

Congresso MIE

Milano

11 Giugno 2018



**ANALISI DI UN CASO DI RILEVANZA
NAZIONALE: I PFAS NELLE ACQUE
SUPERFICIALI E SOTTERRANEE
ITALIANE**

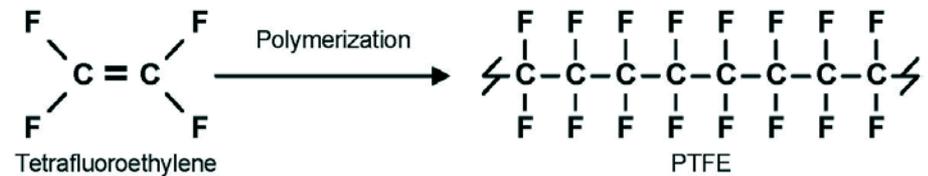
Stefano
Polesello
IRSA CNR

PFAS: SOSTANZE POLI- E PER- FLUOROALCHILICHE (n°>3000)

Catena alchilica parzialmente o completamente fluorurata

Polimeri

PTFE, PVF, FEP, PFA

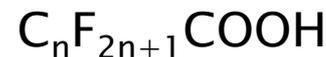


Composti singoli (gruppo funzionale, polare)

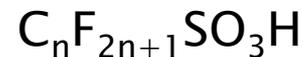
-OH alcool



-COOH carbossilato



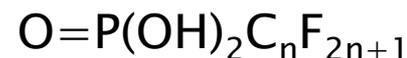
-SO₃⁻ solfonato



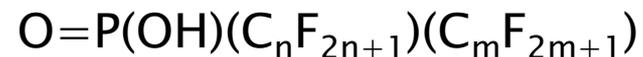
-SO₂NH₂ solfonammide



-PO₃²⁻ fosfonato



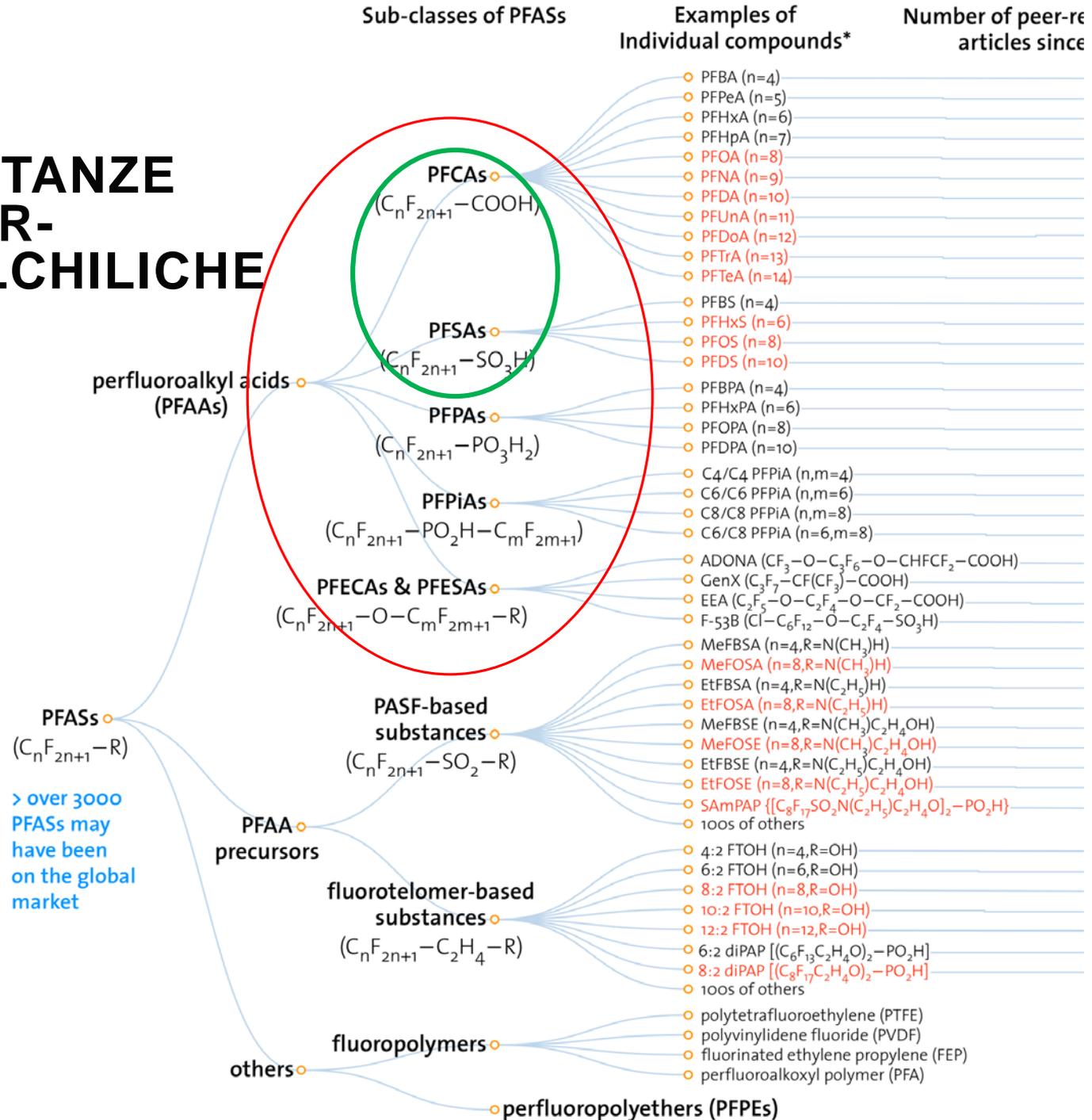
-PO₂⁻ fosfinati



-

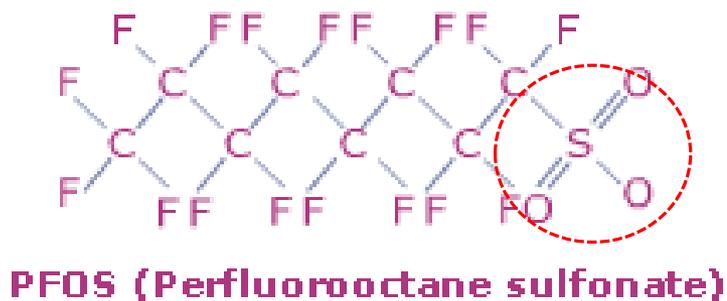
.....

PFAS: SOSTANZE POLI- E PER-FLUOROALCHILICHE

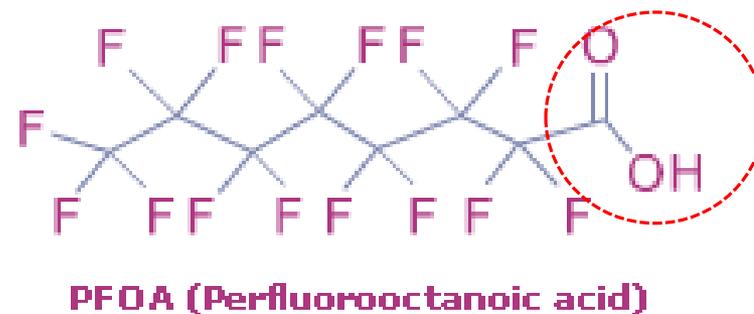


Acidi perfluoroalchilici

Perfluoroalchil solfonati	
PFBS	$C_4F_9SO_3^-$
PFHxS	$C_6F_{13}SO_3^-$
PFOS	$C_8F_{17}SO_3^-$



Perfluoroalchil carbossilati	
PFBA	C_3F_7COOH
PFPeA	C_4F_9COOH
PFHxA	$C_5F_{11}COOH$
PFHpA	$C_6F_{13}COOH$
PFOA	$C_7F_{15}COOH$
PFNA	$C_8F_{17}COOH$
PFDA	$C_9F_{19}COOH$
PFUnA	$C_{10}F_{21}COOH$
PFDoA	$C_{11}F_{23}COOH$



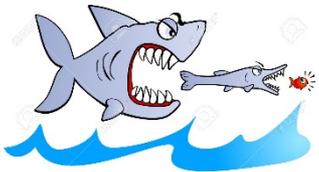
Sorgenti ambientali

- Siti di produzione di PFAS
- Siti di produzione di polimeri fluorurati
- Depuratori industriali (uso in attività produttive)
- Depuratori urbani (lavaggio di tessuti impregnati...)
- Smaltimento rifiuti (percolati di discarica)
- Incendi e siti di addestramento antincendio

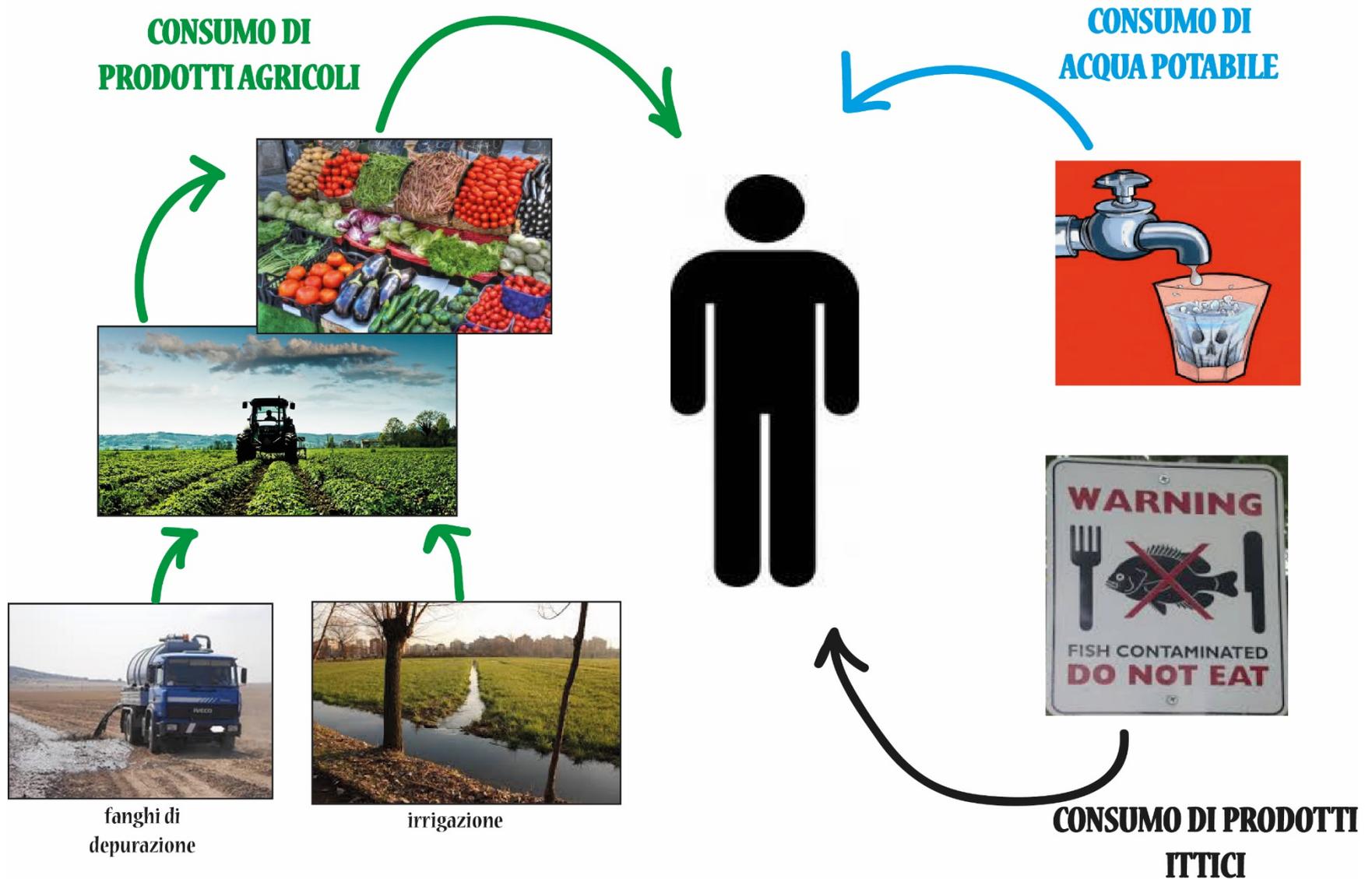


PFAS-acidi: rischio per l'ambiente

- Tossicità acuta e cronica bassa verso organismi acquatici
- Persistenza (elevata)
- Mobilità elevata (solubilità)
 - MARE Comparto di accumulo



LE VIE DI ESPOSIZIONE UMANA AI PFAS SCARICATI NEL COMPARTO IDRICO



Italia?

Progetto europeo PERFORCE: Concentrazioni di PFAS nei maggiori fiumi europei

TABLE 1. Mean Concentrations of PFCAs in European River Water (ng/L)

	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA
Dalälven	<0.94 ^a	0.36	<0.97	<0.14
Vindelälven	<0.58	0.20	<0.65	0.22
Kalix Älv	<0.58	0.26	<0.85	<0.14
Elbe	15.4	2.7	7.6	0.27
Oder	2.2	0.73	3.8	0.73
Vistula	2.3	0.48	3.0	0.36
Po	19	6.6	200	1.46
Danube	3.0	0.95	16.4	0.27
Daugava	<1.4	0.86	<2.2	0.36
Seine	13.3	3.7	8.9	1.26
Loire	3.4	0.90	3.4	0.43
Thames	32	4.1	23	0.79
Rhine (February 2006)	18.2	1.8	11.6	0.55
Rhine (August 2006)	3.3	3.3	12.3	1.50
Guadalquivir	6.2	1.58	4.6	1.02

^a "<" denotes values below the MDL



Da: McLachlan et al. (2007) Riverine discharge of perfluorinated carboxylates from the European Continent. *Environ. Sci. Technol* 41, 7260-7265

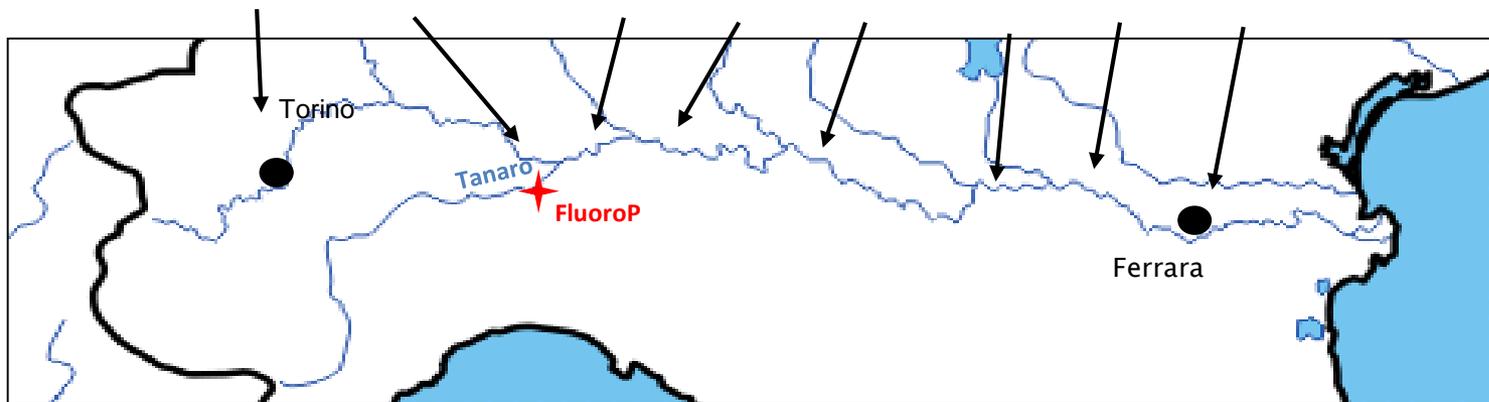
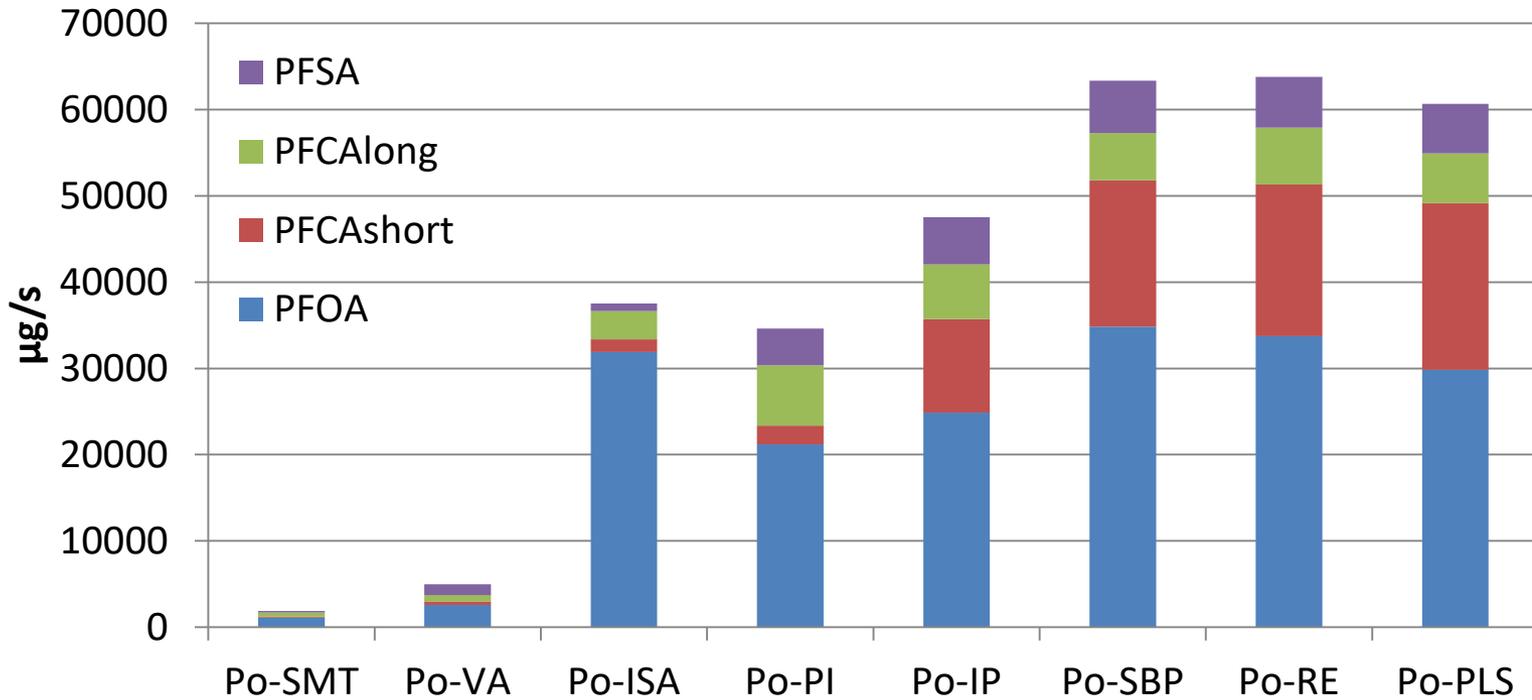
**Convenzione tra
Ministero
dell'Ambiente e
IRSA– CNR per la
valutazione del
Rischio
Ambientale e
Sanitario
associato alla
contaminazione
da sostanze
perfluoro-
alchiliche (PFAS)
nel Bacino del Po
e nei principali
bacini fluviali
italiani**



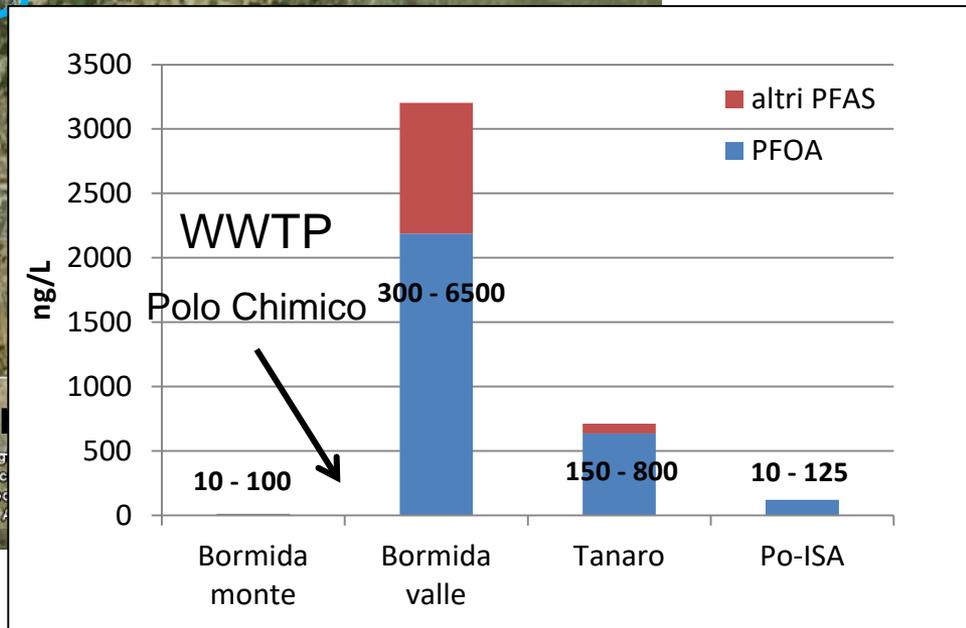
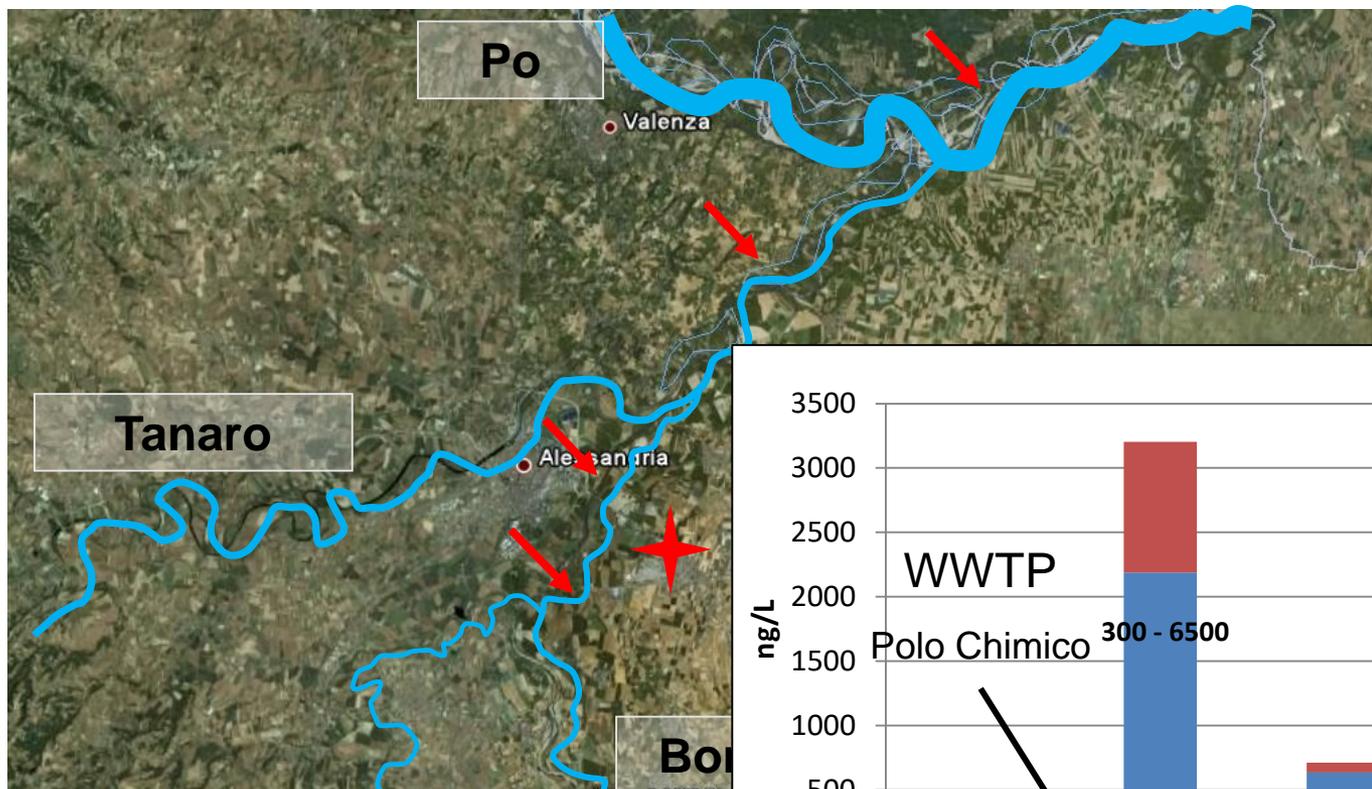
ATTIVITA' 2011-2013:

- 1. Studio delle concentrazioni e della distribuzione di composti perfluorurati nei principali bacini fluviali italiani**
- 2. Identificazione delle sorgenti**
- 3. Rischio per il consumatore (acqua potabile e mitili)**
- 4. Effetti ecotossicologici e ecologici**

Asta del fiume Po gennaio 2012



Bormida-Tanaro-Po conc. gennaio 2012



	PFOA
Falda superficiale	2 000 - 30 000 ng/L
Falda profonda	2 - 4 ng/L
Acqua Potabile	< DL

CONCENTRAZIONI DI Σ PFAS (2011-2013)

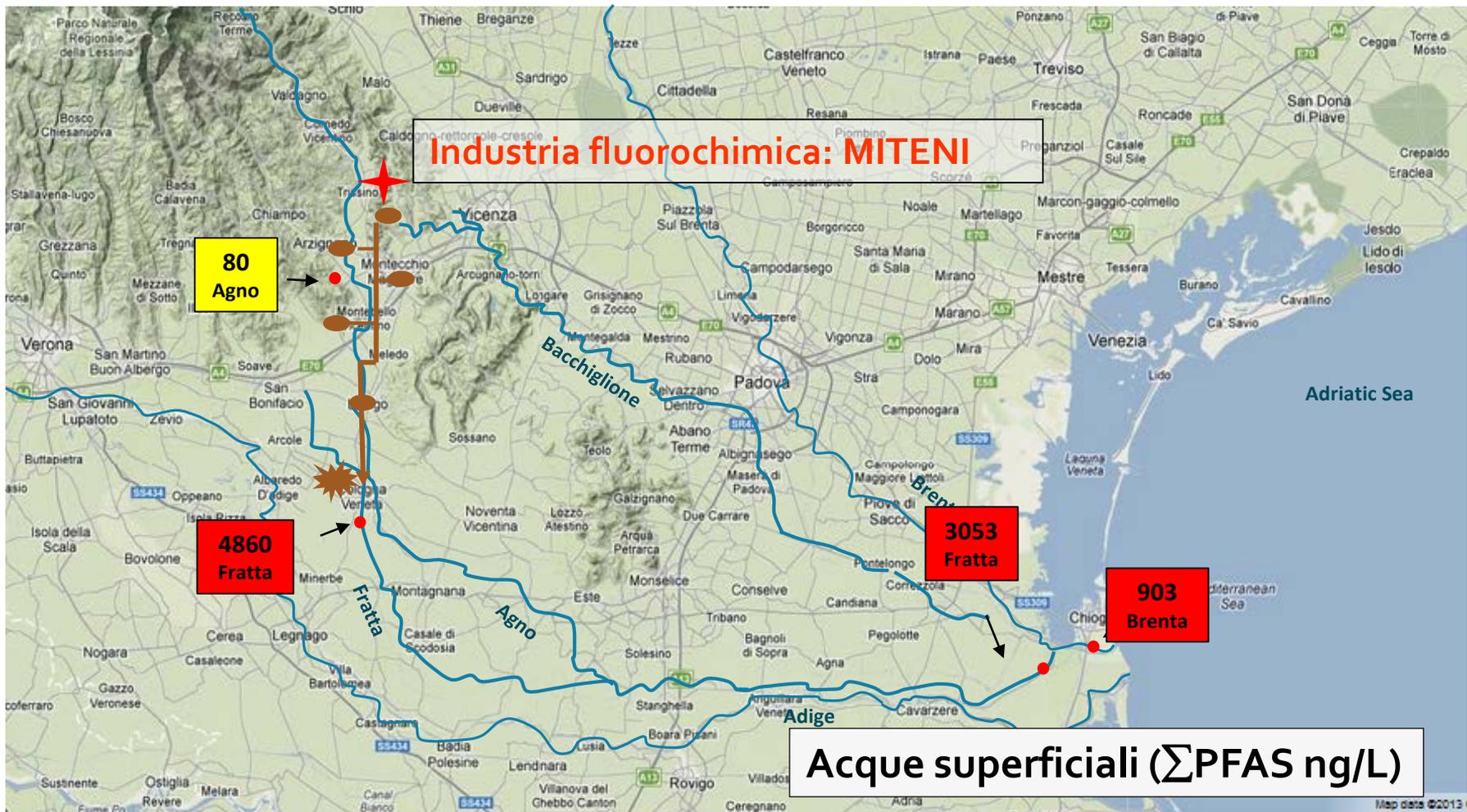
<i>Acque Superficiali</i> <i>ng/L</i>		<i>Acque Potabili</i> <i>ng/L</i>
<LOD - 1	TEVERE Agglomerato urbano	<LOD
14 - 465	ARNO Distretto tessile e conciario	<LOD - 4
< LOD - 6500	TANARO Impianto fluoropolimeri	< LOD - 10
10 - 890	LAMBRO Area industriale arredo	<LOD - 330
<LOD - 22	ADIGE agricoltura	<LOD
13 - 167 303 - 7253	BRENTA Impianto fluoropolimeri + distretto conciario	<LOD - 241 889 - 3354

L'AREA DEL CASO DI STUDIO: LA PROVINCIA DI VICENZA



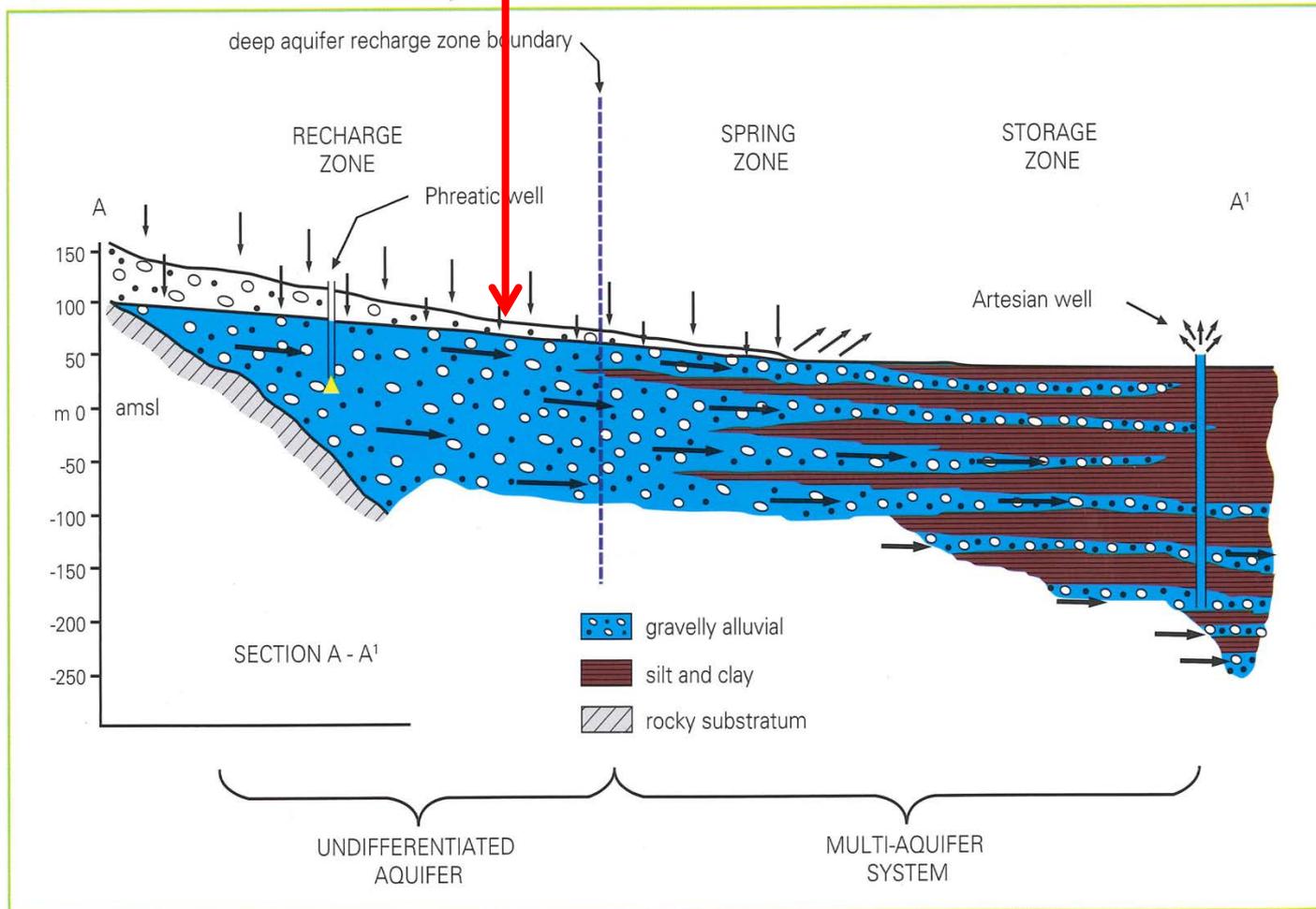
SORGENTE PUNTUALE INDUSTRIALE:

- L'industria fluorochimica scarica in depuratore consortile
- La rete di depuratori consortili scaricano in corpo idrico superficiale (canale Fratta Gorzone) nel bacino del fiume Brenta



Industria fluorochimica

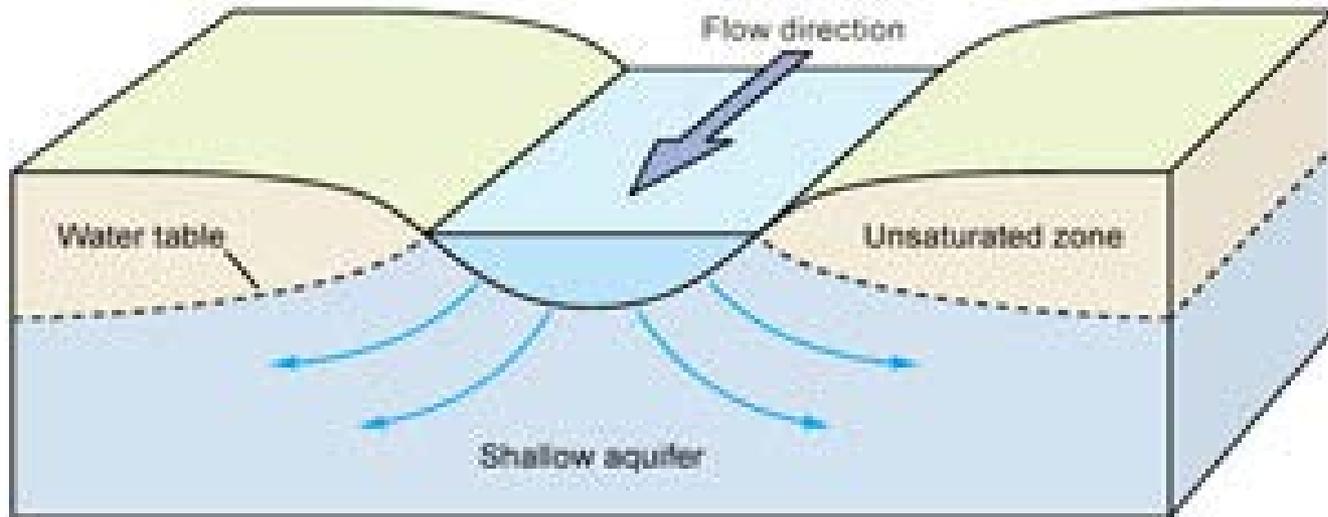
Figure 7 - Hydrogeological diagram of the upper and middle Veneto Plain (A. Dal Prà)



Letto alluvionale (spesso 100-200 m) di ciottoli e ghiaia
Con elevata permeabilità (coefficiente di permeabilità $k = 10^{-3}-10^{-4}$ m/s)

CARATTERISTICHE IDROGEOLOGICHE

- L'industria è sita in un'area di ricarica della falda ad elevata permeabilità a nord della linea delle risorgive
- In questa area i corsi d'acqua, recettori degli scarichi, cedono acqua alla falda
- I letti dei fiumi sono spesso in secca nella stagione estiva



Industria fluorochimica

VICENZA

Linea delle risorgive

Plume di PFOA nell'acquifero

- Plume si estende per circa **50 km**
- Area interessata: **150 km²**
- Acquifero usato a scopo potabile
- **120.000 abitanti** interessati
- Il tempo naturale di ricambio è di **alcuni decenni**



LEGENDA	
---	Limiti risorgive
●	Punti di controllo PFASs scarichi
●	Punti di controllo PFASs acque superficiali
■	Comuni PFASs >= 100 ng/l
□	Limiti provinciali
□	Limiti comunali
●	Punti di controllo PFASs acque sotterranee
—	Isofreatica
—	Idrografia principale
■	Palaeostrutture deposizionali del fiume Agno-Gua
■	Zona con integrati in corso
■	Plume provinciale PFASs (>=500 ng/l)*
■	Probabile presenza contaminazione PFASs

*Avvertenze: Questa rappresentazione è basata su un valore soglia di concentrazione di 500 ng/l di PFASs totali nelle acque sotterranee ed è da considerarsi parziale e provvisoria in quanto, frutto di una prima delimitazione geospaziale realizzata su dati analitici e idrogeologici ad oggi disponibili, quindi incompleti, e non ancora validata con strumenti geostatistici o di modellistica numerica.



REGIONE DEL VENETO

MISURE ADOTTATE PER IL CONTROLLO DELLA SORGENTE

- Fissazione di SQA (Standard di Qualità) per acque superficiali e sotterranee (Ministero dell'Ambiente su indicazione di GdL SQA coordinato da IRSA-CNR)
- Limiti allo scarico per fabbrica e depuratore (Regione Veneto)

MA-SQA per PFAS in DLgs 172/2015

	PFOA	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFBS
MA-SQA _{fw,eco} in [interne] [$\mu\text{g L}^{-1}$]	0.1	7	3	1	3
MA-SQA _{sw,eco} in [marine] [$\mu\text{g L}^{-1}$]	0.02	1.4	0.6	0.2	0.6
Valori soglia acque sotterranee [$\mu\text{g L}^{-1}$]	0.5	7	3	1	3

MISURE ADOTTATE PER LA PROTEZIONE DEL CONSUMATORE:

- Fissazione di valori soglia per acqua potabile basati su criteri tecnologici (BAT) (Ministero della Salute su indicazione di ISS)

SOSTANZA	VALORI SOGLIA (basati su BAT) ($\mu\text{g/L}$)
PFOA	$\leq 0,5$
PFOS	$\leq 0,03$
Altri PFAS	$\leq 0,5$

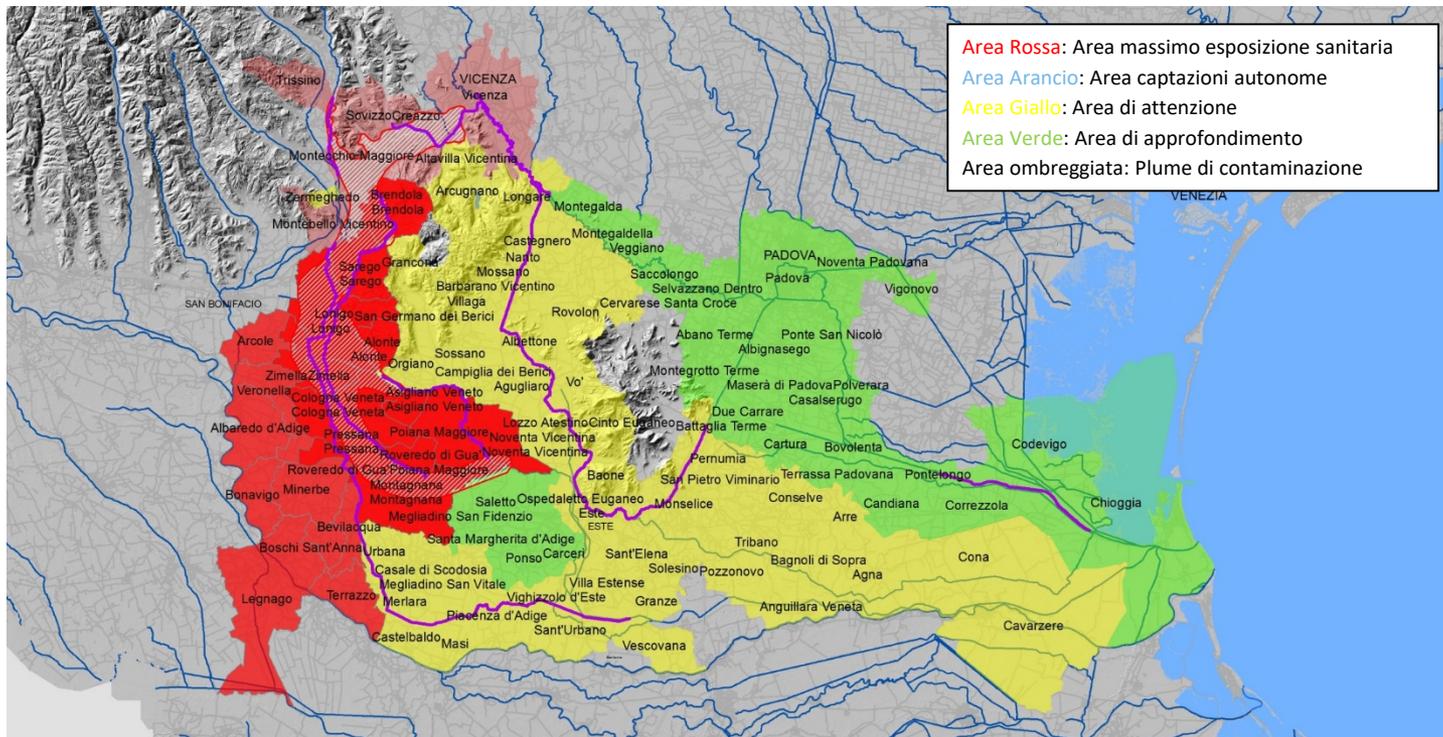
Valori di performance obiettivo dal 1 ottobre 2017 (DGR 1590/2017)

SOSTANZA	VALORI SOGLIA ($\mu\text{g/L}$)
PFOA+PFOS	$\leq 0,09$
Altri PFAS	$\leq 0,3$

TABELLA precedente rimane valida per:

- Acque di abbeverata e acqua da captazione autonoma per produzioni alimentari
- Scarichi industriali e di impianti di trattamento

AREA IMPATTO SANITARIO



PFAS-acidi: rischio per l'ambiente ACCUMULO VEGETALE



basso accumulo radicale e scarsa traslocazione ai frutti

Felizeter *et al.*, ES&T. (2012)

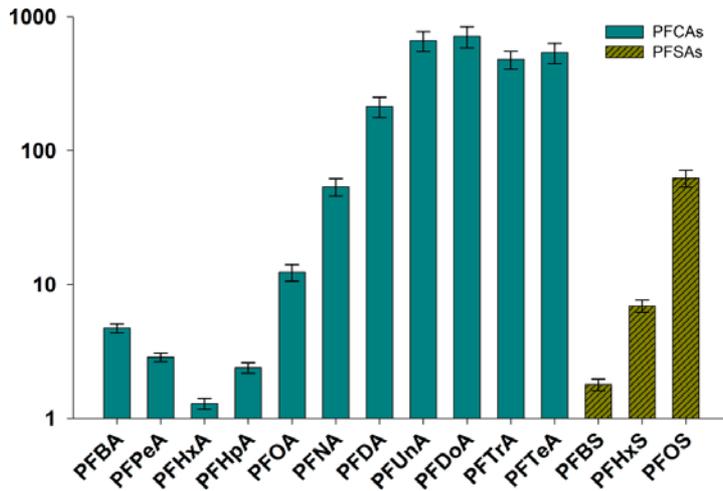


Figure 1. Root concentration factors (RCF)

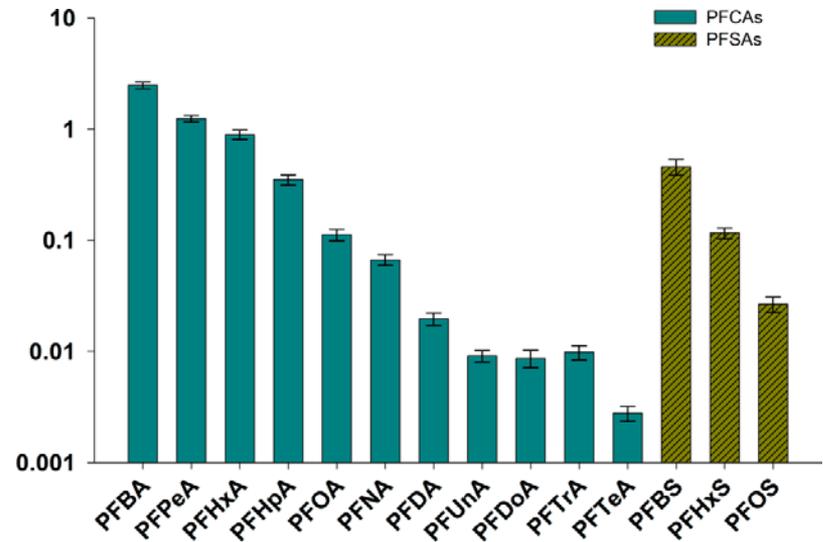


Figure 2. Foliage to root concentration factors (FRCF)



Perfluorinated
compounds
Holistic
Environmental
Interinstitutional
eXperience



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

PROGETTO LIFE PHOENIX

- **A new project for the management of water pollution from short chain perfluoroalkyl acids in Veneto region (Italy):** coordinato da Regione Veneto
 - **Technological innovation and development**
 - Mitigation techniques for PFAS will be demonstrated both for drinking and irrigation waters.
 - **Innovative and integrated forecast tools to support decision-making**
 - A water flow model and a three-dimensional (3D) groundwater flow model of the aquifer sedimentary basin will be developed
 - **Organising a control and risk analysis system**
 - Develop an interinstitutional system that will control and manage all problems caused by the presence of persistent contaminants that are mobile and soluble (PMOCs)

PFAS-acidi: rischio per l'ambiente

BIOACCUMULO ANIMALE

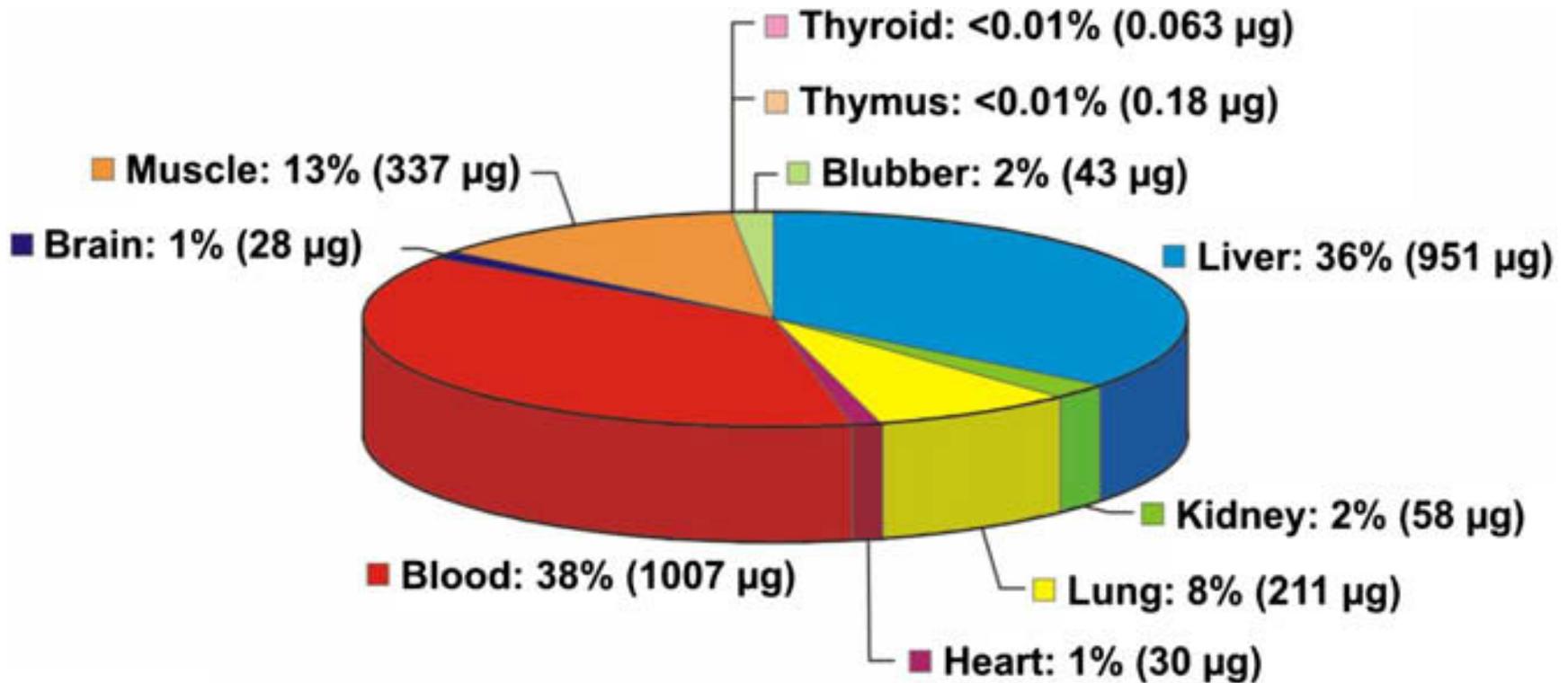
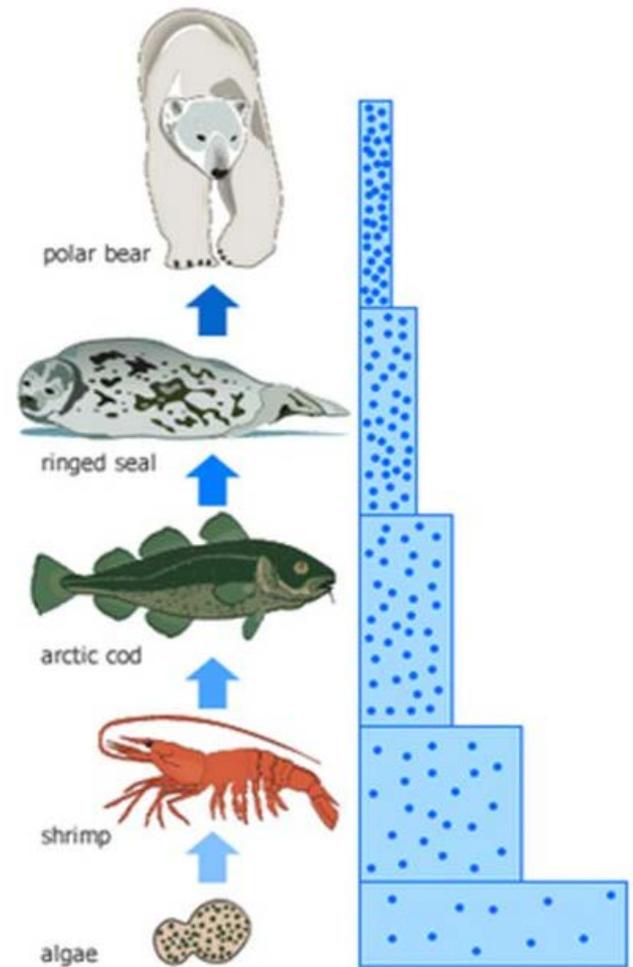


Fig. 1. PFC whole body burden distribution in percent and μg per tissue in brackets for harbor seals (*Phoca vitulina*) from the German Bight. (Ahrens *et al.*, Marine pollution bulletin 2009)

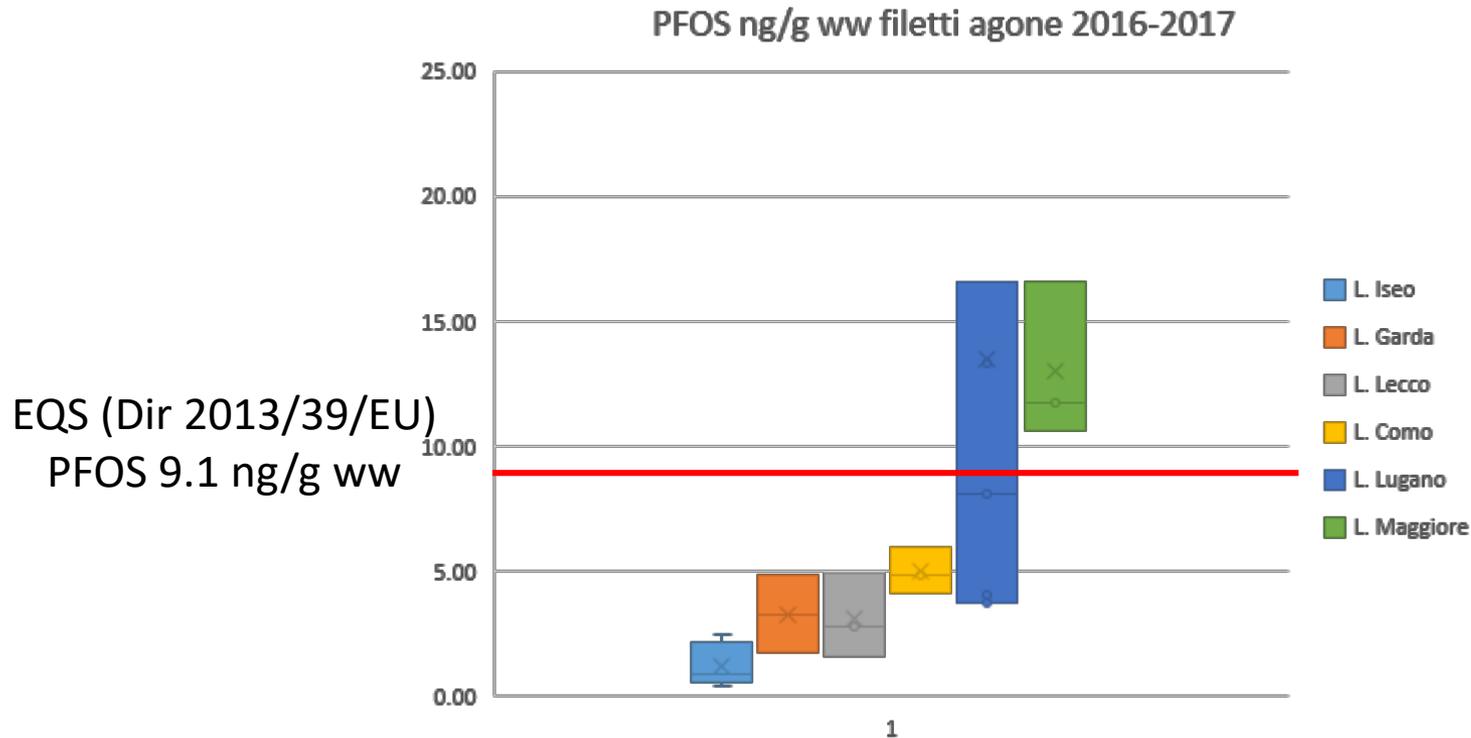
PFAS-acidi: rischio per l'ambiente BIOMAGNIFICAZIONE

Aumento di concentrazione nei predatori
animali polmonati



STUDIO DEI PROCESSI DI BIOMAGNIFICAZIONE DI PFAS IN CATENE TROFICHE LACUSTRI (LAGHI PROFONDI SUBALPINI)

collaborazione con prof. Roberta Bettinetti (UNINSUBRIA)

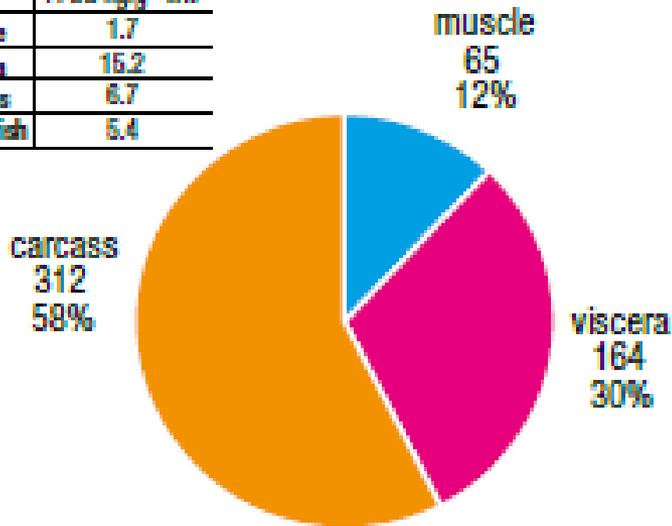


Concentrazione di PFOS (in ng/g ww) in filetti di agone nei laghi subalpini

RIPARTIZIONE DI PFOS NEI DIVERSI TESSUTI

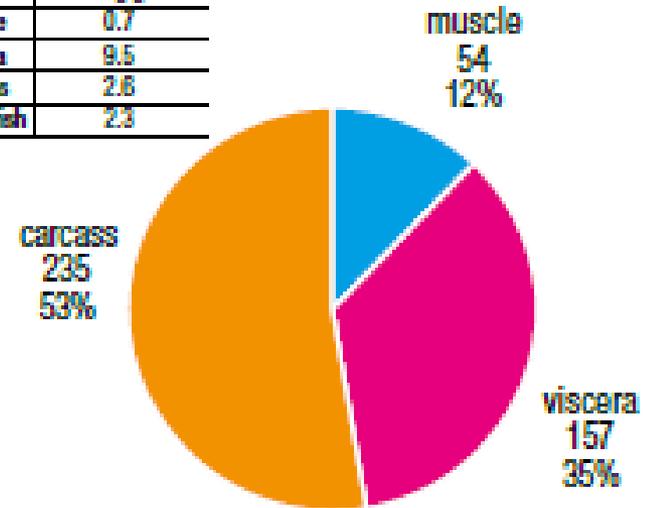
**PFOS (ng) in different fraction of shad
(Garda lake, October 2017)**

	PFOS ng.g ⁻¹ ww
muscle	1.7
viscera	16.2
carcass	6.7
whole-fish	6.4

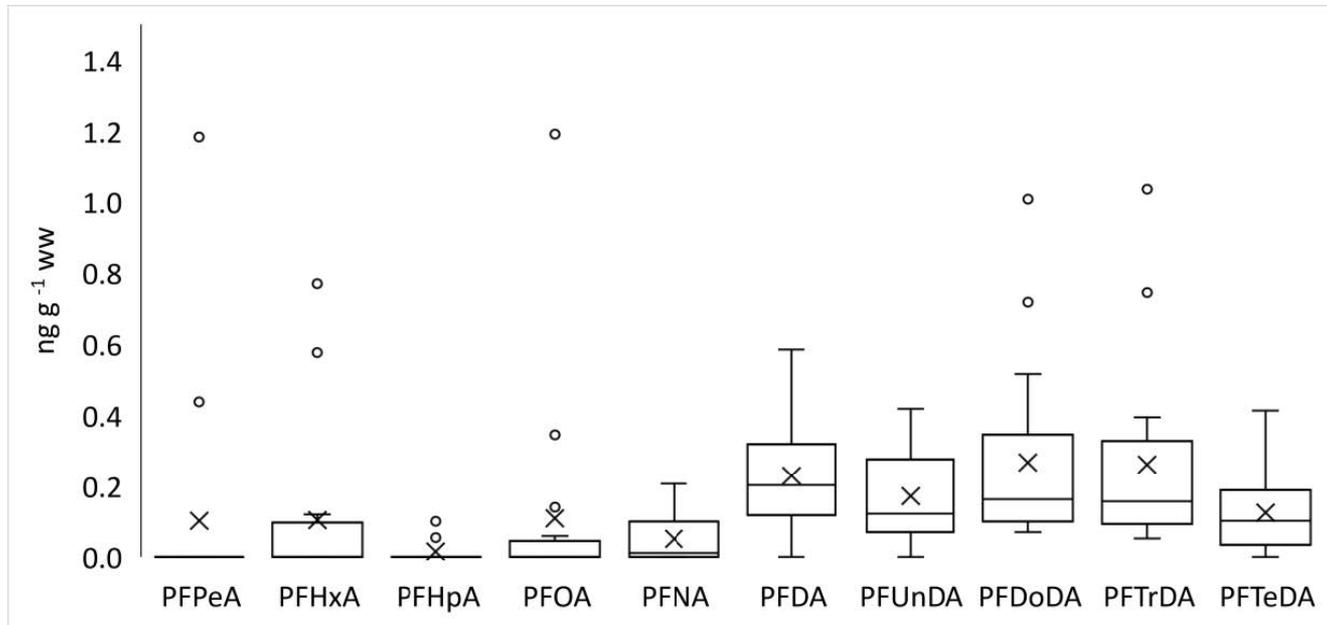


**PFOS (ng) in different fraction of trout
(Iseo lake, September 2017)**

	PFOS ng.g ⁻¹ ww
muscle	0.7
viscera	9.5
carcass	2.6
whole-fish	2.3



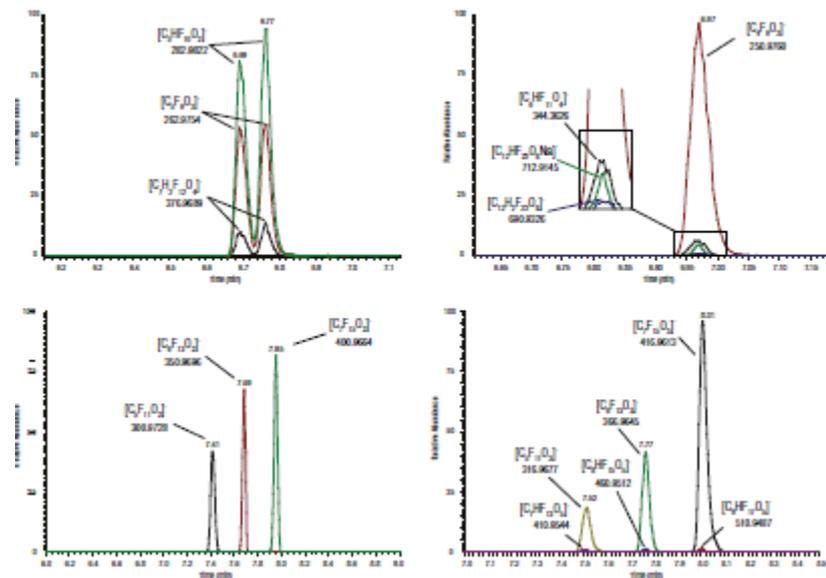
CONCENTRAZIONE DI ALTRI PFAS (in ng/g ww) IN FILETTI DI AGONE NEI LAGHI SUBALPINI



PRECURSORI DEI PFAS?

- Possono essere una via di esposizione per organismi e uomo?
- Sono un vettore significativo di PFAS anche in aree prive di sorgente?

APPLICAZIONE DELLA SPETTROMETRIA DI MASSA AD ALTA RISOLUZIONE (HRMS) nell'identificazione di precursori di PFAS in rifiuti liquidi e impianti di trattamento



Conclusioni

- La protezione degli ecosistemi e della salute umana sono inscindibili
- E' necessario studiare le caratteristiche di mobilità/persistenza/bioaccumulo delle diverse classi di inquinanti e i loro effetti sugli ecosistemi
- E' fondamentale la conoscenza del bacino in termini di caratterizzazione idrologica, analisi delle pressioni, uso dell'acqua
- Tutte le informazioni raccolte sono alla base della prevenzione dei rischi
- Prevenire, oltre che assicurare maggiore protezione alla salute dei consumatori, è anche meno costoso che cercare soluzioni tecnologiche a problemi ormai diffusi

Ringrazio tutto il gruppo di lavoro IRSA sui PFAS, in particolare Sara Valsecchi, Marianna Rusconi, Michela Mazzoni, Francesca Cappelli...

Grazie per
l'attenzione

polesello@irsa.cnr.it

PER ISCRIVERSI A NEWSLETTER DEL PROGETTO PHOENIX

- **Link a:**
<http://www.regione.veneto.it/web/guest/iscrizione-newsletter>
- **- Cliccare su SANITA'/PROGETTO LIFE**
- **- Cliccare su ISCRIVITI**



water

Invitation to submit

Emerging Organic Contaminants in Water Ecosystems

Guest Editors

Dr. Stefano Polesello, Dr. Luisa Patrolecco, Dr. Nicoletta Ademollo, Dr. Sara Valsecchi

Deadline

15 March 2019

Special Issue