

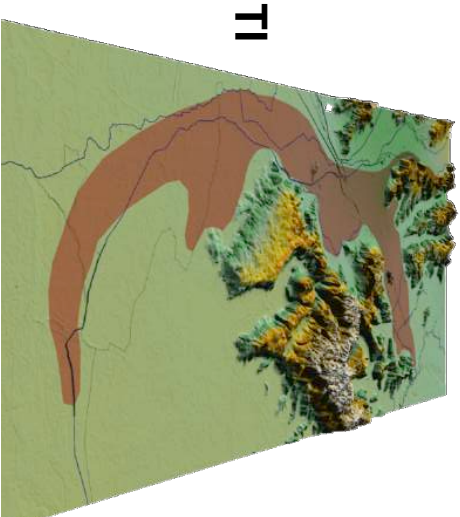
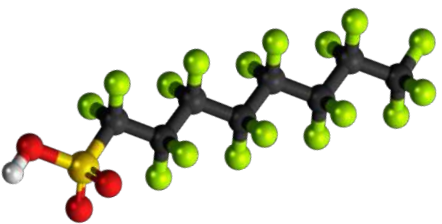
RIFLESSIONI SULLO STATO DI ATTUAZIONE DELLA RIFORMA DELLE ARPA NELL'AMBITO DEL SNPA

LABORATORIO DI PROGETTAZIONE
STRATEGICA E ORGANIZZATIVA

Summer School residenziale AssoARPA
per l'Alta Dirigenza del SNPA

Nicola Dell'Acqua
Massimo Mazzola

L'ESPERIENZA DEL VENETO SUGLI INQUINANTI EMERGENTI L'ESEMPIO DEI PFAS



Cagliari, Fondazione di Sardegna
27, 28, 29 settembre 2017

Tutto parte da....

25/03/13 IRSA-CNR redige lo studio "Rischio associato alla presenza di sostanze perfluoro-alchiliche (PFAS) nelle acque potabili e nei corpi recettori di aree industriali nella Provincia di Vicenza e aree limitrofe».
4/6/13 lo studio viene trasmesso ad ARPAV e Regione Veneto

- **Le sostanze perfluoroalchiliche non erano normate nel 2013 (non c'erano limiti di riferimento in nessuna normativa vigente)**
- **Non si disponeva neppure della capacità strumentale per rilevarle (mancanza di standard analitici)**

Istituto di Ricerca Sulle Acque del
Consiglio Nazionale delle Ricerche



Rischio associato alla presenza di sostanze perfluoro-alchiliche (PFAS) nelle acque potabili e nei corpi idrici recettori di aree industriali nella Provincia di Vicenza e aree limitrofe

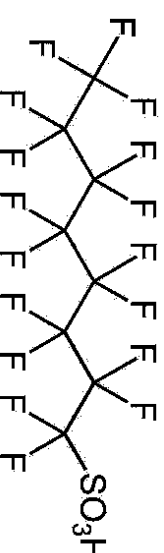
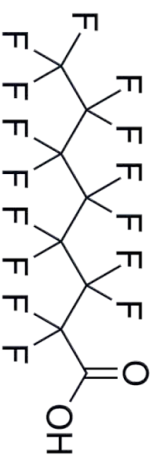
nell'ambito della Convenzione tra il MATTM e IRSA - CNR

per la

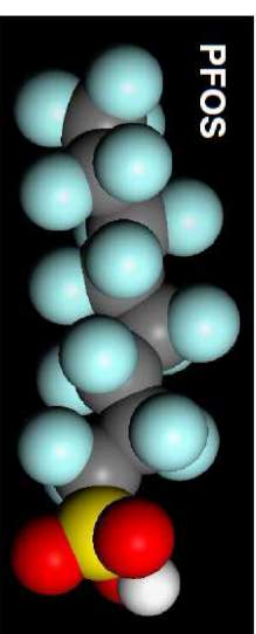
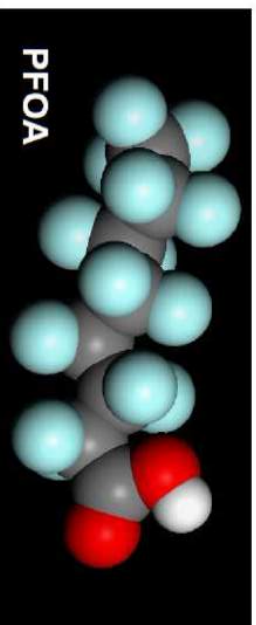
Realizzazione di uno studio di valutazione del Rischio Ambientale e Sanitario associato alla contaminazione da sostanze perfluoro-alchiliche (PFAS) nel bacino del Po e nei principali bacini fluviali italiani

PFAS = PerFluoroAlkylated Substances

Con l'acronimo **PFAS** (sostanze perfluoroalchiliche) si intendono una famiglia di composti chimici costituiti da catene di atomi di **carbonio** a lunghezza variabile, lineari o ramificate, legate ad atomi di **fluoro** e ad altri gruppi funzionali; il legame carbonio-fluoro rende queste molecole particolarmente resistenti all'idrolisi, alla fotolisi, termolisi e alla degradazione microbica e quindi **particolarmente persistenti nell'ambiente** nonché ottimi repellenti per acqua, polvere, oli.



STRUTTURA CHIMICA



PFAS = PerFluoroAlkylated Substances

SINGOLI INQUINANTI DELLA FAMIGLIA DEI PFAS		
Acronimo	Nome	Formula
PFBA	acido perfluoro-butanico	$C_4HF_7O_2$
PFPeA	acido perfluoro-pentanico	$C_5HF_9O_2$
PFHxA	acido perfluoro-n-esanico	$C_6HF_{11}O_2$
PFHpA	acido perfluoro-n-eptanico	$C_7HF_{13}O_2$
PFOA	acido perfluoro-ottanico o "C8"	$C_8HF_{15}O_2$
PFNA	acido perfluoro-n-nonanico	$C_9HF_{17}O_2$
PFDeA	acido perfluoro-n-decanoico	$C_{10}HF_{19}O_2$
PFUnDA	acido perfluoro-n-undecanico	$C_{11}HF_{21}O_2$
PFDoDA	acido perfluoro-dodecanoico	$C_{12}HF_{23}O_2$
PFBS	acido perfluoro-butanossolfonico	$C_4HF_9O_3S$
PFHxS	acido perfluoro-esansolfonico	$C_6HF_{13}O_3S$
PFOS	acido perfluoro-ottansolfonico	$C_8HF_{17}O_3S$

-*Fine chemicals* prodotti a partire dalla fine degli anni '50
 -Proprietà chimico fisiche uniche (idro/oleorepellenti, inerzia chimica).
 -inquinanti persistenti globali

Pericolosità PFAS a catena lunga (PFOA e PFOS)

- Per 4 decenni principio **assenza di dati ≈ prodotto sicuro**.
- Primi anni '90 studi tox ed ecotox hanno evidenziato pesanti effetti sull'ambiente e sull'uomo.
- Direttiva 2006/122 → PFOS restrizioni.
- Regolamento 1907/2006 (REACH) → principio **NO DATA, NO MARKET**
- Regolamento 1907/2006 (REACH) → PFOS in Allegato XVII (Reg. 552/2009).
- Regolamento 1907/2006 (REACH) → PFOA in Candidate Liste per Allegato XIV (SVHC) per proprietà CMR (carcinogenic, mutagenic, or toxic for reproduction) nel 2013 (ED 69/2013).
- Regolamento 1907/2006 (REACH) → PFOA in Allegato XVII (Reg. 1000/2017).
- Regolamento 757/2010 → **PFOS classificato POP's (Inquinante organico persistente)**.
- Direttiva 2013/39/UE → **PFOS sostanza prioritaria per le acque**.

IERI PFOS		OGGI PFOS (http://www.dsa.minambiente.it/SITODESC/Show.aspx?id=403)	
Direttiva 67/548/CE		Regolamento 1272/2008 CLP (Reg. 944/2013)	Regolamento 1907/2006
			
Irritante - R41 Provoca gravi lesioni oculari	Carc. 2 - H351 Sospettato di causare il cancro Repr.1B - H360D Può nuocere alla fertilità o al feto Lact. - H362 Può essere nocivo per i lattanti allattati al seno Acute Tox. 4 - H332 Nocivo se inalato Acute Tox. 4 - H302 Nocivo se ingerito Aquatic Chronic 2 - H411 Tossico per gli organismi acquatici con effetti di lunga durata	VPvB - vPvB (very persistent and very bio-accumulative - molto persistente molto bioaccumulabile) CMR - (carcinogenic, mutagenic, or toxic for reproduction - cancerogeno, mutageno, reprotossico)	

USI (→ possibili sorgenti di contaminazione PFAS)

I PFAS sono molto apprezzati dal settore produttivo per le proprietà uniche che li caratterizzano. I principali usi sono funzionali a rendere resistenti ai grassi e all'acqua materiali quali tessuti (giacche impermeabili, tappeti, pelli, carta, rivestimenti per contenitori per alimenti (pentole antiaderenti, ecc...)). Possono essere presenti inoltre nelle schiume antincendio, in pitture e vernici.

• STABILIMENTI DI PRODUZIONE

PFAS presenti “as is” - materia prima → facile tracciabilità.

• ATTIVITÀ MANIFATTURIERE (UTILIZZATORI)

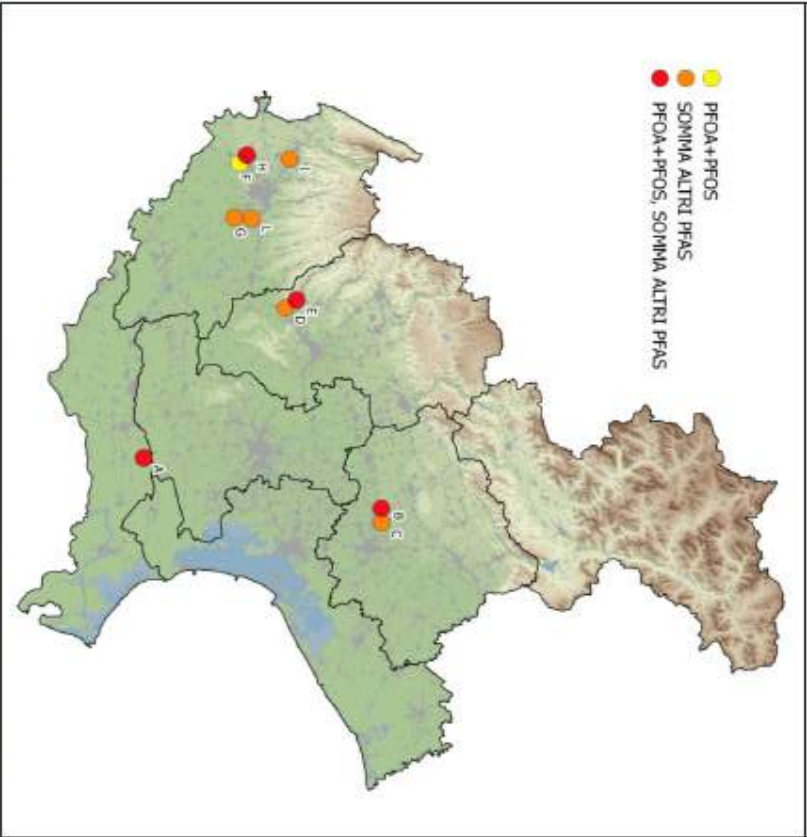
- cartiere: carte idrorepellenti e/o antimacchia
- tessile: trattamenti idrorepellenti e/o antimacchia
- conciario: trattamenti antimacchia
- galvanico: additivi per bagni
- miscellanea: schiume anti-incendio



Fonti di pressione ambientali

Percolati di discarica
 Scarichi conciar
 Scarichi galvaniche
 Depuratori che trattano rifiuti industriali

- su 212 campioni di acque reflue industriali in 135 (64%) troviamo la presenza di almeno un parametro;
- i campioni con almeno un superamento della classe massima di concentrazione si riferiscono a 13 fonti di pressione su 158 indagate (8%), di cui 10 depuratori, 1 conceria, 1 galvanica e 1 impianto di trattamento rifiuti;
- i campioni con superamenti della classe massima di concentrazione sono 40, di cui 37 relativi a depuratori.



Mappa 4 – Discariche con almeno un superamento della classe massima di concentrazione considerata per il percolato. Secondo semestre 2016

VALORI DI **CSC** SITI CONTAMINATI ACQUE SOTTERRANEE E SUOLI

L'Istituto Superiore di Sanità con **parere** prot. n. 18668 del 23/06/2015 ad oggetto “Valori CSC bonifiche suoli e acque sotterranee – PFAS” individua valori di CSC solo per PFOA. Il parere non pone limitazioni di territorio.

<i>sostanza</i>	<i>matrice</i>	<i>valori</i>
PFOA	acque sotterranee	500 ng/L
PFOA	suoli ad uso verde	0.5 mg/kg
PFOA	suoli uso industriale	5 mg/kg

LIMITI ACQUE POTABILI (2014)

Il Ministero della Salute con nota prot. 2565-P-DGPRE del 29/01/2014 ad oggetto: “Presenza di sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) nelle acque della provincia di Vicenza e Comuni limitrofi”, acquisito il **parere** dell'Istituto Superiore di Sanità alla nota prot. n. 1584 del 16/01/2014, definisce i seguenti limiti* per le acque potabili:

Sostanza	Livelli performance tecnologica ng/L
PFOS e isomeri ramificati	30
PFOA e isomeri ramificati	500
Altri PFAS*	500

*: Limiti indicati dalla commissione regionale ambiente e salute

LETTERA MINISTERO DELL'AMBIENTE

Il Ministero della Salute:

- Limiti tendenti allo zero («virtuale assenza» o tecnicamente i più bassi possibili ottenuti dalle migliori tecnologie di trattamento)
- Non nazionali in quanto non sono riscontrate altre criticità
- Rimangono i 500 ng/l per la sommatoria
- Ogni singola ULSS può fare ricerche (quindi può mettere un limite?)

NB: Le ULSS non possono inserire limiti sanitari

LIMITI ACQUE POTABILI IN VENETO 2017

Sostanza	Livelli performance tecnologica ng/L
PFOs e isomeri ramificati	30
PFOA e isomeri ramificati	90
Altri PFAS**	300

Limiti di guardia e/o azione presi da bibliografia di altri stati Europei e internazionali

ACQUE SUPERFICIALI (SQA)

Standard di qualità ambientale acque superficiali: Dlgs 13 ottobre 2015, n 172, che recepisce la direttiva 2013/39/UE sull'ampliamento dell'elenco delle sostanze prioritarie contenuto nella direttiva 2000/60/CE. La tabella 1/A riporta le sostanze individuate come prioritarie a livello comunitario, mentre la tabella 1/B contiene parametri aggiuntivi a livello nazionale.

IN VIGORE DAL 22/12/2018

SOSTANZA	TABELLA	standard di qualità ambientale espresso come valore medio annuo		standard di qualità ambientale espresso come concentrazione massima ammissibile		standard di qualità ambientale biota (pesci)
		acque superficiali interne (fiumi e laghi)	altre acque di superficie	acque superficiali interne (fiumi e laghi)	altre acque di superficie	
		ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	
PFOs	1/A	0.65	0.13	36000	7200	9,1
PFBA	1/B	7000	1400	-	-	-
PFPeA	1/B	3000	600	-	-	-
PFHxA	1/B	1000	200	-	-	-
PFBS	1/B	3000	600	-	-	-
PFOA	1/B	100	20	-	-	-

ACQUE SOTTERRANEE

Decreto MATT 06/07/2016 “Recepimento Direttiva 2014/80/UE che modifica l'allegato II alla direttiva 2006/18/CE sulla protezione delle acque sotterranee dall'inquinamento e dal deterioramento.”

SOSTANZA	acque sotterranee	
	valori soglia ng/L	valori soglia interazione acque superficiali
PFOS	30	0.65
PFBA	-	
PFPeA	3000	
PFHxA	1000	
PFBS	3000	
PFOA	500	100

Primi momenti

- **04/06/13 ARPAV** riceve dal **MATTM** comunicazione che IRSA-CNR ha riscontrato presenza di PFAS *in diversi corpi idrici superficiali e nei punti di erogazione pubblici delle acque della provincia di Vicenza e comuni limitrofi*. Il documento viene inviato anche alla Regione del Veneto dir. Ambiente
- **13/06/13 ARPAV** chiede alla **Regione Veneto dir. Ambiente** di condividere, in assenza di limiti normativi con cui confrontarsi, un "*piano di monitoraggio condiviso*"
- **27/06/13 ARPAV** comunica alla **Regione Veneto dir. Sanità** che, dalla settimana successiva, disporrà del metodo analitico utilizzando le metodiche già oggetto di confronto con il CNR.

Inizio delle indagini ambientali.....

INDAGINE AMBIENTALE

Due obiettivi principali:

- ► **ACCERTARE LA SORGENTE DELL'INQUINAMENTO** per attivare tutte le procedure di messa in sicurezza e bonifica;
- ► **DEFINIRE L'ESTENSIONE e L'ENTITA' DELL'INQUINAMENTO** per gestire l'emergenza;

ESTENSIONE DELL'INDAGINE ESEGUITA

A +4 ANNI DI INDAGINE (ancora in corso)

AREA indagine ESTESA PIU' di **700 KM²** tra le province di VICENZA, VERONA e PADOVA

+40 Comuni interessati all'inquinamento *

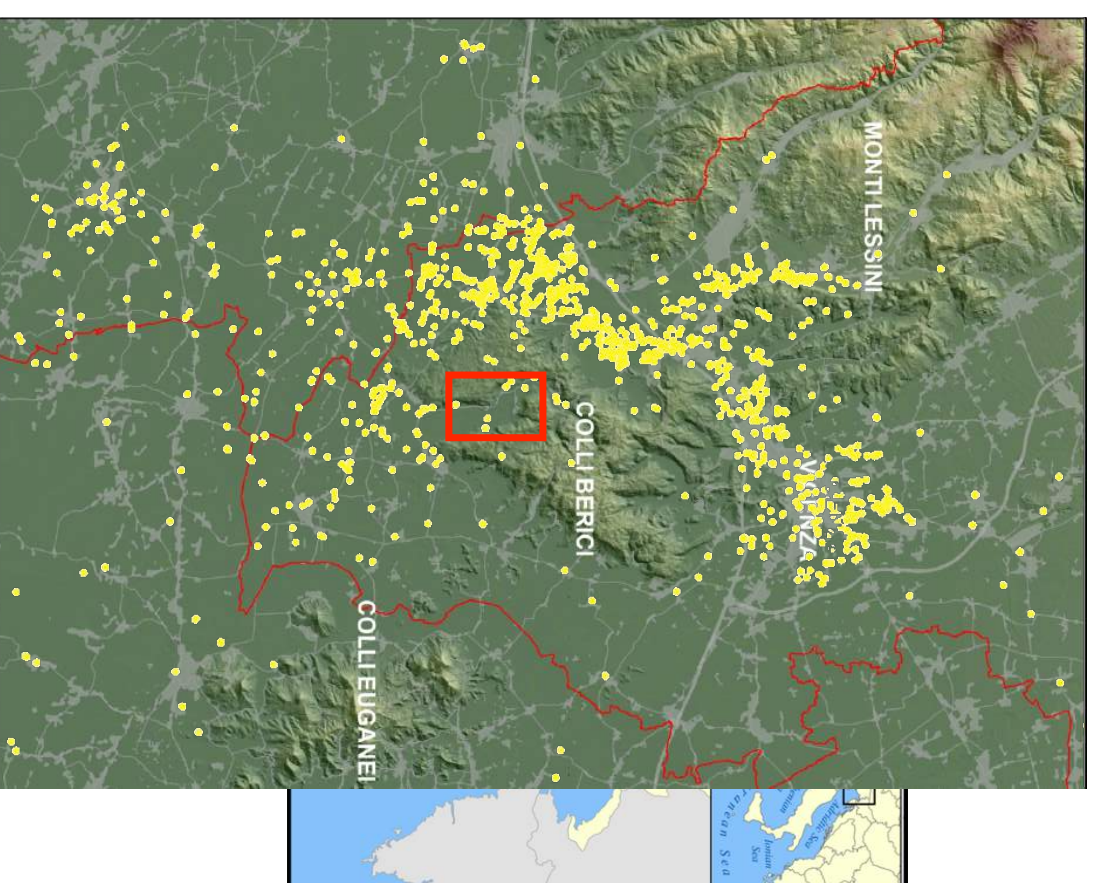
SONO STATI ANALIZZATI:

PIU' DI **3700** CAMPIONI delle diverse matrici ambientali (acqua, suolo, ecc.) e + di **8.400** per la matrice sanitaria (acque potabili, siero, alimenti, ecc.) per un totale di oltre **12.100**** analisi.

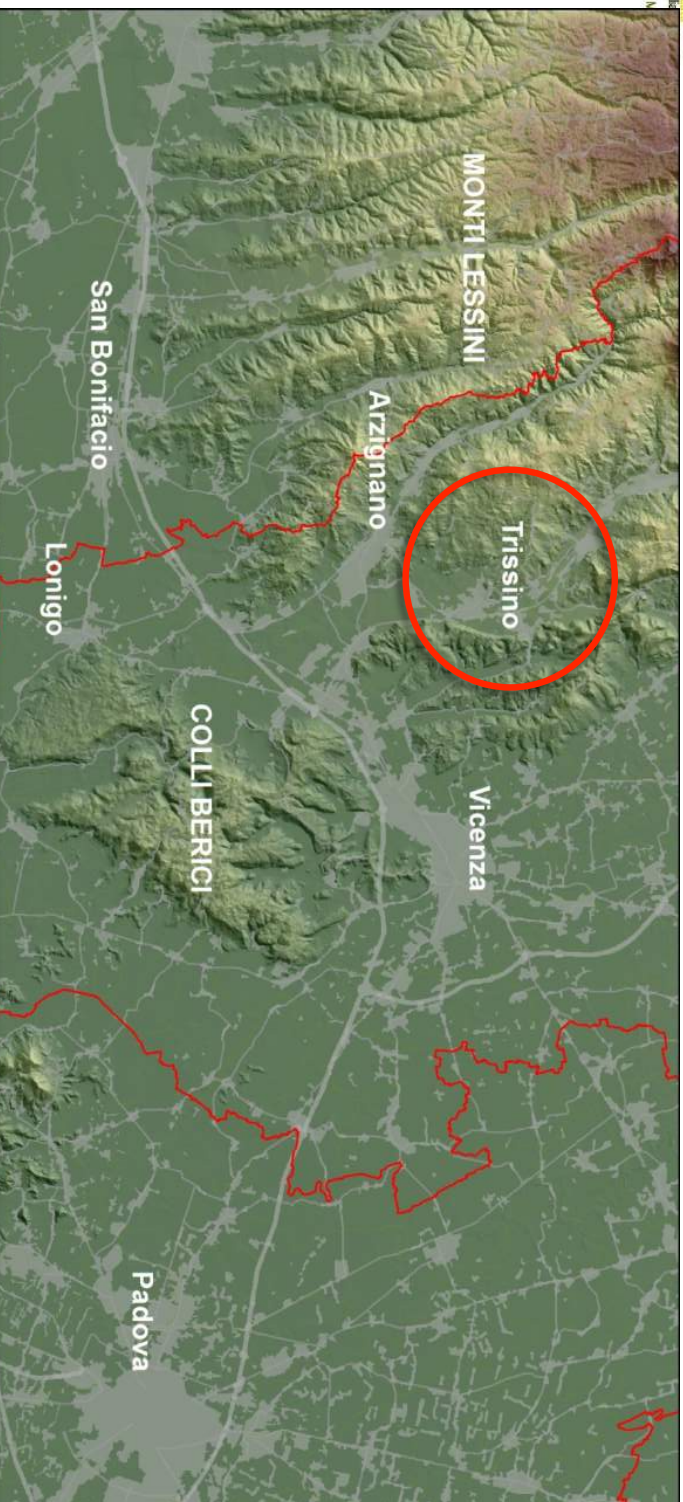
Oltre che nell'area di impatto l'indagine per rilevare la presenza di PFAS si è estesa sull'intera Regione.

* Ad accertato impatto ambientale e/o sanitario

** Aggiornamento Luglio 2017



INDIVIDUAZIONE DELLA SORGENTE



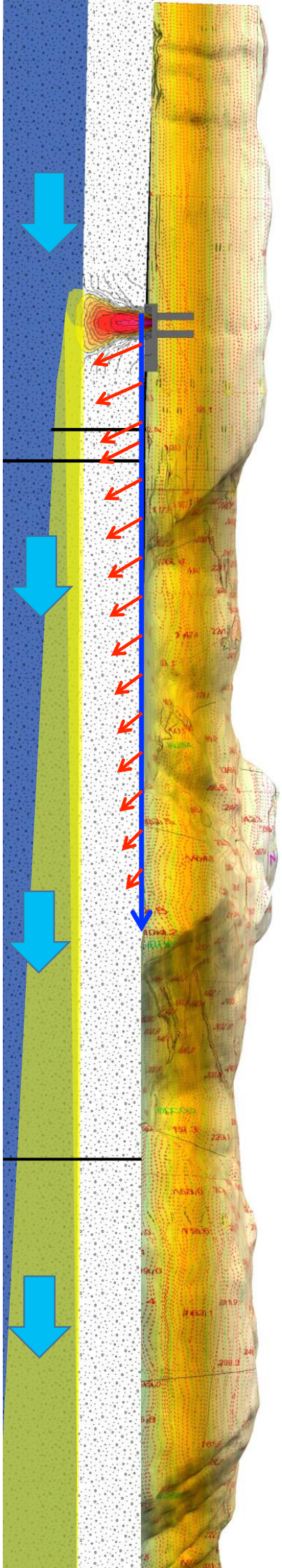
L'area in cui si focalizzava la ricerca della sorgente inquinante era un'area nota da tempo per essere stata interessata in passato da altri eventi di contaminazione più o meno gravi e dove insiste una importante e diffusa attività industriale.

Dopo circa 3 mesi di indagine ARPAV (settembre 2013) accerta la sorgente dell'inquinamento in un'area di pertinenza di un insediamento industriale e fornisce una prima parziale delimitazione del vasto plume inquinate che caratterizza il fenomeno.

IL SITO INQUINATO: la messa in sicurezza - D.Lgs 152/2006



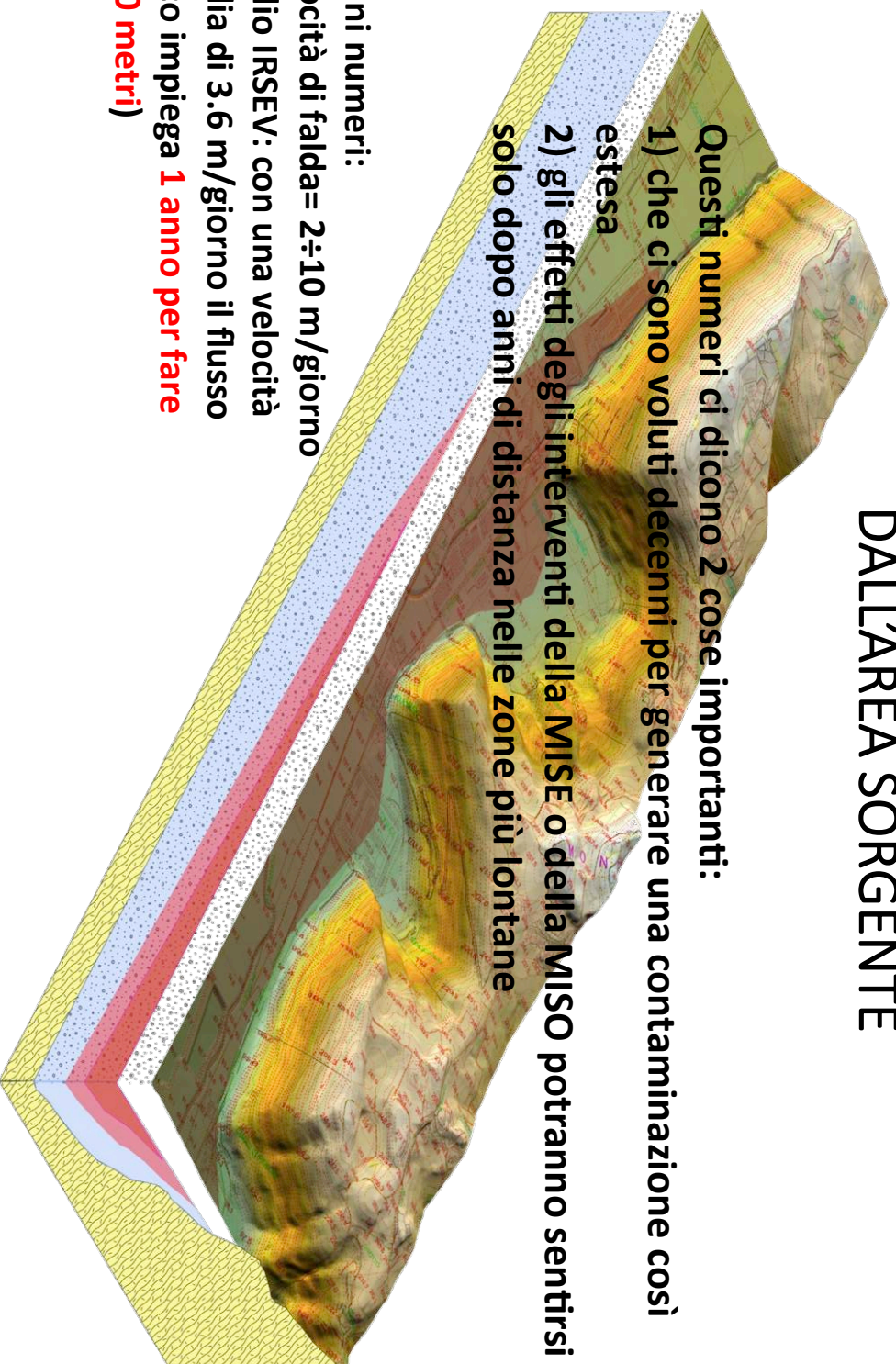
Dall'area sorgente i PFAS si sono diffusi nell'ambiente attraverso gli **scarichi** industriali in fognatura, il **Poscola** (il **corso d'acqua** che defluisce accanto allo stabilimento) e il **sottosuolo (falda)**.

[illegible]

MODELLO TRIDIMENSIONALE DELLA PROPAGAZIONE DALL'AREA SORGENTE

Questi numeri ci dicono 2 cose importanti:

- 1) che ci sono voluti decenni per generare una contaminazione così estesa
- 2) gli effetti degli interventi della MISE o della MISO potranno sentirsi solo dopo anni di distanza nelle zone più lontane

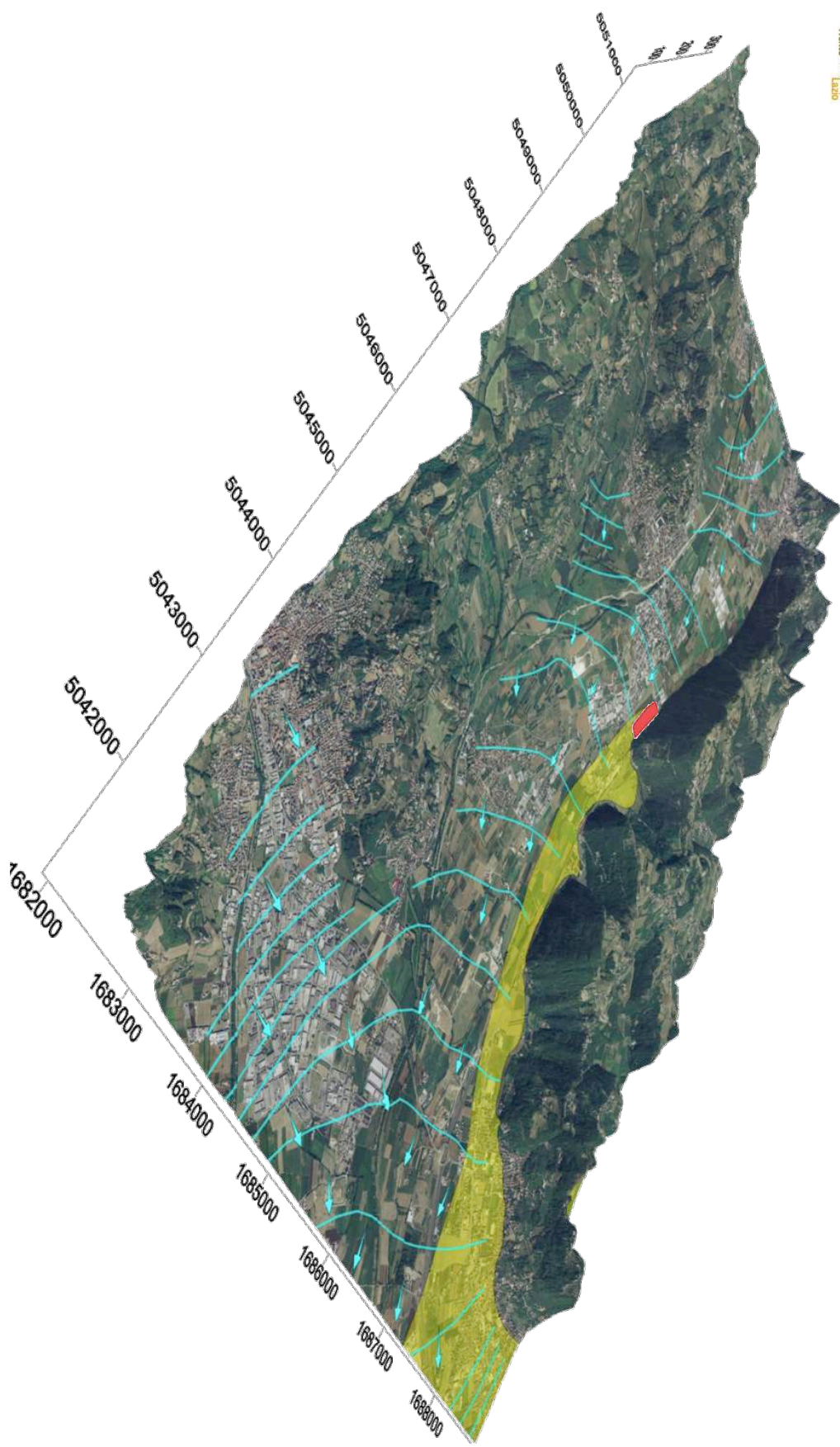


Alcuni numeri:

Velocità di falda= 2÷10 m/giorno

Studio IRSEV: con una velocità media di 3.6 m/giorno il flusso idrico impiega **1 anno per fare 1300 metri**)

LA PROPAGAZIONE A VALLE



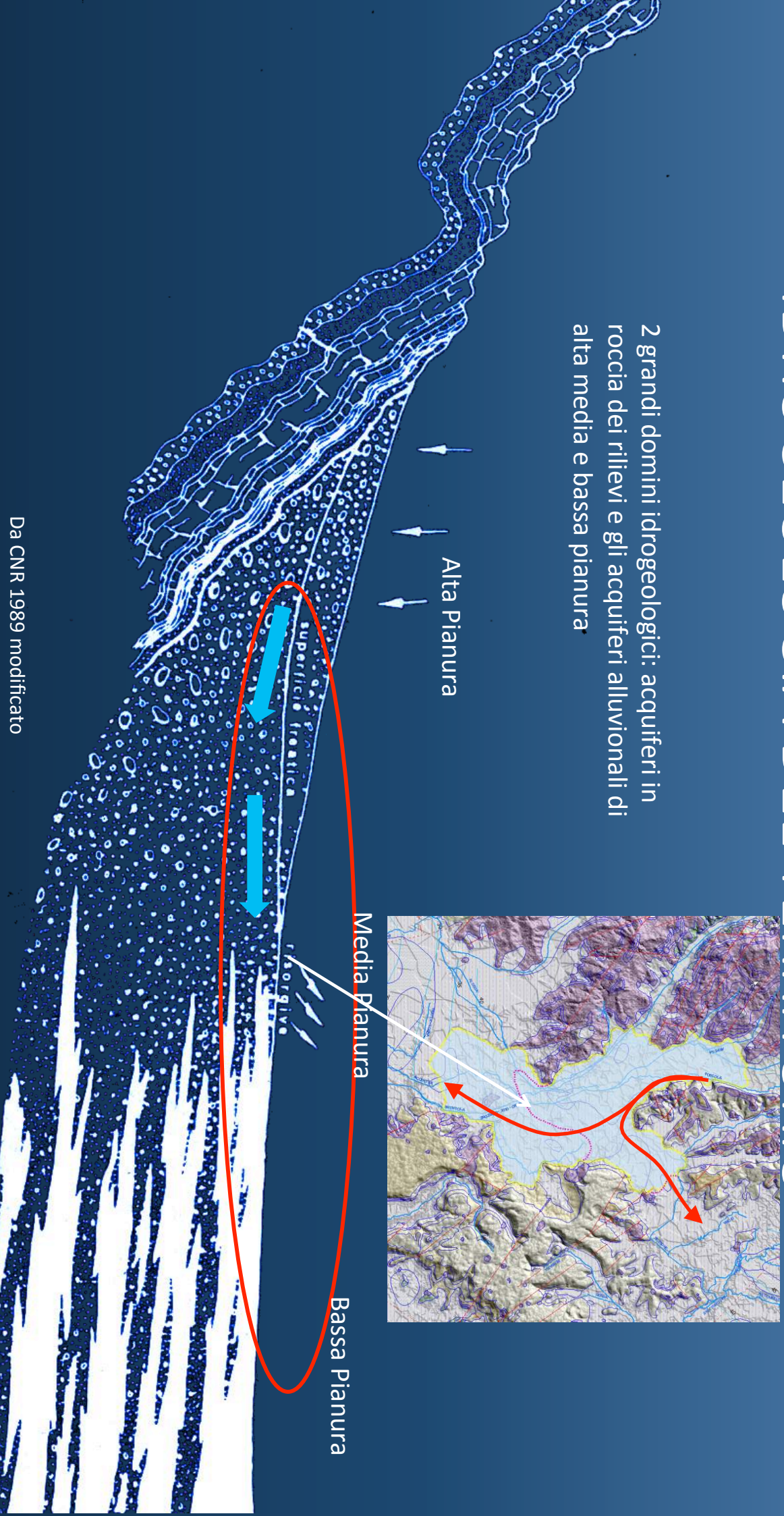
LA STRAORDINARIA DIFFUSIONE NELL'AMBIENTE

Sono tre i fattori che hanno concorso alla straordinaria diffusione nell'ambiente di questo inquinamento:

- 1. L'assetto idrogeologico favorevole***
- 2. Caratteristiche chimico fisiche delle specie inquinanti***
- 3. Il tempo....***

IDROGEOLOGIA DEL TERRITORIO

2 grandi domini idrogeologici: acquiferi in roccia dei rilievi e gli acquiferi alluvionali di alta media e bassa pianura



Da CNR 1989 modificato

Caratteristiche chimico-fisiche:

Caratteristiche chimico-fisiche	PFOA	PFOS
punto di ebollizione (°C a 1 atm)	188	133 gradi C a 0.8 kPa
punto di fusione (°C)	54,3	>400
pressione di vapore (mm/Hg a 20° C)	0.017	2.0 10 ⁻³
densità specifica g/ml (a 20 °C)	1,792	0.6 - 1.1
solubilità in acqua (g/l a 25°C)	9.5	0.5
Viscosità (mPa*s)	n.d.	5,72

I parametri chimico-fisici qui riportati influiscono su una grandeza particolarmente significativa per le sostanze inquinanti: **la mobilità**. I PFAS si presentano con caratteristiche tali da conferire a queste sostanze una rapida diffusione nell'ambiente grazie sia alla elevata mobilità e sia alla **scarsa/nulla biodegradabilità** (emivita anche > 90 anni).

Riassumendo queste caratteristiche portano a due importanti considerazione sui PFAS:

- 1) **Possiedono una grandissima attitudine a diffondersi nell'ambiente**
- 2) **una volta diffuse nell'ambiente sono destinate a rimanerci per decenni**

Cagliari, Fondazione di Sardegna

27, 28, 29 settembre 2017

.... il tempo

Sostanze non cercate nei controlli

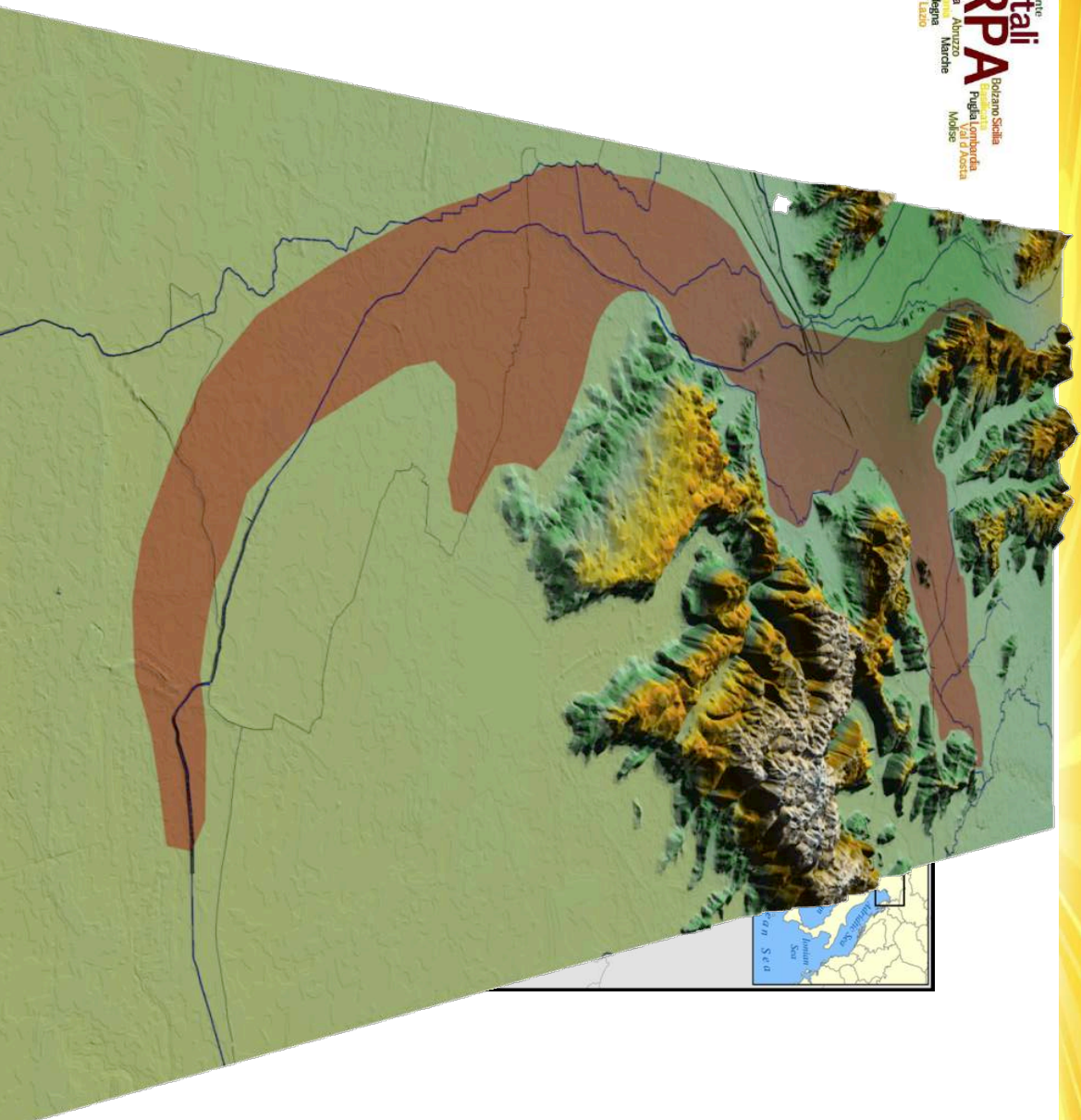
Sostanze incolori, insapori e inodori

Le concentrazioni presenti non presentano una immediata tossicità

...se poi ricordiamo:

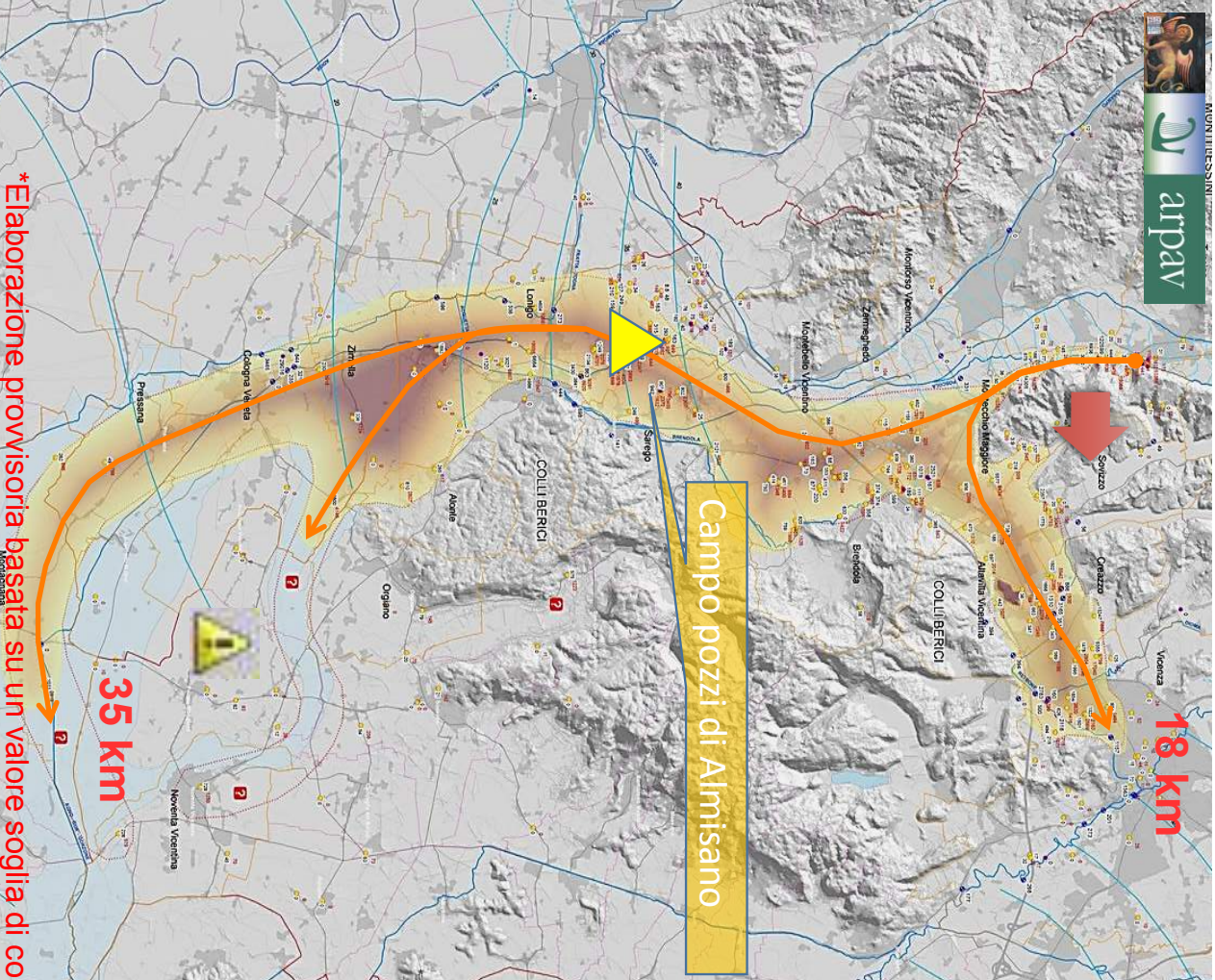
- *Alta mobilità in acqua*
- *Persistenti*
- *Bioaccumulabili*

I PFAS rappresentano «l'inquinante perfetto»



ESTENSIONE DELL'INQUINAMENTO

Il *plume* inquinante ha superato i 190 kmq e ha dimensioni tali da comprendere sia il dominio dell'acquifero intravallivo indifferenziato della media-bassa valle dell'Agno (Vicenza), sia il dominio degli acquiferi di media e bassa pianura delle province di Padova e Verona e una parte considerevole della rete idrografica (Poscola; Agno-Guà-Frassine; Togna-Fratte-Gorzone; Retrone; Bacchiglione; ecc...) conferendo al fenomeno una valenza internazionale.

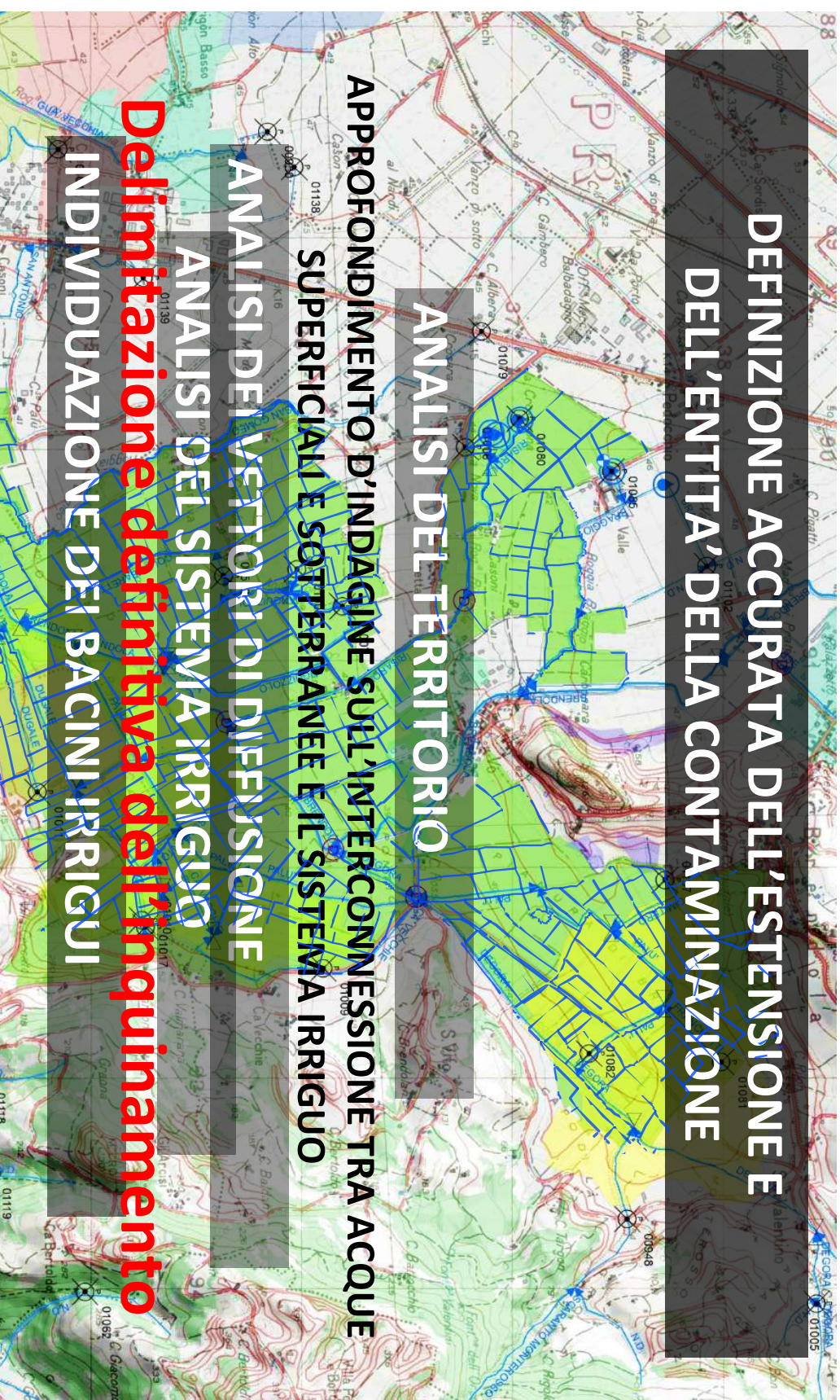


ESTENSIONE DELL'INQUINAMENTO

Il plume si presenta con 2 fronti: est, verso Vicenza, e sud verso Lonigo-Montagnana

La specie inquinante ha dimostrato di avere caratteristiche chimico-fisiche che ne permettono una estrema diffusione nell'ambiente (l'estensione longitudinale dell'inquinamento nelle falde a sud* ha superato i 35 km) dimostrando inoltre, per le sue specifiche proprietà di **persistenza** e **bassa/nulla biodegradabilità**, di essere un **formidabile traccianti** dei deflussi idrici sotterranei e superficiali; La concentrazione rilevata nelle acque sotterranee varia da **0 – 45.000 ng/l**

*Elaborazione provvisoria basata su un valore soglia di concentrazione di 500 ng/l di PFAS totali



DEFINIZIONE ACCURATA DELL'ESTENSIONE E DELL'ENTITA' DELLA CONTAMINAZIONE

ANALISI DEL TERRITORIO

APPROFONDIMENTO D'INDAGINE SULL'INTERCONNESSIONE TRA ACQUE SUPERFICIALI E SOTTERRANEE E IL SISTEMA IRRIGUO

ANALISI DEI VETTORI DI DIFFUSIONE

ANALISI DEL SISTEMA IRRIGUO

Delimitazione definitiva dell'inquinamento

INDIVIDUAZIONE DEI BACINI IRRIGUI

LIFE16 ENV/IT/000488

PHOENIX

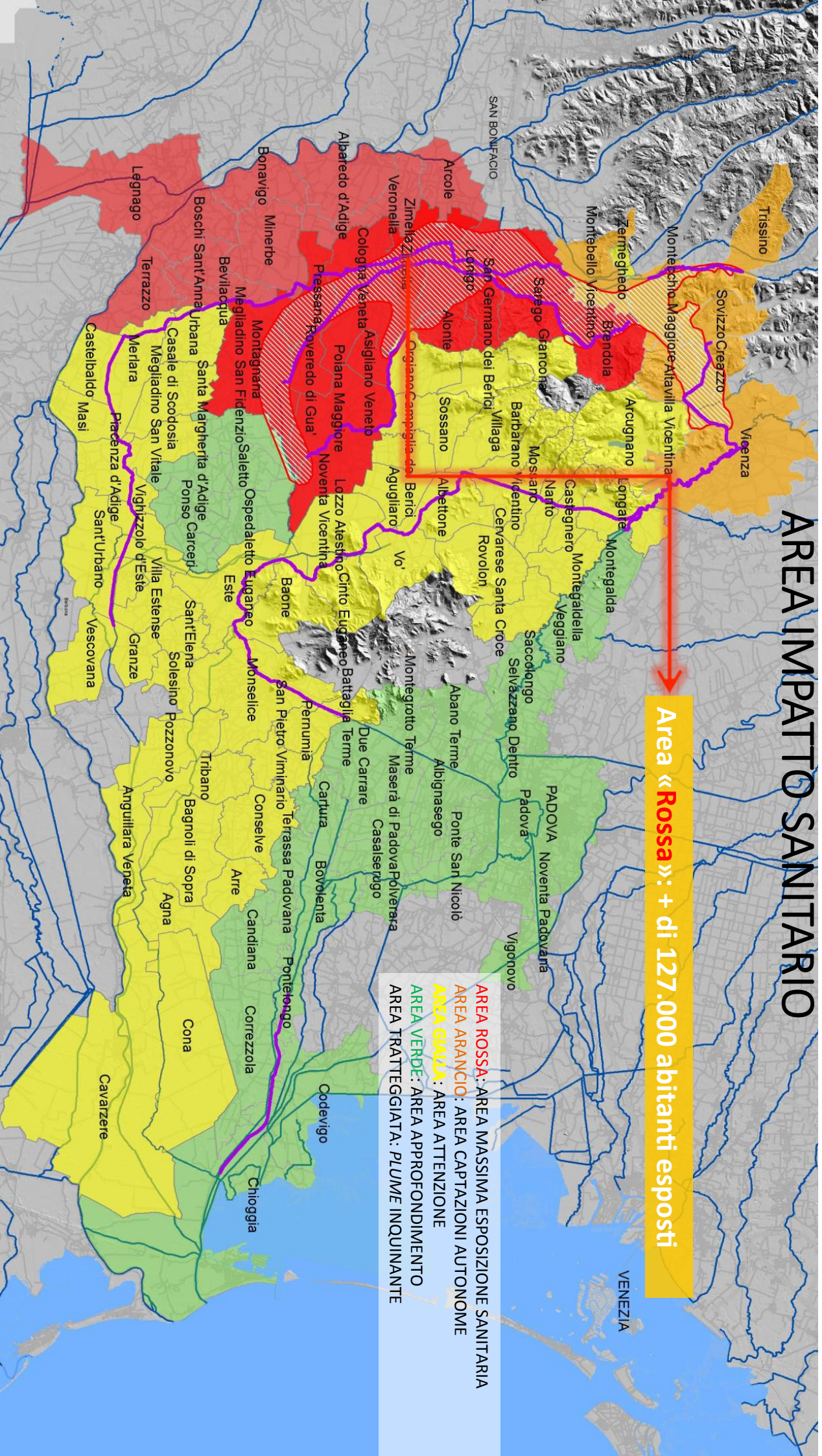


Perfluorinated compounds Holistic Environmental Interinstitutional eXperience

AREA IMPATTO SANITARIO

Area «**Rossa**»: + di 127.000 abitanti esposti

AREA ROSSA: AREA MASSIMA ESPOSIZIONE SANITARIA
AREA ARANCIO: AREA CAPTAZIONI AUTONOME
AREA GIALLA: AREA ATTENZIONE
AREA VERDE: AREA APPROFONDIMENTO
AREA TRATTEGGIATA: PLUME INQUINANTE



ATTIVITÀ PROMOSSE DALLA REGIONE VENETO

- **Messa in sicurezza delle fonti di approvvigionamento idropotabili** compromesse dall'inquinamento (interventi in emergenza (filtri GAC) e strutturali)
- **Piano di sorveglianza sanitaria** della popolazione più esposta ai PFAS, 21 comuni, che coinvolge **85.000 persone** di età compresa tra 14 e 65 anni da richiamare ogni 2 anni. Le analisi seriche dei PFAS sono svolte da ARPAV
- **Piano di monitoraggio degli alimenti** che riguarda 793 alimenti di origine vegetale (analisi ARPAV) e 611 di origine animale.

Cagliari, Fondazione di Sardegna

27, 28, 29 settembre 2017

COSTI

I costi già sostenuti da **ARPAV** per fronteggiare l'emergenza PFAS nel periodo 2013 - 2017 sono stati di **3.5 milioni €** (personale, campionamenti e acquisto di strumentazioni di laboratorio specifiche).

I costi stimati della Regione Veneto:

100 milioni € per gli aspetti sanitari

260 milioni € per l'allacciamento ad altri reti idriche

200 milioni € per gli interventi in agricoltura.

Il Governo ha annunciato l'assegnazione di **80 milioni €**, non ancora però disponibili, che serviranno a realizzare il primo tratto del nuovo acquedotto, in grado di rendere superfluo l'uso dei filtri.

All'ARPAV è stato dato incarico di monitorare anche tutta l'area di bonifica.

Cagliari, Fondazione di Sardegna

27, 28, 29 settembre 2017

CRITICITA' PRINCIPALI

- **BONIFICA:** sono stati definiti (parere ISS non ancora trasposto in norma) dei valori di CSC solo per una delle 12 sostanze inquinanti.
- **DELIMITAZIONE DELL'INQUINAMENTO:** nella vasta area a sud non è stato ancora possibile delimitare in modo definitivo l'estensione della contaminazione per la complessa interazione tra acque sotterranee, superficiali e l'irrigazione. Inoltre in un'area così vasta non si possono escludono sorgenti secondarie di inquinamento.
- **ISOMERI:** la norme ed i pareri individuano limiti o valori di performance per le sostanze lineari (dal nome o numero CAS) e non per gli isomeri (nelle acque i composti con più di 6 atomi di C presentano isomeri ramificati in quantità del 20-40% rispetto ai lineari)
- **PRECURSORI:** i precursori dei PFAS appartengono a numerose classi di composti che non possono essere determinate con un unico metodo. ARPAV sta mettendo a punto un metodo di ossidazione per trasformare i precursori PFAS.

CONCLUSIONI

- 1) Il fenomeno di contaminazione da PFAS in Veneto è per estensione ambientale e impatto sanitario **uno dei casi più rilevanti a livello internazionale**;
- 2) La grande diffusione nell'ambiente dell'inquinamento è stata possibile per la particolare natura di queste sostanze e **l'assenza di limiti di riferimento**;
- 3) L'assenza di limiti di riferimento (in particolare delle CSC) determina ancora adesso importanti **criticità nell'intervento di bonifica**;
- 4) Pur con le importanti limitazioni iniziali ARPAV ha individuato il sito **sorgente di contaminazione**, ha delimitato l'estensione della **contaminazione e sta operando per la messa in sicurezza (MISO) definitiva del sito**.

QUESTIONI APERTE

- Il «sistema» attuale dei controlli ambientali nel caso dei PFAS si è dimostrato **inadeguato**.
- 1) Cosa si può fare affinché non riaccada?
 - 2) Gli strumenti di pianificazione sono efficaci?
 - 3) Siamo in grado di escludere altri inquinamenti simili in Italia?
 - 4) Il Regolamento 1907/2006 (REACH) è sufficiente in caso di inquinanti con un *alto potenziale inquinante* come per i PFAS?
 - 5) Quali possono essere gli approcci metodologici e le tecniche per affrontare/mitigare un inquinamento così diffuso?
 - 6) Quali possono essere gli interventi di mitigazione più efficaci?
 - 7) Come considerare l'azione delle derivazioni sotterranee che prelevano da un corpo idrico inquinato?

Cagliari, Fondazione di Sardegna

27, 28, 29 settembre 2017

GRAZIE DELL'ATTENZIONE

<http://www.arpa.veneto.it/>



RECORDED WITH
SCREENCAST-O-MATIC

Google Earth
Dato di acquisizione delle immagini: 6/22/2017 45°23'54.31"N 11°27'10.11"E elev. 112 m alt. 55.48 km