mar Morto sono state registrate concentrazioni di 6.400 ng/L²¹. Il Mar Morto si trova in una valle tettonica con una storia di faglie geologiche e un volume di 114 km³, quindi tale concentrazione corrisponde a circa 730 tonnellate di TFA. È altamente improbabile che questa quantità di TFA (misurata negli anni '90) provenga interamente da fonti antropogeniche, rendendo anche in questo caso indirettamente plausibile l'esistenza di fonti geogeniche di TFA. In tale contesto, tuttavia, la teoria secondo cui il TFA possa derivare da fonti geogeniche è stata di recente oggetto di confutazione da parte di diversi autori²² sulla base di possibili errori analitici e metodologici associati ai dati prodotti, nonché sull'elevata variabilità nelle concentrazioni misurate in campioni prelevati a diverse profondità e in bacini oceanici differenti.

Presenza di TFA nelle precipitazioni atmosferiche

L'acido trifluoroacetico (TFA) è una sostanza che deriva dalla degradazione atmosferica dei gas fluorurati e tende a persistere nell'ambiente una volta depositato tramite le precipitazioni. Studi recenti confermano la sua presenza nelle piogge di diversi paesi, tra cui Cina e Germania, e nelle acque superficiali.

In particolare, la variabilità stagionale osservata nelle concentrazioni di TFA, attribuita ai cambiamenti stagionali nella radiazione UV e alla formazione fotochimica di radicali OH, evidenzia l'importanza dei fattori ambientali nel processo di produzione del TFA nell'atmosfera.

¹⁶ Von Sydow, L. M., Grimvall, A. B., Boren, H. B., Laniewski, K., & Nielsen, A. T. (2000). Natural background levels of trifluoroacetate in rain and snow. *Environmental science & technology*, 34(15), 3115-3118.

¹⁷ Harnisch, J., Frische, M., Borchers, R., Eisenhauer, A., & Jordan, A. (2000). Natural fluorinated organics in fluorite and rocks. *Geophysical Research Letters*, 27(13), 1883-1886.

¹⁸ Frank, H., Christoph, E. H., Holm-Hansen, O., & Bullister, J. L. (2002). Trifluoroacetate in ocean waters. *Environmental science & technology*, 36(1), 12-15

¹⁹ Scott, B. F., Macdonald, R. W., Kannan, K., Fisk, A., Witter, A., Yamashita, N., ... & Muir, D. C. G. (2005). Trifluoroacetate profiles in the Arctic, Atlantic, and Pacific oceans. *Environmental science & technology*, 39(17), 6555-6560.

²⁰ Nielsen, O. J., Scott, B. F., Spencer, C., Wallington, T. J., & Ball, J. C. (2001). Trifluoroacetic acid in ancient freshwater. *Atmospheric Environment*, 35(16), 2799-280

²¹ Frank, H., Klein, A., & Renschen, D. (1996). Environmental trifluoroacetate. *Nature*, 382, 34-34. <https://doi.org/10.1038/382034a0>

²² Joudan, S., DeSilva, A. O., & Young, C. (2021). Insufficient evidence for the existence of natural trifluoroacetic acid. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 23, 1641-1649. <https://doi.org/10.1039/d1em00306b>

Ad esempio, uno studio condotto in 28 città della Cina su campioni di pioggia raccolti nel 2016 ha evidenziato quantità rilevabili di TFA in tutti i campioni con concentrazioni variabili da un minimo di 9,1 a un massimo di 320 ng/L di TFA e flussi da 160 a 16.000 ng/m² al giorno²³.

Anche in Germania è stato condotto uno studio sulle concentrazioni di TFA presenti in campioni di pioggia prelevati in otto località da febbraio 2018 a febbraio 2019 che ha mostrato una variabilità stagionale delle concentrazioni nell'arco di un anno²⁴. In particolare, in tutti i siti analizzati, la frequenza di rilevamento è risultata superiore al 90%, eccetto che nei mesi di dicembre, gennaio e febbraio. La concentrazione mediana più alta pari a 703 ng/L di TFA è stata rilevata a giugno 2018. Nel corso dell'anno, i flussi giornalieri nei siti di raccolta hanno mostrato una variabilità minore, con un flusso mediano massimo di 774 ng/m² e un minimo di circa 205 ng/m² al giorno di TFA. Tale studio è proseguito per un ulteriore anno evidenziando l'andamento riportato in figura 2. In tal caso la fonte del TFA è probabilmente la degradazione dei gas fluorurati nella troposfera, e gli autori dello studio associano la stagionalità dei livelli di concentrazione rilevati ai cambiamenti stagionali della radiazione UV solare e alla formazione fotochimica di radicali OH, responsabili della produzione di TFA nella troposfera. I flussi di TFA nelle piogge in Germania sono risultati inferiori a quelli riportati in Cina, probabilmente a causa di un rilascio maggiore di precursori in concentrazioni più elevate nella seconda località.

Uno studio recente sui trend temporali delle concentrazioni di TFA nelle acque superficiali della zona della Baia di San Francisco, ha confermato un aumento di circa 6 volte tra i campioni raccolti nel 1998 e quelli raccolti nel 2021²⁵. Le concentrazioni nei campioni erano più alte nel 2021 (fino a 2790 ng/L) rispetto al 1998 (fino a 287 ng/L). L'autore dello studio associa la presenza di residui di TFA alla degradazione dei refrigeranti fluorurati, ma non essendo specificati i flussi, non è definibile la relazione tra trend di precipitazione e aumento delle concentrazioni di TFA.

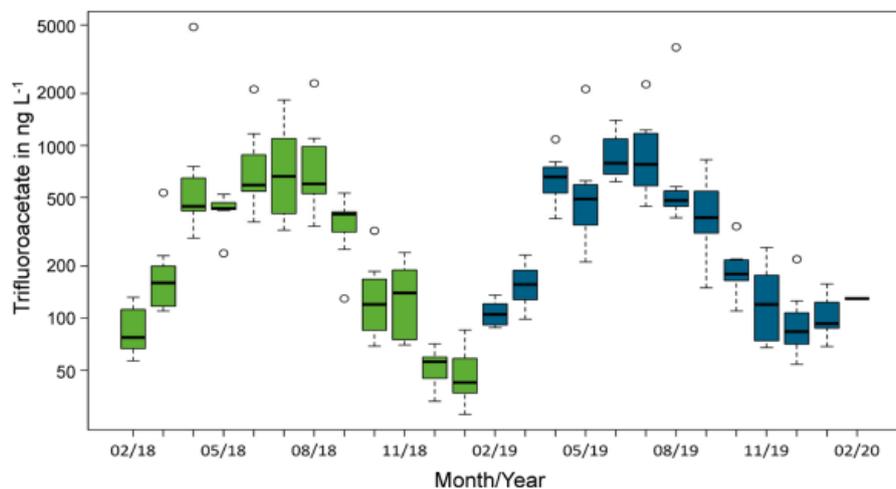


Figura 2. Concentrazione di trifluoroacetato in campioni compositi di precipitazione provenienti da otto siti in Germania (rif. nota Freeling, F., Behringer, D., Heydel, F., Scheurer, M., Ternes, T. A., & Nödler, K. (2020). Trifluoroacetate in precipitation: Deriving a benchmark dataset. *Environmental Science & Technology*, 54, 11210–11219. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c02910>)

- ²³ Chen, H., Zhang, L., Li, M., Yao, Y., Zhao, Z., Munoz, G., & Sun, H. (2019). Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in precipitation from mainland China: Contributions of unknown precursors and short-chain (C2C3) perfluoroalkyl carboxylic acids. *Water Research*, 153, 169–177. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.01.019>
- ²⁴ Freeling, F., Behringer, D., Heydel, F., Scheurer, M., Ternes, T. A., & Nödler, K. (2020). Trifluoroacetate in precipitation: Deriving a benchmark dataset. *Environmental Science & Technology*, 54, 11210–11219. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c02910>
- ²⁵ Cahill, T. M. (2022). Increases in trifluoroacetate concentrations in surface waters over two decades. *Environmental Science & Technology*, 56(13), 9428–9434. <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c01826>

Una volta raggiunta la superficie terrestre, il TFA forma sali con i metalli alcalini e si miscela con l'acqua superficiale o interstiziale nel suolo. I sali possono essere assorbiti dalle piante e accumularsi nei tessuti vegetali, in particolare nelle foglie. Campioni d'archivio di foglie (dal 1989 al 2020) di alcune specie di alberi della Banca Tedesca dei Campioni Ambientali sono stati analizzati per valutare la presenza di TFA²⁶; i risultati hanno mostrato un aumento delle concentrazioni di TFA negli anni. Ad esempio, le concentrazioni di TFA nelle foglie di pioppo lombardo sono aumentate da circa 160 µg/ kg nel 1991 a circa 970 µg/ kg nel 2019; gli autori suggeriscono che le fonti di TFA siano i sostituti dei CFC e che la sostanza sia veicolata principalmente attraverso le precipitazioni. I dati convergono nell'associare l'origine del TFA alla sostituzione di CFC e ad altre sostanze ozonolesive con composti fluorurati più "sicuri" per l'ozono ma che generano TFA come sottoprodotto. La capacità del TFA di formare sali stabili e di essere assorbito dalle piante pone interrogativi sui possibili impatti ecologici a lungo termine, come l'accumulo nei tessuti vegetali e la potenziale interazione con le catene alimentari terrestri.

Sebbene il TFA e HF siano acidi forti, il loro contributo alla formazione di piogge acide rimane trascurabile (<0,5%) rispetto alle fonti più note, quali SO_x e NO_x. Tuttavia, l'incremento nelle concentrazioni ambientali di TFA osservato in Europa e Nord America negli ultimi decenni suggerisce la necessità di monitoraggi continui e studi sull'accumulo negli ecosistemi per comprendere meglio il rischio ecologico e l'impatto sulla biodiversità vegetale e animale.

Concentrazione di TFA nelle acque a livello europeo e nazionale

Dati europei

I risultati disponibili del monitoraggio del TFA svolto su fonti di acque non trattate negli Stati membri indicano che le concentrazioni di questa sostanza nei punti in cui i valori devono essere rispettati possono superare significativamente il valore di parametro «PFAS — totale» di 0,5 µg/L, stabilito in direttiva (UE) 2020/2184 sulla qualità delle acque destinate al consumo umano. La contaminazione è notevolmente diffusa, ad esempio monitoraggi su acque sotterranee effettuati dall'Agenzia danese per la protezione dell'ambiente, rinvenivano il TFA in 219 di 247 pozzi (ca. 89%)²⁷.

In Germania sono stati effettuati monitoraggi specifici su acque superficiali da parte delle autorità ambientali competenti in Bassa Sassonia²⁸ e in Renania Settentrionale-Vestfalia²⁹, oltre che dalla Commissione Internazionale per la Protezione del Reno³⁰ rinvenendo valori massimi di TFA da 1,3 µg/L a 4,7 µg/L. Nella regione del Neckar, sono stati registrati valori di TFA fino a 17 µg/L; sebbene le elevate concentrazioni nella regione del Neckar siano attribuibili principalmente agli scarichi industriali, in Bassa Sassonia e altrove si presume che antiparassitari e loro metaboliti siano la fonte principale del TFA³¹. I corpi idrici sotterranei in stretta connessione idrologica con corpi idrici superficiali sono fortemente influenzati dal contenuto di TFA in questi ultimi. Nelle acque sotterranee vicine al suddetto fiume Neckar, sono stati rilevati più di 20 µg/L di TFA e in

²⁶ Freeling, F., Scheurer, M., Koschorreck, J., Hoffmann, G., Ternes, T. A., & Nödler, K. (2022). Levels and temporal trends of trifluoroacetate (TFA) in archived plants: evidence for increasing emissions of gaseous TFA precursors over the last decades. *Environmental Science & Technology Letters*, 5, 400-405. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.2c00164>

²⁷ https://www.europarl.europa.eu/doceo/document/E-9-2021-001111_EN.html

²⁸ Nödler, K.; Freeling, F.; Sandholzer, A.; Schaffer, M.; Schmid, R.; Scheurer, M. (2019): Untersuchungen zum "Vorkommen und Bildungspotential von Trifluoracetat (TFA) in niedersächsischen Oberflächengewässern". Landesweiter Überblick und Identifikation von Belastungsschwerpunkten. Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (NLWKN), Hildesheim. <https://www.nlwkn.niedersachsen.de/download/141156> (Stand: 20.08.2021)

²⁹ LANUV – Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (2018): ECHO-Stoffbericht Trifluoracetat (TFA) https://www.lanuv.nrw.de/fileadmin/lanuv/analytik/pdf/ECHO_Update_Trifluoracetat_2020_Final.pdf. (Stand: 20.08.2021)

³⁰ ICPR, 2019.

³¹ NLKWN, 2019.

alcune falde acquifere nelle aree di captazione del Reno e dell'Elba sono stati registrati picchi di concentrazione compresi tra 1 e 5 µg/L^{32,33}.

Concentrazioni superiori a 3 µg/L si riscontrano soprattutto in regioni con agricoltura intensiva con valori massimi registrati nella Germania centrale pari a 17 µg/L.

Allo stato delle conoscenze, sono piuttosto limitati i set di dati sulle misurazioni dirette di TFA nell'acqua potabile, tuttavia, la contaminazione da TFA nelle acque superficiali e sotterranee corrisponde di fatto alle concentrazioni nell'acqua potabile, fatte salve miscele tra le risorse idriche prima della distribuzione, poiché il TFA non può essere di fatto rimosso dall'acqua grezza^{34,35}.

Nel 2024 a livello Europeo, l'organizzazione Pesticide Action Network (PAN) ha condotto una campagna di monitoraggio del TFA nelle acque superficiali e sotterranee di alcuni paesi (Austria, Belgio, Bulgaria, Croazia, Germania, Lussemburgo, Paesi Bassi, Francia, Spagna, Svezia). I risultati hanno evidenziato la presenza di TFA in tutti i 29 campioni di acqua superficiale analizzata (Figura 3) e in tutti i 6 campioni di acqua sotterranea analizzati, con concentrazioni tra 370 ng/l a 3.300 ng/l. Nelle acque superficiali, la concentrazione media era leggermente più alta, 1.220 ng/l, rispetto ai campioni di acque sotterranee³⁶.

Dati nazionali

Lo scenario nazionale rispetto alla contaminazione da TFA è poco noto in quanto la sostanza non è oggetto di ordinario monitoraggio sulla base delle vigenti normative ambientali e sanitarie.

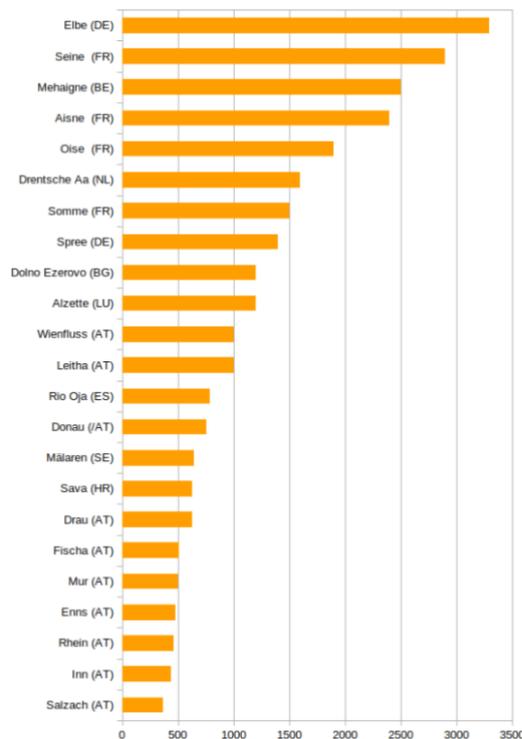


Figura 3. TFA loads in 23 European surface water samples (cfr.nota 37)

³² IAWR, 2018

³³ Steverkooperation, 2019).

³⁴ IAWR, 2018

³⁵ Scheurer et al., 2017

³⁶ [TFAinWater Report 27052024.pdf](#)

Acquista un rilevante valore in tale contesto la disponibilità di dati, acquisiti con metodologie validate, rese disponibili da parte di Utilitalia³⁷ su 346 differenti campioni di acque prelevate sul territorio nazionale da schemi idrici non collegati, con l'unica eccezione dei campioni in ingresso e uscita dai sistemi di potabilizzazione; in figura 4 si fornisce una rappresentazione grafica della classificazione delle diverse tipologie di acque esaminate in cui il contributo principale è costituito dall'acqua di pozzo (24 %) mentre il 56% rappresenta il totale delle acque destinate al consumo umano (uscita potabilizzatore 13%, adduttrice 2%, distribuzione 41%)

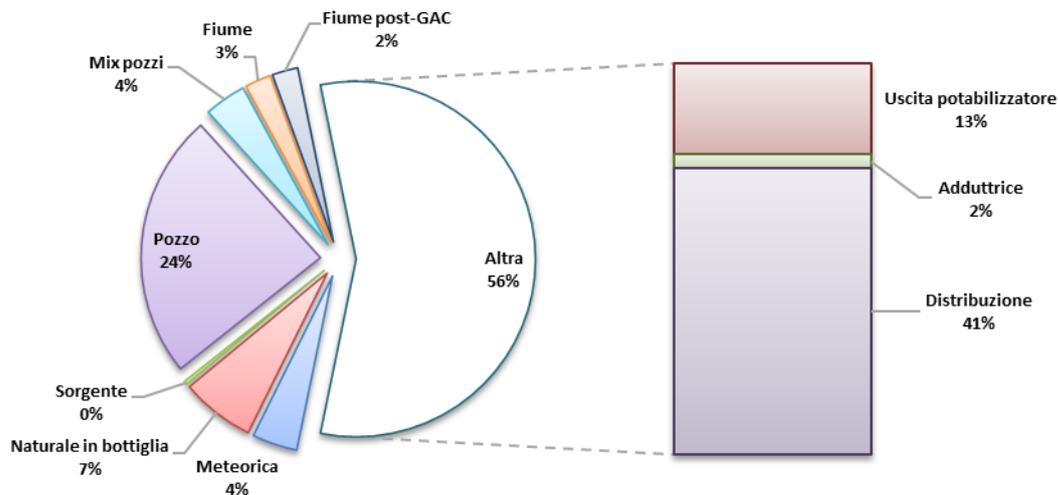


Figura 4. Tipologia dei campioni di acque di diversa origine e destinazione d'uso prelevati analizzati (cfr. nota 25 aggiornare dopo numerazione definitiva)

Nei grafici seguenti si riportano i risultati della prima valutazione preliminare.

Nello specifico, l'elaborazione dei dati della concentrazione di TFA rilevata nella acqua grezza superficiale o sotterranea in relazione alla profondità dell'approvvigionamento specifico (figura 5), evidenzia una correlazione inversamente proporzionale tra la concentrazione di TFA rilevata e la profondità dell'acqua captata. In acquiferi residenti a profondità inferiori a 150 m, nell'acqua captata sono stati determinati valori di concentrazione di TFA uguali o superiori a 200 ng/L. Tale correlazione è confermata anche nell'elaborazione logaritmica della concentrazione di TFA e profondità acqua di pozzo o superficiale riportata in figura 6.

L'analisi dei dati di concentrazione di TFA misurata nelle differenti tipologie di campioni di acqua riportati nel grafico in figura 7, conferma che il maggior apporto di TFA può essere associato all'acqua meteorica

La serie, per quanto limitata, di dati resi disponibili da parte di Utilitalia³⁸ mostra valori di concentrazione di TFA in acque meteoriche fino a 1.170 ng/litro.

I livelli di concentrazione di TFA più bassi nelle acque grezze sono stati registrati nei campioni di acqua di pozzo e mix di più pozzi e a seguire in campioni di acqua di sorgente e acqua imbottigliata fino a valori più alti nelle acque superficiali.

L'elaborazione evidenzia, inoltre, la sostanziale assenza di abbattimento dei livelli di concentrazione del composto nell'acqua, sebbene adottati sistemi di trattamento mediante filtrazione a GAC efficienti per la rimozione di pesticidi, organoalogenati e PFAS, e una riduzione di concentrazione dell'acqua superficiale quando miscelata con acqua di pozzo confermando la correlazione precedentemente illustrata tra profondità dell'acqua captata e riduzione della concentrazione di TFA.

³⁷ Cfr. nota 24. aggiornare dopo numerazione note definitive ..riferimento protocollo dati utilitalia

³⁸ Nota Utilitalia 11 nov 2024, prot. 1544/2024/DG. da valutare insieme a commento paragrafo se spostare in contesto nazionale

La variabilità di concentrazione riscontrata nei campioni di acqua in distribuzione nella filiera idropotabile rispetto all'acqua captata superficiale e trattata è d'altra parte associata alla differenza temporale di campionamento effettuato; mentre per l'acqua di adduzione i livelli di concentrazione di TFA risultano più bassi dei livelli riscontrati in uscita dal potabilizzatore e in distribuzione in quanto il numero di campioni analizzati per tale tipologia è minore rappresentando solo il 2% del 56% totale dell'acqua destinata al consumo umano (vedi grafico precedente in figura 4)

I livelli di concentrazione registrati in Italia sono in linea con il suddetto contesto europeo in cui si evidenzia una maggior presenza di TFA nelle acque superficiali che sotterranee confermando l'impossibilità di rimozione del composto dalle acque, anche mediante i più avanzati trattamenti adottati mediante filtrazione su carboni attivi per acque contaminate da inquinanti emergenti, tra cui TFA³⁹.

Di fatto, la rimozione del TFA nelle acque può ottenersi con l'unica via della osmosi inversa – tecnica utilizzata attualmente per la dissalazione di acque marine – che presenta costi molto elevati dal punto di vista ambientale, energetico ed economico e, sul fronte sanitario, si associa alla necessità di remineralizzare le acque osmotizzate con notevoli difficoltà e costi, implicando effetti anche gravi di corrosione delle reti di distribuzione e conseguente migrazione di biofilm e elementi chimici ai punti di utenza con conseguenti potenziali effetti sulla salute.

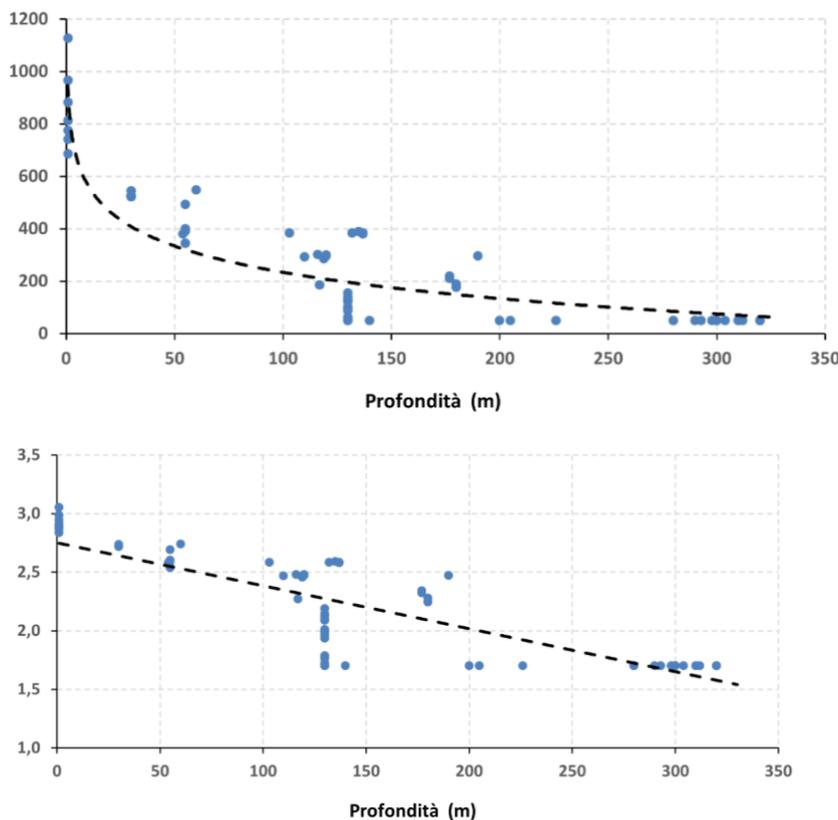


Figura 5. Log (TFA in ng/L) in acqua grezza di pozzo/fiume in relazione alla profondità dell'approvvigionamento

³⁹ Scheurer, M., Nödler, K., Freeling, F., Janda, J., Happel, O., Riegel, M., ... & Brauch, H. J. (2017). Small, mobile, persistent: Trifluoroacetate in the water cycle—Overlooked sources, pathways, and consequences for drinking water supply. *Water research*, 126, 460-471

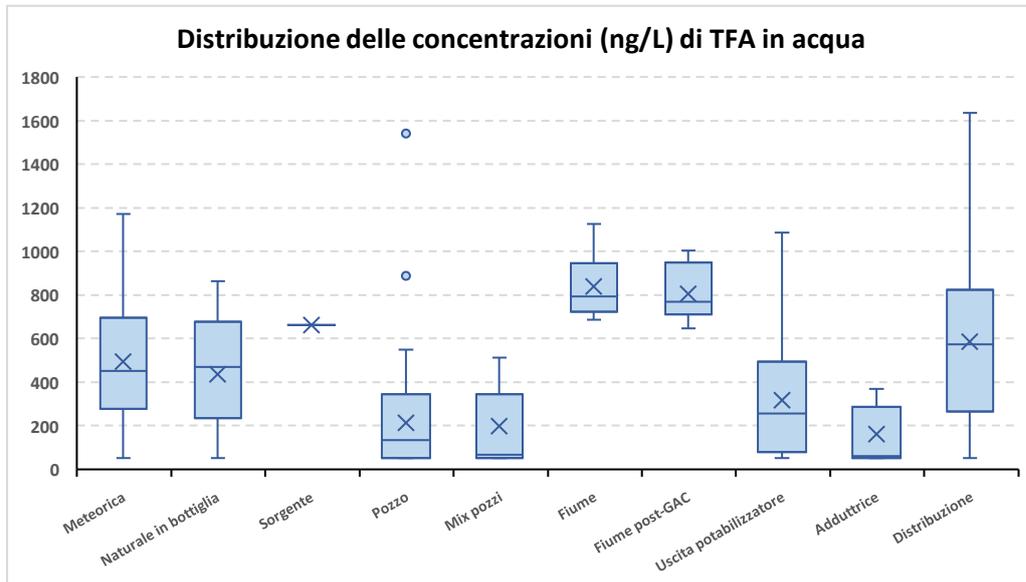


Figura 6. Distribuzione delle concentrazioni (ng/L) di TFA in acqua

Normativa attuale e valutazioni in corso a livello europeo

A livello europeo è attualmente in corso un processo di rivalutazione indirizzato a stabilire se il livello di protezione stabilito dalla direttiva vigente sulla qualità delle acque destinate al consumo umano, sia adeguato a tutelare la salute della popolazione, in particolare per 4 composti PFAS – segnatamente acido perfluorottanoico (PFOA), acido perfluorottansolfonico (PFOS), acido perfluorononanoico (PFNA) e acido perfluoroesano solfonico (PFHxS) – per cui l'EFSA ha definito un TWI pari a 4,4 ng/kg pc.

In tale contesto la CE ha dato incarico all'OMS di ridefinire criteri e metodologie per il riesame e possibile revisione dei parametri e valori di parametro in direttiva per i PFAS entro il 2026⁴⁰.

È parallelamente in fase avanzata di elaborazione una Proposta di Direttiva del Parlamento europeo e del Consiglio che modifica la Direttiva 2000/60/CE (Direttiva Quadro Acque) che stabilisce un quadro per l'azione comunitaria nel settore della politica dell'acqua, la Direttiva 2006/118/CE sulla protezione delle acque sotterranee contro l'inquinamento e il deterioramento e la Direttiva 2008/105/CE sugli standard di qualità ambientale (EQS) nel settore della politica dell'acqua, in cui sono anche coinvolti esperti nazionali del MASE, ISPRA, CNR e ISS. In tale contesto, il dossier EQS attuale per la valutazione del rischio si indirizza al controllo di 24 sostanze per- e polifluoroalchiliche⁴¹. L'EQS in fase di proposta è relativo a 24 PFAS e deriva dall'applicazione di un approccio scientifico basato sul Relative Potency Factor (RPF), ossia della potenza di tossicità relativa di tutti i composti, utilizzando PFOA come composto indice con un RPF di 1. Tale proposta è

⁴⁰ EUROPEAN COMMISSION, DIRECTORATE-GENERAL, ENVIRONMENT Zero Pollution, Marine Environment & Clean Water Services; 'Best-practices'-workshop PFAS monitoring and management in drinking water. Thursday, 12 September 2024: in particolare interventi "Overview of the Commission initiatives regarding PFAS and presentation of a Commission proposal for actions PFAS in drinking water" (<https://circabc.europa.eu/ui/group/65764c73-4a57-45dc-8199-473014cf65bf/library/a1311ff5-9da6-4fa5-a04c-9ef42d58d414/details>). "WHO: state of play on identification of relevant PFAS, methodology for human health assessment in drinking water and next steps" (<https://circabc.europa.eu/ui/group/65764c73-4a57-45dc-8199-473014cf65bf/library/98d089ba-a021-41ac-ac1a-cd2a7ee5f742/details>). Posizione espressa anche in risposta a interrogazione parlamentare europea - E-000485/2024(ASW) (https://www.europarl.europa.eu/doceo/document/E-9-2024-000485-ASW_EN.html).

⁴¹ Gli EQS sono valori da rispettare nei corpi idrici superficiali ed hanno l'obiettivo di proteggere la salute umana (attraverso il consumo di acqua potabile e prodotti della pesca) e l'ambiente (protezione di tutti i livelli della catena trofica acquatica, inclusi "top-predators"). In Italia la Direttiva 2013/39/UE è stata recepita dal Decreto legislativo n.172 del 2015. Tale decreto è stato fondamentale per avviare monitoraggi dei corpi idrici superficiali in tutto il territorio italiano.



stata successivamente rivista ed valutata anche dal Comitato Scheer⁴² (Scientific Committee on Health, Environmental and Emerging).

Nelle fasi della discussione in corso a livello di CE, questo Istituto ha condiviso con codesto Ministero ed espresso al MASE e alla CE la posizione riportata sinteticamente di seguito.

In diverse comunicazioni ufficiali, incluse interrogazioni del Parlamento europeo⁴³, e nel corso del recente workshop del gruppo di esperti sulle "Migliori Pratiche" per il monitoraggio e la gestione dei PFAS nell'acqua potabile (tenutosi il 12 settembre 2024), la DG ENV C2 ha informato gli Stati membri del processo in corso da parte dell'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS), incaricata dalla Commissione europea, per rivedere i potenziali rischi per la salute umana associati ai PFAS nell'acqua potabile in vista della possibile revisione dei parametri e dei valori parametrici pertinenti.

Il programma attuale consiste in due fasi: (1) Revisione dello stato delle conoscenze, che mira a identificare gli effetti chiave sulla salute e i composti PFAS significativi; è prevista anche la definizione di una metodologia per derivare valori basati sulla salute per l'ingestione di PFAS, anche attraverso l'acqua potabile. In questa fase sono anche valutati i singoli PFAS e i rischi associati alle miscele di PFAS; (2) Dialogo tra l'OMS e la DG ENV per integrare le raccomandazioni dell'OMS sui valori basati sulla salute per i PFAS nell'acqua potabile, con la possibilità di una revisione delle normative sui PFAS in questo contesto. Il processo in corso in sede di OMS-CE è stato presentato come l'approccio europeo per la definizione e il controllo del rischio sanitario associato ad esposizione umana a PFAS attraverso le acque e che comprende la rivalutazione del parametro "PFAS totale", inclusi l'acido trifluoroacetico (TFA) e i PFAS a catena ultra corta. I risultati di questo processo sono previsti nel 2025 e nel 2026.

In tale contesto, quali Autorità Sanitarie riteniamo che l'armonizzazione di criteri, metodi, classi, sostanze e valori basati sulla salute per i PFAS nell'acqua, sia cruciale e che quindi la definizione dei valori basati sulla salute per proteggere le acque superficiali e, soprattutto, le acque sotterranee dalla contaminazione da PFAS sia allineata con il processo in corso da parte di CE e OMS relativo alla direttiva sull'acqua potabile. Questa direttiva ha l'obiettivo "di proteggere la salute umana dagli effetti negativi di qualsiasi contaminazione dell'acqua destinata al consumo umano, garantendo che sia salubre e pulita, e di migliorare l'accesso all'acqua potabile". La richiesta di allineamento dei criteri e degli obiettivi basati sulla salute non pregiudica in alcun modo l'adozione di standard PFAS più rigorosi ai sensi della Direttiva Quadro sulle Acque (WFD) e delle normative correlate, in conformità con i loro principali obiettivi ambientali. Tali misure, anche sensibilmente più ridotti rispetto agli standard previsti per le acque destinate al consumo umano, potrebbero anzi mirare a intercettare e controllare la contaminazione ambientale da PFAS nella fase più precoce, per prevenire eventuali impatti sulla salute umana e per evitare o mitigare gli impatti e i costi dei trattamenti dell'acqua.

D'altra parte, processi di valutazione e analisi di rischio non coordinati e univoci, potrebbero portare a criteri e valori basati sulla salute divergenti per i PFAS nelle risorse idriche ambientali rispetto a quelli per l'acqua destinata al consumo umano. Questa potenziale discrepanza potrebbe creare serie criticità nella gestione delle attività di monitoraggio e protezione della salute, come pure nella comunicazione all'interno delle istituzioni e verso i consumatori, con il rischio di compromettere lo stesso obiettivo dell'accesso all'acqua.

Si deve inoltre prendere atto delle evidenti limitazioni metodologiche attuali definite nelle Linee Guida Tecniche della Commissione per il monitoraggio delle sostanze per- e polifluoroalchiliche (PFAS) nell'acqua potabile. Le linee guida evidenziano anche che attualmente i metodi surrogati per misurare il parametro 'PFAS Totale' non sono né standardizzati né armonizzati," e sottolineano la necessità di metodi analitici specifici per determinare i risultati per l'acido trifluoroacetico, scorporato dal parametro "PFAS totali".

⁴² https://health.ec.europa.eu/publications/scheer-scientific-opinion-draft-environmental-quality-standards-priority-substances-under-water_en

⁴³ Ad esempio https://www.europarl.europa.eu/doceo/document/E-9-2024-000485-ASW_EN.html

Valutazioni in corso a livello nazionale

Stanti i progressi in avanzato corso a livello europeo e di OMS volti a rivalutare i criteri di sicurezza per le acque interne e per le acque destinate al consumo umano, a livello nazionale, nella revisione in corso del D.lgs 18/2023⁴⁴, tenendo conto delle più recenti indicazioni emerse in sede di CE⁴⁵ e in particolare delle recenti “Linee guida tecniche sui metodi d’analisi per il monitoraggio delle sostanze per- e polifluoro alchiliche (PFAS) nelle acque destinate al consumo umano” emesse dalla Commissione Europea⁴⁶, in linea con la necessità espressa a più riprese da questo Istituto, come anche da altre istituzioni ed enti, di un rafforzamento delle misure di prevenzione e controllo dei PFAS, nelle fasi preliminari concertate con il Ministero della Salute sono in fase di valutazione i seguenti emendamenti:

- modifica del parametro «somma di PFAS» con valore parametrico di 0,1 µg/l, con integrazione nell’allegato III - parte B di ulteriori sostanze rispetto ai 24 composti già previsti, di particolare rilevanza nel contesto nazionale – tra cui il composto ADV che include 6 isomeri di PFAS emergenti

Nel parametro somma di PFAS sono inoltre da considerare PFAS supplementari non inclusi in allegato III, Parte B, punto 3, e di altri composti rilevanti per specifiche circostanze territoriali, sulla base delle analisi di pressione per le zone di alimentazione (artt. 6-7 del D.Lgs 18/23).

Inoltre, nel caso di attività produttive associate a produzione o impiego rilevante di PFAS non inclusi nell’allegato III, Parte B punto 3, per i quali non sono disponibili standard analitici, si raccomanda alla competente autorità incaricata delle procedure autorizzative ambientali, di prescrivere al gestore dell’impianto interessato, il conferimento di una quantità di sostanza pura adeguata alla necessità di utilizzo per le attività analitiche associate al controllo esterno di cui all’art. 13 del decreto;

- introduzione di un nuovo parametro «somma di 4 PFAS» con valore parametrico di 0,020 µg/l. Per tale parametro si intende la somma delle seguenti sostanze acido perfluorooctanoico (PFOA), acido perfluorooctansolfonico (PFOS), acido perfluorononanoico (PFNA) e acido perfluoroesano solfonico (PFHxS) – per cui l’EFSA ha definito un valore di dose tollerabile settimanale (TWI) pari a 4,4 ng/kg pc per settimana, per la somma di quattro PFAS, vale a dire PFOS, PFOA, PNOS, e PFHxS, sulla base di una associazione tra esposizione a PFOS e PFOA nelle madri e una ridotta risposta anticorpale alla vaccinazione nei bambini, evidenziata in alcuni studi epidemiologici⁴⁷. Si tratta comunque di un sottoinsieme di sostanze già incluse nel parametro “somma di PFAS”.

Per entrambi i suddetti parametri l’Autorità sanitaria locale preposta al controllo della qualità delle acque destinate al consumo umano, sentita l’autorità sanitaria regionale e l’ISS, può adottare valori più restrittivi in specifiche circostanze territoriali, tenuto conto in particolare dell’esposizione pregressa alle sostanze per- e polifluoroalchiliche della popolazione interessata.

- Stralcio del parametro «PFAS-totale», in quanto non esistono, allo stato delle conoscenze, metodologie adeguate agli scopi di sorveglianza di tale parametro⁴⁸, la cui adozione, in alternativa o in aggiunta al parametro «somma di PFAS» è facoltà degli stati membri, e pertanto non è stato recepito da molti altri paesi.

⁴⁴ DECRETO LEGISLATIVO 23 febbraio 2023, n. 18. Attuazione della direttiva (UE) 2020/2184 del Parlamento europeo e del Consiglio, del 16 dicembre 2020, concernente la qualità delle acque destinate al consumo umano. (23G00025) (GU n.55 del 6-3-2023)

⁴⁵ Cfr. Nota 7.

⁴⁶ Comunicazione della Commissione — Linee guida tecniche sui metodi d’analisi per il monitoraggio delle sostanze per- e polifluoro alchiliche (PFAS) nelle acque destinate al consumo umano (europa.eu)

⁴⁷ EFSA Scientific Opinion on the risk to human health related to the presence of perfluoroalkyl substances in food. EFSA Journal 2020;18(9):6223; <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2020.6223>

⁴⁸ In particolare, l’impossibilità, allo stato, di considerare insieme al parametro “Somma di PFAS” e “Somma di 4 PFAS” il parametro “PFAS Totali” ai fini di valutare con adeguata sicurezza l’idoneità al consumo delle acque destinate al consumo umano, è determinata da oggettivi limiti metodologici aggiornati al più recente stato dell’arte (cfr. nota 10) che, tra l’altro, indicano come “attualmente non esiste alcun singolo metodo

Valutazione di rischio tossicologico, valore *health-based* e proposta di valore di parametro per il TFA

La preoccupazione ambientale e sanitaria correlata alla contaminazione da TFA nelle acque assume notevole interesse a causa delle molteplici origini e massive introduzioni del composto che storicamente e attualmente gravano sull'ambiente, del destino ambientale caratterizzato dalla elevata persistenza, mobilità e diffusione della sostanza nelle acque, e della impossibilità di rimozione del composto dalle acque, riscontrata, anche nell'ambito di filiere idro-potabili nazionali, anche mediante i più avanzati trattamenti adottati mediante filtrazione su carboni attivi, efficaci per la rimozione dei PFAS.

Gli effetti del TFA sulla salute sono attualmente oggetto di valutazione da parte OMS sulla base delle più recenti conoscenze scientifiche, e in funzione dei risultati della valutazione, l'OMS nel prossimo futuro potrebbe formulare raccomandazioni specifiche in merito alle concentrazioni di TFA nell'acqua potabile, in modo da orientare la CE ad una revisione puntuale dell'allegato I della direttiva (UE) 2020/2184.

Rileva anche riportare che, a seguito di una richiesta della CE, la derivazione di un valore di riferimento basato su effetti sulla salute (Health-based Value) per l'acido trifluoroacetico (TFA) è attualmente in revisione presso l'EFSA in collaborazione con l'ECHA, responsabile per una eventuale classificazione del pericolo della sostanza stessa.

Nel 2014, l'EFSA ha effettuato una valutazione per il TFA, come metabolita ambientale del pesticida saflufenacil, (EFSA, 2014). Studi di genotossicità hanno condotto gli esperti EFSA a concludere che il TFA (come sale sodico) non è genotossico. Sulla base di studi di tossicità sub-acuta, sub-cronica disponibili in modelli animali, il fegato è stato identificato come organo bersaglio, con effetti correlati quali aumento del peso del fegato, con corrispondente ipertrofia epatocellulare dovuta principalmente a proliferazione dei perossisomi e con un aumento dell'enzima alanina aminotransferasi (ALT), a seguito di trattamento ripetuto con il TFA.

Sulla base del NOAEL (No Observed Adverse Effect level = 10 mg/kg di peso corporeo/giorno) identificato per effetti riscontrati a livello epatico alla dose più alta, l'EFSA ha definito una dose accettabile giornaliera (ADI) per il TFA pari a 0,05 mg/kg di peso corporeo/giorno.

In studi di tossicità riproduttiva estesi ad una generazione e di tossicità sullo sviluppo nel ratto e nelle condizioni sperimentali utilizzate, non sono stati evidenziati effetti avversi conseguenti all'esposizione di TFA. Sono tuttavia da considerare alcuni risultati ottenuti da studi di tossicità riproduttiva sul coniglio, per i quali sono necessari ulteriori studi meccanicistici per definirne la rilevanza per l'uomo⁴⁹.

Nel 2020, l'Agenzia federale tedesca per l'ambiente (UBA), ha identificato un valore guida di 60 µg/L per il TFA nelle acque destinate al consumo umano come limite precauzionale. Tale valore si basa su un NOAEL di 1,8 mg/kg di peso corporeo al giorno (identificato in uno studio nel quale i ratti sono stati trattati per 1 anno nell'acqua potabile con TFA), considerando come effetto critico l'aumento dell'enzima ALT. Utilizzando un fattore di incertezza/variabilità pari a 100 (10 per interspecie e 10 per intraspecie), è stata derivata una TDI (dose tollerabile giornaliera) di 0,018 mg/kg di peso corporeo al giorno che si traduce in un valore guida per l'acqua potabile di 60 µg/L.

La stessa Agenzia ha indicato un valore di 10 µg/L, come parametro di riferimento per la valutazione degli input nelle acque superficiali e sotterranee in accordo con i valori pre-definiti per i metaboliti non rilevanti dei prodotti fitosanitari, considerando inoltre la necessità di garantire il più possibile la qualità dell'acqua potabile limitando la concentrazione di sostanze di origine non naturale – approccio teso a perseguire il requisito di "pulizia" dell'acqua.

d'analisi che sia completamente in grado di coprire o quantificare tutte le possibili sostanze appartenenti a una vasta classe di sostanze con svariato peso molecolare e svariate proprietà chimiche e strutturali" e che "I metodi qui 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 indicazioni su come preparare il campione".

⁴⁹ EFSA Journal. 2024;22:e8997, Peer review of the pesticide risk assessment of the active substance flufenacet <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2024.8997>



Nel 2023, il RIVM (Istituto nazionale olandese per la salute pubblica e l'ambiente) ha rivalutato i valori da inserire nelle linee guida nazionali per le acque destinate al consumo umano, compreso quello per il TFA, considerando lo stesso TFA come PFAS per il quale potrebbe essere derivato un fattore di potenza relativa (RPF), ossia una misura quantitativa che consente di confrontare la sua potenza in relazione alla classe dei PFAS, in relazione alla loro tossicità.

L'RPF per TFA derivato da RIVM (2023) si basa sugli effetti tossici sul fegato. Da ciò il RIVM ha considerato come valore indicativo per il TFA nell'acqua potabile un valore pari a 2.200 ng/L, da applicare nel caso in cui nel campione rilevante sia presente solo TFA. È tuttavia da notare come questo RPF è 0.002, inferiore agli altri 24 PFAS considerati inclusi nella proposta di modifica della direttiva quadro sulle acque.

Gli effetti tossici così come il potenziale di bioaccumulo non possono essere generalizzati per tutti le sostanze incluse nella classe dei PFAS. Una prima distinzione tra le caratteristiche dei PFAS, si basa proprio sulle differenze del comportamento cinetico delle sostanze nell'organismo umano. Le sostanze caratterizzate da una catena carboniosa più lunga (come PFOA, acido perfluorononanoico (PFNA), perfluorodecanoico (PFDA), perfluoresansulfonico (PFHxS), o PFOS) permangono nell'organismo umano per diversi anni, per l'attività di specifici trasportatori coinvolti nei processi di riassorbimento a livello renale. Sebbene non vi siano disponibili studi specifici di ADME per il TFA, nel parere EFSA sopracitato sono riportati valori di emivita per il TFA nell'ordine di grandezza di ore in studi sperimentali su conigli.

Nel complesso, il valore guida *health-based* definito dal 2020 dall'Agenzia federale tedesca per l'ambiente (UBA)^{2,3} per il TFA pari a 60 µg/L può essere considerato sufficientemente cautelativo essendo basato su effetti sul fegato, che si traducono in alterazioni di livelli dell'enzima epatico ALT, tenendo conto tuttavia che gli effetti dei TFA sul peso relativo del fegato si verificano solo a livelli di dose più elevati rispetto alla maggior parte degli altri PFAS. Il meccanismo con il quale il TFA espliciti la sua azione sul fegato non è ancora del tutto chiarito⁴, ma alcuni effetti sembrano essere mediati dalla proliferazione dei perossisomi, meccanismo d'azione che in generale viene considerato non rilevante per l'uomo. A partire dal valore di sicurezza sanitaria definito per il TFA in 60 µg/L dovrebbe comunque essere stabilito un valore di parametro funzionale a perseguire gli obiettivi di pulizia dell'acqua, fissato nell'approccio tedesco in 10 µg/L, adoperandosi in ogni caso per azioni di prevenzione che possano garantire concentrazioni anche minori.

È da sottolineare che, per quanto riguarda il profilo tossicologico del TFA sono in corso ulteriori approfondimenti e valutazioni di eventuali studi a supporto per valutare gli specifici meccanismi d'azione, il comportamento cinetico, così come studi sugli effetti sul sistema immunitario, effetto critico utilizzato da EFSA nel 2020 per derivare il valore di dose tollerabile settimanale (TWI) per la somma di altri quattro PFAS specifici (PFOS, PFOA, PFNA e PFHxS).

Conclusioni

A parere di questo Istituto, la necessità di potenziare la prevenzione sanitaria e il controllo sui PFAS nelle acque destinate al consumo umano mediante azioni sinergiche quali lo stralcio del parametro «PFAS-totale» e il contestuale rafforzamento di criteri e limiti compresi nella «somma di PFAS», anche attraverso l'introduzione del nuovo parametro «somma di 4 PFAS», deve anche tener conto della necessità di considerare con carattere di



attenzione specifica la sostanza “acido trifluoroacetico (TFA)” ($\text{CF}_3\text{-COOH}$; EC No. 200-929-3, CAS No. 76-05-1) e il suo anione, trifluoroacetato ($\text{CF}_3\text{-COO}$) attualmente compreso nel parametro “PFAS totali”.

L'acido trifluoroacetico, per cui, a differenza degli altri PFAS, è plausibile anche una origine naturale (ancorchè, in ogni caso, del tutto marginale rispetto agli apporti antropici degli ultimi decenni), sembra possedere, sulla base delle evidenze attualmente disponibili, proprietà tossicologiche affini anche se non del tutto sovrapponibili alle sostanze perfluoroalchiliche a catena lunga (PFAS), e pertanto la regolamentazione del TFA avulso da questo gruppo più ampio di sostanze risulterebbe coerente con la valutazione dei rischi specifica per il parametro.

Su tali basi, questo Istituto, approfondendo le conoscenze sul profilo tossicologico e le valutazioni attualmente disponibili, considera la necessità di inserire in normativa un valore parametrico specifico per il TFA per le acque destinate al consumo umano, conforme agli obiettivi di “salubrità delle acque” di cui all’art. 4 del D.Lgs. 18/2023 - definito sulla base del valore *health-based* stimato in $60 \mu\text{g/L}$ per il TFA -, considerando adeguata agli scopi, l’adozione del valore considerato nella normativa tedesca, pari a $10 \mu\text{g/L}$ ⁵⁰, nelle more degli sviluppi attesi dalle valutazioni di rischio in corso in sede OMS-CE e di altri organismi internazionali di riferimento.

Si raccomanda, *a latere*, di valutare l’introduzione di modalità di controllo del TFA, ove considerato opportuno, unitamente al parametro “somma di PFAS” e “somma di 4 PFAS”, anche nel settore delle acque minerali naturali.

La proposta tiene necessariamente conto dell’ubiquitarietà e dei livelli di contaminazione del TFA nelle risorse idriche e dell’impossibilità di trattare con tecniche convenzionali le acque contaminate (a prescindere dai costi), per cui l’attuazione di misure di mitigazione dei rischi di esposizione consiste nell’eliminazione delle fonti più contaminate e nella miscelazione delle acque di diversa origine. In tale contesto, pertanto l’obiettivo di “pulizia delle acque” di cui al citato articolo – oltre a mantenere l’assetto più conservativo rispetto alla salubrità delle stesse acque – deve coniugarsi con le misure di gestione dei rischi più specificamente espresse nei principi di cui all’art. 15 del decreto, per non pregiudicare l’accesso all’acqua destinata al consumo umano, ulteriore obiettivo del decreto⁵¹.

Gli obiettivi di pulizia delle acque, in termini di virtuale assenza di composti antropogenici quali il TFA, sono quindi, allo stato, attuabili unicamente con politiche di estensiva, per quanto graduale, restrizione di produzione ed uso di TFA e composti precursori in un quadro di medio-lungo periodo, ponendosi d’altra parte la necessità e urgenza di definire nel breve-medio periodo valori *health-based* che indirizzino i monitoraggi sul TFA nelle acque da destinare e destinate al consumo umano e, laddove si ponesse la necessità, le misure di mitigazione di rischi da valutare su basi sito-specifica.

In questo scenario, è essenziale sottolineare l’urgenza di una valutazione da parte di codesto Ministero circa ogni iniziativa a livello nazionale, europeo e internazionale che coinvolga le molteplici parti interessate, dalle istituzioni pubbliche alle organizzazioni private, al fine di sviluppare un approccio integrato e coordinato che possa elevare il grado di protezione delle acque naturali e potabili dalle contaminazioni da TFA.

L’azione proposta, da veicolare principalmente a livello europeo e internazionale, dovrebbe concentrarsi prioritariamente sulla riduzione graduale e definitiva su scale di priorità, dell’utilizzo e sulla sostituzione di prodotti precursori di TFA, che vengono impiegati in una vasta gamma di applicazioni industriali, civili e sanitarie.

⁵⁰ https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/421/dokumente/ableitung_eines_gesundheitlichen_leitwertes_fuer_trifluoressigsaeure_fuer_uba-homepage.pdf

⁵¹ In particolare deve considerarsi che l’adozione di provvedimenti cautelativi a tutela della salute pubblica proporzionati al rischio, compresi divieti e limitazioni d’uso, deve tenere presente dei pericoli per la salute umana che potrebbero derivare da un’interruzione della fornitura o da una limitazione di uso delle acque erogate.



CENTRO NAZIONALE
SICUREZZA DELLE ACQUE

Questa strategia non solo mira a limitare l'impatto ambientale, ma è anche cruciale per prevenire i rilevanti rischi a medio e lungo termine associati alla presenza di questo parametro nelle acque di diversa origine e destinazione d'uso.

Sarà diligenza di questo Istituto aggiornare tempestivamente i competenti organi sulle valutazioni di rischio e su ogni altra informazione rilevante in merito a quanto sopra.

Il Direttore del Centro Nazionale
per la sicurezza delle acque

Luca Lucentini

Il Direttore del Dipartimento
di ambiente e salute

Marco Martuzzi

Responsabili del procedimento:

Federica Nigro Di Gregorio (Centro Nazionale per la Sicurezza delle acque)

Emma Di Consiglio (Dipartimento di Ambiente e Salute)