

## Introduzione

I PFAS (sostanze per- e polifluoroalchiliche) sono una classe di composti chimici artificiali che contengono alte quantità di fluoro legato ad atomi di carbonio. Un legame fortissimo che fa in modo che queste sostanze siano non solo non-biodegradabili, ma indistruttibili nell'ambiente, purtroppo con effetti nocivi sulla salute umana e sugli ecosistemi, data la loro bioaccumulabilità. Per questa ragione sono denominate *forever chemicals*.

I PFAS sono stati creati negli anni '30, con il primo composto scoperto nel 1938 dal chimico Roy J. Plunkett della DuPont. Durante un esperimento sui refrigeranti, Plunkett scoprì accidentalmente il politetrafluoroetilene (PTFE), meglio noto come Teflon. Da quel momento, le industrie chimiche hanno sviluppato migliaia di varianti di PFAS, utilizzandole in numerose applicazioni. Data la loro resistenza hanno trovato utilizzo nella produzione delle padelle antiaderenti, nella galvanica, in schiume antincendio, dispositivi medici, detersivi e perfino nei cartoni per pizza e nelle carte da forno. Uno degli usi tuttora più diffusi sono i trattamenti antimacchia detti "al Teflon" che si applicano in diversi autolavaggi e che purtroppo finiscono dispersi negli effluenti.

L'uso conciario non è mai stato molto significativo, tranne qualche impiego sporadico come idrorepellente o antigoccia, antimacchia, e antiaderente per rifinitura. Ci sono ancora disponibili sul mercato in prodotti per la cura delle scarpe.

## Fluoro

Il fluoro è un elemento molto abbondante sulla Terra, sebbene non sia presente in forma elementare libera a causa della sua elevata reattività. Nella crosta terrestre è il tredicesimo elemento più diffuso, **con una concentrazione media di circa 625 ppm**.

Il fluoro è un oligoelemento essenziale per l'organismo umano, benché sia richiesto in quantità molto basse. Lo troviamo nei dentifrici perché aiuta a prevenire le carie, formando la fluorapatite, un composto più resistente all'erosione acida rispetto all'idrossiapatite naturale dei denti. Contribuisce inoltre alla mineralizzazione ossea e può influenzare la densità ossea, anche se un eccesso può essere dannoso.

Le sostanze persistenti che contengono fluoro organico sono innumerevoli e per questa ragione è virtualmente impossibile che qualsiasi laboratorio analitico possa reperire tal numero di riferimenti standard e di definire metodi capaci di identificarli in maniera precisa.

## Fluoro inorganico

Il fluoro inorganico lo troviamo in diversi minerali che lo contengono, tra questi il più diffuso la fluorite ( $\text{CaF}_2$ ), che ha svariate applicazioni industriali, e la Fluoroapatite ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ).

Il fluoro minerale è molto diffuso e può essere presente in proporzioni variabili in prodotti d'origine minerale quali la bentonite, il caolino, la dolomite e conseguentemente in alcuni loro derivati, che usiamo regolarmente nel settore conciario quali la calce idrata e l'ossido di magnesio.

## Fluoro organico, sostanze per- e polifluorate (PFAS)

I composti organofluorurati sono quelli che contengono almeno un legame carbonio-fluoro (C-F) e possono essere alifatici o aromatici. Questo legame è raro in natura ed è sviluppato da alcune piante in forma di fluoroacetato come meccanismo di difesa contro gli erbivori e da parte di un batterio Gram-positivo *Streptomyces cattleya*, che genera un enzima *fluorinasi*<sup>1</sup> oltre all'antibatterico *4-fluoro-L-threonine*<sup>2</sup>. Tranne pochi rari casi simili a questo, i prodotti fluorurati organici che troviamo nell'ambiente sono stati sintetizzati dall'uomo e sono assai più complessi.

---

<sup>1</sup> O'Hagan, David, Christoph Schaffrath, Steven L. Cobb, John T. G. Hamilton and Cormac D. Murphy. "Biochemistry: Biosynthesis of an organofluorine molecule." *Nature* 416 (2002): 279-279.

<sup>2</sup> Reid KA, Bowden RD, Dasaradhi L, Amin MR, Harper DB. Biosynthesis of fluorinated secondary metabolites by *Streptomyces cattleya*. *Microbiology (Reading)*. 1995 Jun;141 ( Pt 6):1385-1393.

Per quanto riguarda le sostanze per- e polifluorurate o PFAS, ci sono diverse definizioni in letteratura, una delle più citate è quella di Buck et al. nel 2011:<sup>3</sup> *“sostanze alifatiche altamente fluorurate che contengono uno o più atomi di carbonio (C) sui quali tutti i sostituenti dell'idrogeno (H) (presenti negli analoghi non fluorurati da cui sono teoricamente derivati) sono stati sostituiti da atomi di fluoro (F), in modo tale da contenere la frazione perfluoroalchilica  $C_nF_{2n+1}$ –”* Le sostanze perfluorurate sono quelle dove tutti gli atomi d'idrogeno legati ad atomi di carbonio alifatico sono stati sostituiti dal fluoro, mentre la definizione di composti polifluorurati ammette la presenza di qualche atomo di idrogeno. Nell'esempio della Figura 1 il pentafluorofenolo rientra nella definizione di perfluorurato, ma non in quella di PFAS. Un classico esempio di sostanza perfluorurata è l'acido perfluorooctansulfonico (PFOS), mentre come esempio di polifluorurati possiamo citare l'acido 6:2 fluorotelomerosulfonico o 4H-PFOS. Entrambe le molecole sono rappresentate in Figura 2 (gli atomi di fluoro sono rappresentati in verde oliva e quelli d'idrogeno in bianco). Qualche anno fa i composti perfluorooctanici come questi erano denominati C8.

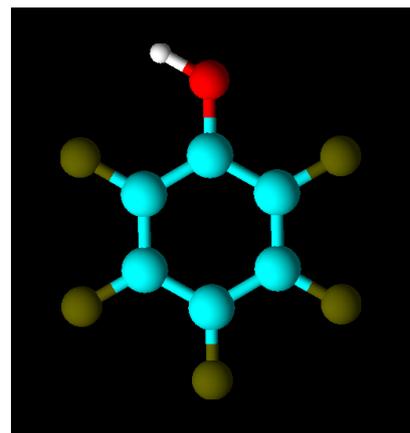


Figura 1 - Pentafluorofenolo

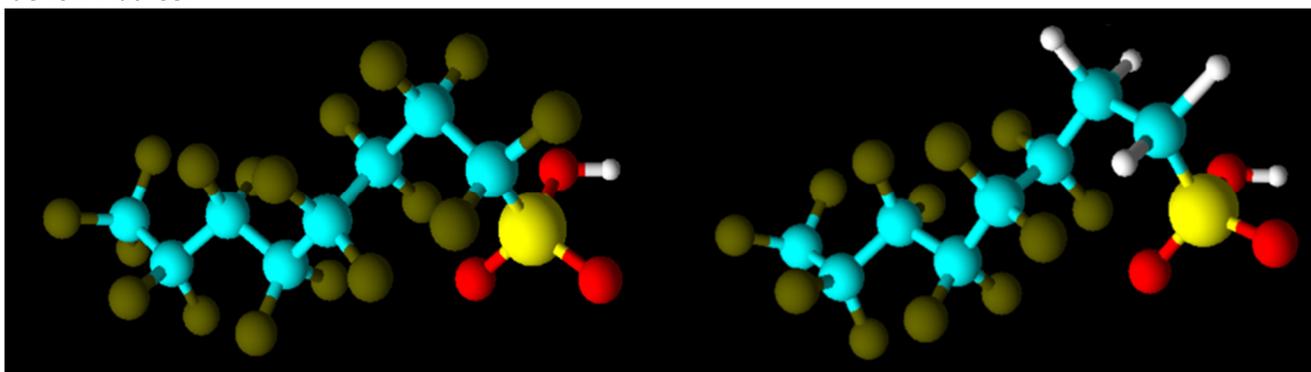


Figura 2 - a Sx il PFOS (un esempio di perfluorurato alifatico), a Dx. l'acido 6:2 fluorotelomerosulfonico (un esempio di polifluorurato alifatico). Entrambe le molecole rientrano nella definizione di PFAS.

Nella relazione “Sostanze poly e perfluoroalchiliche (PFAS)<sup>4</sup> della commissione europea, accompagnatoria del documento “strategie chimiche per la sostenibilità attraverso in ambiente libero di sostanze tossiche”, leggiamo che *“... i gruppi funzionali nelle sostanze PFAS possono essere variabili e questa variabilità spiega sia l'elevato numero di PFAS che le loro diverse applicazioni. Uno studio del 2015 ha riportato che più di 3.000 PFAS erano sul mercato globale per uso commerciale. Nel 2018, l'OCSE ha rilevato oltre 4.700 diversi numeri CAS attribuibili a PFAS. Il numero di PFAS prodotti e utilizzati commercialmente potrebbe essere ancora più alto, poiché in alcuni casi le loro identità sono considerate informazioni commerciali riservate e le impurità e i sottoprodotti non vengono dichiarati”*.

In questi anni il numero di sostanze appartenenti alla famiglia dei PFAS che sono state limitate nei regolamenti ufficiali ed in capitolati privati, è cresciuto in progressione aritmetica, imponendo nuove sfide

<sup>3</sup> Buck, Robert C., James Franklin, Urs Berger, Jason M. Conder, Ian T. Cousins, Pim de Voogt, Allan Astrup Jensen, Kurunthachalam Kannan, Scott A. Mabury, and Stefan P. J. van Leeuwen. 2011. “Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: Terminology, classification, and origins.” Integrated Environmental Assessment and Management 7 (4):513-541. *“... highly fluorinated aliphatic substances that contain one or more carbon (C) atoms on which all the hydrogen (H) substituents (present in the nonfluorinated analogues from which they are notionally derived) have been replaced by fluorine (F) atoms, in such a manner that they contain the perfluoroalkyl moiety  $C_nF_{2n+1}$ –.”*

<sup>4</sup> European Commission, Commission staff working document “Poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS)” accompanying the document “Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the regions”- “Chemicals Strategy for Sustainability Towards a Toxic-Free Environment- Brussels, 14.10.2020 SWD(2020) 249 final *“Functional groups in PFAS substances can be variable, and this variability explains both the large number of PFAS and their different applications. A 2015 study reported that more than 3,000 PFAS were on the global market for commercial use. In 2018, the OECD found over 4,700 different CAS numbers for PFAS. The number of PFAS commercially produced and used could be even higher, as in some cases their identities are considered confidential business information and impurities and by-products are not declared.”*

alle commissioni normative, che devono fornire metodi robusti ai laboratori di prova coprendo un grande numero di analiti.

### Legislazione internazionale

Le limitazioni legali dei composti organofluorurati non sono nuove: le prime risalgono al 1987 con il protocollo di Montréal che ha imposto il divieto progressivo dei CFC (clorofluorocarburi) e la riduzione degli HCFC (idroclofluorocarburi), data la loro azione dannosa nella cappa di ozono (che assorbe circa 99% della radiazione UV nocive provenienti dal Sole, bloccando i raggi UV-C e gran parte degli UV-B).

Per quanto riguarda i PFAS, sono stati considerati altamente preoccupanti dalla Convenzione di Stoccolma (2009, 2019, 2023) che ha incluso PFOS e PFOA tra gli inquinanti organici persistenti (POP), vietandoli progressivamente, e dal regolamento UE REACH (Reg. 1907/2006) e successivi che ne fanno riferimento.

Il regolamento EU 757-2010 introdusse limitazioni per il PFOS stabilendo un limite di 0,1% in articoli in genere ed inferiore a 1µg/m<sup>2</sup> in materiali ricoperti e posteriormente il PFOA è stato incluso nel regolamento EU 2017/1000, limitando questa sostanza a 25 µg/kg. Recentemente il regolamento EU 2023/1608 estese i limiti anche all'acido perfluoroesansolfonico (PFHxS), ai suoi sali e composti derivati.

Il "Assembly Bill No. 1817" dello stato della California<sup>5</sup>, regola l'uso dei PFAS in abbigliamento (incluso accessori) facendo riferimento all'uso volontario e definendolo come "...PFAS che un produttore ha aggiunto intenzionalmente a un prodotto e che hanno un effetto funzionale o tecnico nel prodotto, compresi i componenti PFAS di sostanze chimiche aggiunte intenzionalmente e i PFAS che sono prodotti di degradazione intenzionali di una sostanza chimica aggiunta che hanno anche un effetto funzionale o tecnico nel prodotto".

Le limitazioni proposte nel Assembly Bill No. 1817 (g) (2) sono le seguenti:<sup>6</sup>

***La presenza di PFAS in un prodotto o in un componente del prodotto pari o superiore alle seguenti soglie, misurata in fluoro organico totale:***

*(A) A partire dal 1° gennaio 2025, 100 parti per milione.*

*(B) A partire dal 1° gennaio 2027, 50 parti per milione.*

Lo stato di New York ha fissato con decorrenza 1 gennaio 2025 il divieto di commercializzazione di abbigliamento <sup>7</sup>"contenente sostanze perfluoroalchiliche e polifluoroalchiliche come sostanze chimiche aggiunte intenzionalmente" definendo l'uso intenzionale<sup>8</sup> "(a) "Per "sostanza chimica aggiunta intenzionalmente" si intende una sostanza chimica in un prodotto che svolge una funzione o un effetto tecnico previsto nel prodotto o nel componente del prodotto, compresi i PFAS all'interno di sostanze chimiche aggiunte intenzionalmente e i PFAS che sono prodotti di degradazione intenzionali di una sostanza chimica aggiunta che hanno anche un effetto funzionale o tecnico nel prodotto o nel componente del prodotto.

### Metodi analitici per la quantificazione dei PFAS

---

<sup>5</sup> Assembly Bill No. 1817, Chapter 762 "Product safety: textile articles: perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFAS). (2021-2022)" (g) (1) "PFAS that a manufacturer has intentionally added to a product and that have a functional or technical effect in the product, including the PFAS components of intentionally added chemicals and PFAS that are intentional breakdown products of an added chemical that also have a functional or technical effect in the product."

<sup>6</sup> Id. ant. (g) (2) "The presence of PFAS in a product or product component at or above the following thresholds, as measured in total organic fluorine: (A) Commencing January 1, 2025, 100 parts per million. (B) Commencing January 1, 2027, 50 parts per million."

<sup>7</sup> The Laws of New York, Environmental Conservation (ENV) CHAPTER 43-B, ARTICLE 37, TITLE 1 SECTION 37-0121 "Prohibition against the use of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in apparel and outdoor apparel for severe wet conditions", "1. After January first, two thousand twenty-five, no person shall sell or offer for sale in this state any new, not previously used, apparel containing perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances as intentionally added chemicals."

<sup>8</sup> Id. ant. "(a) "Intentionally added chemical" means a chemical in a product that serves an intended function or technical effect in the product or product component, including the PFAS within intentionally added chemicals and PFAS that are intentional breakdown products of an added chemical that also have a functional or technical effect in the product or product component."

Diversi metodi analitici sono stati adottati per ottemperare a quanto richiesto dalla legislazione e dal numero di analiti vietati. Il primo metodo ufficiale europeo per la determinazione del PFOS è stato redatto dalla commissione tecnica trasversale CEN/TC 382 creata ad hoc per sviluppare la procedura per la determinazione di PFOS nelle matrici critiche. Date le criticità riscontrate nei diversi settori, le commissioni di normazione pelle e tessile hanno posteriormente prodotto metodi analitici specifici.

***CEN/TS 15968 - Determinazione del perfluorooctanosolfonato estraibile (PFOS) in articoli solidi rivestiti e impregnati, liquidi e schiume antincendio***

Il metodo prodotto è stato CEN/TS 15968<sup>9</sup>: "*Determinazione del perfluorooctanosolfonato estraibile (PFOS) in articoli solidi rivestiti e impregnati, liquidi e schiume antincendio*". Questo metodo non era adatto per la quantificazione di PFAS nella pelle considerando la sua specificità come materiale e la sua errata definizione come materiale ricoperto. La commissione CEN/TC 382 ha ammesso la sua non applicabilità<sup>10</sup>, suggerendo al CEN/TC 289 (Comitato per la normalizzazione della pelle) di svilupparne una specifica.

***ISO 23702-1:2023 - Leather - Per- and polyfluoroalkyl substances - Part 1: Determination of non-volatile compounds by extraction method using liquid chromatography***

Questo metodo è indicato per la quantificazione dei PFAS ionici sulla pelle e ammette la possibilità di estendere il numero di analiti oltre al PFOS e PFOA.

**Metodi analitici per la quantificazione del Fluoro**

In considerazione che il rapporto OCSE descritto precedentemente, riferisce che ca. 4700 numeri di CAS sono identificabili come PFAS e che la Assembly Bill No. 1817 regola i limiti basati sul contenuto di Fluoro Organico Totale, diventa indispensabile contare con metodi di prova affidabili la quantificazione del Fluoro come Fluoro Organico Totale.

I metodi ufficiali attualmente disponibili, che possono essere applicabili a campioni solidi o liquidi, sono stati sviluppati per matrici ambientali e idrocarburi e permettono unicamente la determinazione del fluoro totale. Possono servire come screening per la matrice pelle, consapevoli che non sono metodi specifici. Non ci sono metodi affidabili sviluppati per la determinazione di Fluoro Organico Totale che considerino le criticità della pelle e dei possibili inquinanti che possiamo riscontrare.

I metodi disponibili si basano in due tipi di combustione del campione:

- attraverso combustione in presenza di ossigeno in sistemi chiusi (bomba calorimetrica o di Mahler) ed in seguito analizzato in Cromatografia Ionica,
- attraverso Cromatografia Ionica di Combustione (CIC) dove il campione è bruciato a 1000°C in presenza di ossigeno, assorbito in mezzo acquoso ed analizzato in continuo.

**EN 14582:2016 - Caratterizzazione dei rifiuti - Contenuto di alogeno e zolfo - Combustione con ossigeno in sistemi chiusi e metodi di determinazione**

Questo metodo è stato sviluppato per matrici ambientali e determina la presenza di fluoro oltre ad altri alogeni e zolfo con combustione in bomba calorimetrica e posteriore quantificazione in cromatografo ionico come fluoruro.

---

<sup>9</sup> "*Determinazione del perfluorooctanosolfonato estraibile (PFOS) in articoli solidi rivestiti e impregnati, liquidi e schiume antincendio - Metodo per il campionamento, l'estrazione e l'analisi mediante LCqMS o LC-tandem/MS*"

<sup>10</sup> Lettera riveduta del CEN/TC 382 «PFOS» rispetto al CEN/TS 15968 «*Determinazione del perfluorooctanosolfonato estraibile (PFOS) in articoli solidi rivestiti e impregnati, liquidi e schiume antincendio - Metodo per il campionamento, l'estrazione e l'analisi mediante LCqMS o LC-tandem/MS*» e possibili problemi con la misurazione del PFOS nel cuoio.

**ASTM D7359-18<sup>11</sup> Metodo di prova standard per fluoro totale, cloro e zolfo negli idrocarburi aromatici e nelle loro miscele mediante combustione piroidrolitica ossidativa seguita da rilevamento cromatografico ionico (cromatografia ionica di combustione-CIC)**

Questo metodo è stato sviluppato per idrocarburi e determina la presenza di fluoro oltre ad altri alogeni e zolfo con combustione a 1000°C in presenza di ossigeno, assorbito in mezzo acquoso ed analizzato in cromatografia ionica di combustione-CIC.

**EN 17813:2024 - Matrici solide ambientali - Determinazione di alogeni e zolfo mediante combustione piroidrolitica ossidativa seguita da cromatografia ionica.**

Questo metodo (analogo al ASTM D7359-18) è stato sviluppato per matrici ambientali e determina la presenza di fluoro oltre ad altri alogeni e zolfo con combustione a 1000°C in presenza di ossigeno, assorbito in mezzo acquoso ed analizzato in cromatografia ionica di combustione-CIC.

**Prevenire il fluoro nel settore conciario**

Contrariamente a quanto succede in altri settori come il tessile dove la presenza di fluoro inorganico è alquanto improbabile, nel processo conciario esso può provenire da inquinamenti inorganici oppure organici e raramente per uso volontario.

Le possibili fonti d'inquinamento possono essere le seguenti:

- Prodotti di origine minerale quali l'ossido di magnesio, dolomiti, calce, caolino, bentonite ed altri riempimenti minerali, possono contenere fluoruri inorganici in proporzioni variabili.
- Un possibile inquinamento di PFAS tensioattivi (quali 4H-PFOS, PFOS, PFBS) può essere trovato nei sali di cromo, ottenuti dal riciclo dei bagni della galvanica.
- I fluoropolimeri e fluorotelomeri possono essere presenti in piccola proporzione nei compound di rifinitura o come agenti antiaderenti.
- Agenti antimacchia o antigoccia

---

<sup>11</sup> ASTM D7359-18 Standard Test Method for Total Fluorine, Chlorine and Sulphur in Aromatic Hydrocarbons and Their Mixtures by Oxidative Pyrohydrolytic Combustion followed by Ion Chromatography Detection (Combustion Ion Chromatography-CIC)