



Agenzia Regionale per la Prevenzione
e Protezione Ambientale del Veneto

Inquinamento da sostanze perfluoralchiliche (PFAS)

**Approfondimento in merito alla presenza di PFAS
nei suoli delle zone interessate dalla contaminazione
delle acque superficiali**

ARPAV

GIUGNO 2016



Agenzia Regionale per la Prevenzione
e Protezione Ambientale del Veneto

Realizzato a cura di:

A.R.P.A.V.

Commissario Straordinario

Alessandro Benassi

Direzione Tecnica

Servizio Osservatorio Suolo e Bonifiche

Responsabile Paolo Giandon

Andrea Dalla Rosa

Silvia Obber

Con la collaborazione di:

Dipartimento Regionale per la Sicurezza del Territorio

Servizio Idrologico

Massimo Mazzola

Analisi a cura di:

Dipartimento Regionale Laboratori

Servizio Laboratorio Venezia

Gerotto Michele

NOTA: La presente Relazione tecnica può essere riprodotta solo integralmente. L'utilizzo parziale richiede l'approvazione scritta del Servizio Osservatorio Suolo e Bonifiche e la citazione della fonte stessa.

Data 30/06/2016

INDICE

PREMESSA	4
CONCENTRAZIONE DI PFAS NEI SUOLI: BREVE RASSEGNA BIBLIOGRAFICA	4
CRITERI DI SCELTA DEI PUNTI OGGETTO DI INDAGINE SUI SUOLI	5
RISULTATI DEI CONTROLLI ANALITICI ESEGUITI SUI SUOLI DELLA PROVINCIA DI VICENZA	6
CONCLUSIONI E PROPOSTE DI APPROFONDIMENTO	7
BIBLIOGRAFIA	8

PREMESSA

L'indagine finora condotta sulla diffusione di sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) ha fatto emergere la necessità di ampliare il monitoraggio alle diverse matrici ambientali in modo da ottenere un quadro più completo possibile dell'estensione della contaminazione.

Con riferimento alla nota trasmessa dall'Istituto Superiore di Sanità alla Regione Veneto in data 19.02.2016, dalla quale emerge che la concentrazione di PFAS riscontrata in alcuni alimenti potrebbe essere legata alla presenza di tali sostanze nel suolo, si è ritenuto necessario avviare una verifica sul contenuto di PFAS di terreni agricoli nelle zone interessate dall'apporto irriguo di acque contaminate.

CONCENTRAZIONE DI PFAS NEI SUOLI: BREVE RASSEGNA BIBLIOGRAFICA

Vista la scarsa disponibilità di dati relativa alla presenza di PFAS nei suoli italiani, si riportano alcuni valori di concentrazione, tratti da letteratura, riferiti a luoghi e situazioni molto diversificate, allo scopo di creare una base di confronto, da approfondire con studi specifici.

Una serie di studi hanno preso in considerazione la concentrazione di PFAS nei suoli di aree vaste allo scopo di indagare la presenza di contaminazione diffusa dovuta a tali sostanze; nei dati riportati di seguito come breve sintesi dei lavori di ricerca si riportano i valori massimi riscontrati di PFOS e PFOA.

- 1- PFOS<0.3 µg/kg e PFOA<3.3 µg/kg in campioni di neve e suolo relativi ad uno studio sulla presenza di composti PFAS dovuti alle scioline utilizzate in un'area sciistica (Dalarna, Svezia) (Plassmann and Berger, 2013);
- 2- PFOS<1.7 µg/kg e di PFOA<3.4 µg/kg, in campioni di suolo su depositi della costa occidentale della Corea del Sud (Naile et al., 2013);
- 3- PFOS<2.4 µg/kg e PFOA<9.0 µg/kg, in suoli delle zone di Shanghai, Tianjin, Anhui, Jiangsu e del nord-est della Cina (Meng et al., 2013; Strynar et al., 2012; Wang and Wang, 2013; Wang et al., 2011);
- 4- PFOS<0.42 µg/kg e PFOA<0.32 µg/kg in suoli della Liaodong Bay (China), zona con elevata concentrazione di industrie di lavorazione del fluoro (Wang and Wang, 2013);
- 5- PFOA<0.20 µg/kg e PFOS<0.21 µg/kg, nel bacino del fiume Huaihe, in Cina, zona di intenso sfruttamento industriale e agricolo lungo il fiume (Meng et al., 2013);
- 6- PFOS<1.5 µg/kg e PFOA<5.4 µg/kg in suoli campionati nella Terra del Fuoco (Argentina) e nell'Antartide (Llorca et al., 2012);
- 7- PFOS 0.1 µg/kg e PFOA<0.3 µg/kg in campioni superficiali di suoli di un'area agricola con scarse urbanizzazione e industrializzazione, lungo il fiume Koshi, nel Nepal orientale (Tan et al., 2014);
- 8- 60 campioni di suolo raccolti in modo casuale in varie nazioni, riportano i seguenti valori di PFAS (Strynar et al., 2012):
 - PFOS<5.2 e PFOA<21.5 µg/kg (regioni di Osaka e Hokkaido, Giappone);
 - PFOS<2.6 e PFOA<31.7 µg/kg (North Carolina, Texas, Kentucky e Indiana, USA);
 - PFOS<10.1 e PFOA<0.8 µg/kg (Messico).

Per quanto riguarda situazioni riferite a fonti di contaminazione più localizzata, i dati tratti da letteratura sono i seguenti:

- 9- PFOS tra 0.2 e 28.2 e PFOA tra 5.5 e 125.7 µg/kg, in campioni di suolo effettuati per il monitoraggio di un'area metropolitana del Minnesota dov'erano localizzati un impianto di

produzione di PFAS e sito di smaltimento dei rifiuti prodotti dall'impianto stesso (Feng Xiao et al., 2014);

- 10- PFOS<410 e PFOA<320 µg/kg, in suoli su cui si spandono materiali organici di origine urbana, in aree dell'Illinois e dell'Alabama, USA (Sepulvado et al., 2011; Washington et al., 2010);
- 11- PFOS<20000 e PFOA<5200 µg/kg nei suoli di una base dell'aeronautica militare nel South Dakota, USA (Houtz et al., 2013);
- 12- PFOS<189 e PFOA<34.2 µg/kg in suoli nei pressi di un impianto di produzione di PFAS, in Cina (Wang et al., 2010).
- 13- PFOS=66 µg/kg (media) e 6.11 µg/kg (mediana) in suoli di tre siti, sede di esercitazioni contro gli incendi, ad Uppsala, Svezia (Bergtrom Sofia, 2014)

Dagli esempi elencati si nota che la presenza di sostanze perfluoroalchiliche nel suolo sembra molto diffusa, sia in zone direttamente interessate dall'attività umana (a livelli di concentrazione generalmente più elevati) che in zone apparentemente incontaminate. Se valori molto elevati, legati alla presenza di fonti di pressione riconosciute (es. 9, 10, 11, 12) risultano preoccupanti ma perlomeno prevedibili, la presenza in zone apparentemente incontaminate (es. 6) o in campioni casualmente raccolti (es 8), dimostra la distribuzione pressoché ubiquitaria di queste sostanze, legata a meccanismi di trasporto ed accumulo legati al trasferimento lungo la catena alimentare, erosione e deposizione del suolo, più difficili da localizzare e controllare.

CRITERI DI SCELTA DEI PUNTI OGGETTO DI INDAGINE SUI SUOLI

Il modello concettuale considerato prevede che l'eventuale presenza di PFAS nei suoli derivi principalmente dall'utilizzo di acque irrigue contaminate.

Come area di indagine per valutare l'eventuale contaminazione nei suoli, è stato considerato il territorio a valle della sorgente di contaminazione (ditta MITENI, nel comune di Trissino) soggetto a pratica irrigua e attraversato dai corsi d'acqua superficiali (è stato scelto un buffer di 1 km circa) che hanno registrato presenze consistenti di PFAS.

In questa fase esplorativa si è deciso di non procedere con un campionamento specifico dei terreni, ma di utilizzare campioni già presenti nella pedoteca del Servizio Osservatorio Suolo e Bonifiche, presso la sede di Treviso. Ricadono nell'area d'interesse infatti numerosi campioni raccolti nel corso delle campagne di rilevamento per l'elaborazione della cartografia pedologica a scala regionale e provinciale.

I campioni in oggetto sono stati raccolti in un arco temporale che va dal 2002 al 2014, sono stati seccati all'aria, setacciati e conservati in contenitori sigillati. Considerata la notevole persistenza dei PFAS (i PFOA hanno tempi di dimezzamento stimati in 92 anni) e la durata pluridecennale della contaminazione, si è considerato che l'utilizzo di campioni conservati fosse compatibile con gli obiettivi dell'indagine.

Si sono presi in considerazione solo i campioni raccolti nello strato superficiale.

Le informazioni acquisite sull'irrigazione dei terreni in oggetto e sull'origine delle acque utilizzate, allo stato attuale sono ancora parziali e frammentarie.

I punti inizialmente individuati come potenzialmente contaminati in base alle informazioni sulla qualità e l'uso delle acque, sono stati ulteriormente selezionati in base all'uso del suolo, escludendo i punti con utilizzi che non prevedono un uso intensivo e persistente dell'irrigazione (es: vigneti, frutteti) e favorendo quelli su terreni con avvicendamenti di colture ad alto fabbisogno idrico (es: mais). Sono stati inoltre esclusi dall'analisi i punti in cui le caratteristiche dei suoli non rendono necessari apporti irrigui (es: suoli molto argillosi) che spesso necessitano di sistemazioni agrarie (baulature) per favorire l'allontanamento delle acque in eccesso.

In totale, per l'indagine in oggetto, sono stati selezionati 14 campioni dall'archivio del Servizio Osservatorio Suolo e Bonifiche e sono stati utilizzati i risultati di 7 campioni effettuati nell'ambito del piano di caratterizzazione del bacino di lagunaggio di Montebello, a titolo di confronto.

RISULTATI DEI CONTROLLI ANALITICI ESEGUITI SUI SUOLI DELLA PROVINCIA DI VICENZA

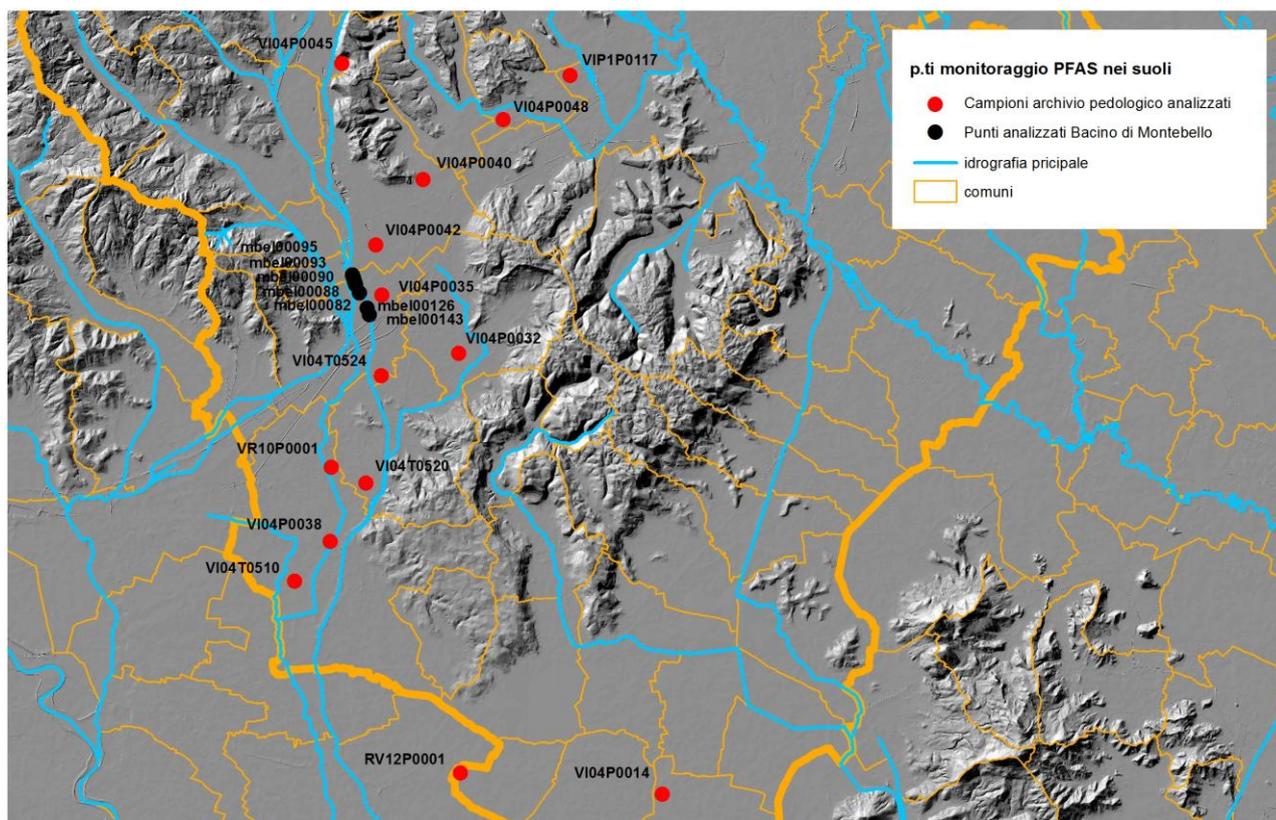


Figura 1 – Ubicazione dei punti presso i quali sono stati raccolti i campioni di suolo.

In figura 1 sono evidenziati i punti oggetto del presente studio con l'aggiunta dei punti campionati presso il bacino di laminazione di Montebello.

Tabella 1 – sintesi dei valori di PFASs [$\mu\text{g}/\text{kg}$ s.s.] rilevati nei campioni di suolo dell'archivio del Servizio Suoli (N.D.=Not Detectable).

Id campione	Anno	Comune	PFOA [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	altri PFAS
VIP1P0117/1	2009	VICENZA	<2	N.D.
RV12P0001/1	2002	ASIGLIANO	<2	N.D.
VR10P0001/1	2006	LONIGO	4	N.D.
VI04P0014/1	2010	NOVENTA VICENTINA	<2	N.D.
VI04P0032/1	2010	BRENDOLA	<2	N.D.
VI04P0035/1	2010	MONTEBELLO VICENTINO	4	N.D.
VI04P0038/1	2010	LONIGO	5	N.D.
VI04P0040/1	2010	MONTECCHIO MAGGIORE	4	N.D.
VI04P0042/1	2010	MONTECCHIO MAGGIORE	3	N.D.
VI04P0045/1	2010	TRISSINO	3	N.D.
VI04P0048/1	2010	CREAZZO	<2	N.D.
VI04T0510/1	2014	LONIGO	<2	N.D.
VI04T0520/1	2014	SAREGO	<2	N.D.
VI04T0524/1	2014	SAREGO	4	N.D.

I risultati dei controlli analitici finora effettuati per la determinazione delle sostanze perfluorurate sui 14 campioni di terreno provenienti dalle zone interessate dalla contaminazione sono riportati in tabella 1 mentre in tabella 2 sono presentati i dati disponibili per il bacino di Montebello.

Tabella 2 – sintesi dei valori di PFASs [$\mu\text{g}/\text{kg}$ s.s.] rilevati nei campioni di suolo nel bacino di Montebello (N.D.=Not Detectable).

Id campione	Anno	Comune	PFOA [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	altri PFAS
S126/1 da 0 a -1 m	2014	MONTEBELLO VICENTINO	3	N.D.
S126/2 da -1 a -2 m	2014	MONTEBELLO VICENTINO	3	N.D.
S126/3 da -2 a -3 m	2014	MONTEBELLO VICENTINO	3	N.D.
S143 da 0 a -1 m	2014	MONTEBELLO VICENTINO	3	N.D.
S82/1 da -0 a -1	2014	MONTEBELLO VICENTINO	<2	N.D.
S88/1 da -0 a -1	2014	MONTEBELLO VICENTINO	<2	N.D.
S90/1 da -0 a -1	2014	MONTEBELLO VICENTINO	<2	N.D.
S93/1 da -0 a -1	2014	MONTEBELLO VICENTINO	<2	N.D.
S95/1 da -0 a -1	2014	MONTEBELLO VICENTINO	<2	N.D.

Dalla tabella 1 si desume che tra i PFAS analizzati, l'unico congenere rilevato è rappresentato dal PFOA che si trova a concentrazioni di poco superiori al limite di rilevabilità ($2 \mu\text{g}/\text{kg}$) in 7 dei 14 campioni analizzati, con valore massimo pari a $5 \mu\text{g}/\text{kg}$. Valori simili sono stati riscontrati presso i 7 campioni analizzati nell'ambito del piano di caratterizzazione del bacino di lagunaggio di Montebello (tabella 2) con 2 soli punti con valori superiori al limite di rilevabilità, pari a $3 \mu\text{g}/\text{kg}$. In uno dei due punti il valore è stato ricercato e riscontrato anche in profondità.

Tutti gli altri congeneri considerati risultano inferiori ai limiti di rilevabilità i quali variano a seconda dei congeneri tra 2 e $3 \mu\text{g}/\text{kg}$.

I valori riscontrati risultano ampiamente al di sotto dei valori di concentrazione soglia di contaminazione per il PFOA (scelto come inquinante di riferimento del gruppo dei PFAS), proposti dall'ISS con nota 18668 del 23/06/2015 sia per suoli ad uso industriale/commerciale ($5.000 \mu\text{g}/\text{kg}$), che per uso verde/residenziale ($500 \mu\text{g}/\text{kg}$).

I valori risultano anche di 2-3 ordini di grandezza inferiori rispetto ai valori riscontrati nei terreni raccolti presso il sito di Trissino da cui è originata la contaminazione che presentano valori dell'ordine dei decimi di unità o delle unità di mg/kg di PFOA e PFOS.

Volendo fare un confronto con matrici correlate con il suolo nella zona oggetto di studio, si evidenzia che i dati analitici eseguiti tra il 2012 e il 2014 sui fanghi di depurazione dei principali impianti localizzati nell'area interessata dalla contaminazione da PFAS riscontrano valori variabili tra 0 e $200 \mu\text{g}/\text{kg}$ s.s. (di cui PFOA 0- $100 \mu\text{g}/\text{kg}$ s.s.) e che i valori riscontrati sulle matrici alimentari (animali e vegetali) di cui alla nota dell'ISS del febbraio 2016 si aggirano su valori dell'ordine 1- $10 \mu\text{g}/\text{kg}$ di PFOS e PFOA.

Anche dal confronto con i risultati riportati da altri autori i valori rilevati si attestano tra quelli più bassi riscontrati, e quindi riconducibili a livelli di concentrazione rappresentativi di una lieve contaminazione diffusa più che di arricchimento legati a fenomeni localizzati di accumulo.

CONCLUSIONI E PROPOSTE DI APPROFONDIMENTO

La campagna analitica sopra descritta, effettuata a scopo conoscitivo e condotta sui campioni provenienti da 14 punti campionati nel corso degli ultimi anni per l'attività di elaborazione della cartografia pedologica della provincia di Vicenza, ha evidenziato concentrazioni di PFAS nei suoli

inferiori a 5 µg/kg s.s. L'unico congenere rilevato è costituito dal PFOA mentre gli altri composti facenti parte della famiglia dei PFAS risultano sempre al di sotto del limite di rilevabilità strumentale.

La presenza di tali composti, rilevata anche nei campioni più datati, conferma le caratteristiche di persistenza dei PFAS nei suoli. Per verificare tale affermazione e/o per valutare il trend di tali sostanze nel tempo, sarebbe utile ripetere il campionamento in alcuni di questi punti.

E' comunque auspicabile un approfondimento specifico della problematica, attraverso un campionamento mirato alla quantificazione della presenza di PFAS nei suoli, una volta acquisiti dati più precisi relativi all'utilizzo irriguo delle acque provenienti dai corsi d'acqua contaminati. Questo permetterebbe di acquisire informazioni anche a diverse profondità del suolo, al fine di valutare la dinamica verticale di tali composti.

Ulteriori approfondimenti potranno essere condotti su terreni in situazioni di potenziale impatto, quali ad esempio aree interessate in passato da utilizzo di fanghi di depurazione oppure dall'allevamento di animali a terra nei cui prodotti sia stata rilevata la presenza dei PFAS.

BIBLIOGRAFIA

ARPAV (2015) – Aggiornamento a dicembre 2015 del monitoraggio delle sostanze perfluoralchiliche (PFAS) nelle acque superficiali del Veneto. Report interno.

ARPAV (2016) - Inquinamento da sostanze perfluoralchiliche (PFAS) Approfondimento in merito alla produzione e gestione dei fanghi di depurazione nelle zone interessate dalla contaminazione da PFAS. Report interno.

Bergström, Sofia (2014) - Transport of per- and polyfluoroalkyl substances in soil and groundwater in Uppsala, Sweden, Sveriges lantbruksuniversitet Swedish University of Agricultural Sciences, Department of Aquatic Sciences and Assessment.

Houtz, E.F., Higgins, C.P., Field, J.A., Sedlak, D.L. (2013) - Persistence of perfluoroalkyl acid precursors in AFFF - impacted groundwater and soil. *Environ. Sci. Technol.* 47 (15), 8187 e 8195.

ISS – nota del 23/06/2015 0018668 – Valori CSC Bonifiche suoli e acque sotterranee PFAS.

ISS – nota del 19/02/2016 - Parere dell'Istituto Superiore di Sanità sui risultati analitici dei controlli sulle sostanze perfluorate su alimenti.

Llorca, M., Farre, M., Tavano, M.S., Alonso, B., Korembli, G., Barcelo, D. (2012) - Fate of a broad spectrum of perfluorinated compounds in soils and biota from Tierra del Fuego and Antarctica. *Environ. Pollut.* 163, 158 e 166.

Meng, J., Wang, T., Wang, P., Giesy, J.P., Lu, Y. (2013) - Perfluorinated compounds and organochlorine pesticides in soils around Huaihe river: a heavily contaminated watershed in Central China. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20 (6), 3965 e 3974.

Naile, J.E., Khim, J.S., Hong, S., Park, J., Kwon, B.O., Ryu, J.S., Hwang, J.H., Jones, P.D., Giesy, J.P. (2013) - Distributions and bioconcentration characteristics of perfluorinated compounds in environmental samples collected from the west coast of Korea. *Chemosphere* 90 (2), 387 e 394.

Plassmann, M.M., Berger, U. (2013) - Perfluoroalkyl carboxylic acids with up to 22 carbon atoms in snow and soil samples from a ski area. *Chemosphere* 91 (6), 832 e 837.

Sepulvado, J.G., Blaine, A.C., Hundal, L.S., Higgins, C.P. (2011) - Occurrence and fate of perfluorochemicals in soil following the land application of municipal biosolids. *Environ. Sci. Technol.* 45 (19), 8106 e 8112.

Strynar, M.J., Lindstrom, A.B., Nakayama, S.F., Egeghy, P.P., Helfant, L.J. (2012) - Pilot scale application of a method for the analysis of perfluorinated compounds in surface soils. *Chemosphere* 86 (3), 252 e 257.

Tan, B., Wang, T., Wang, P., Luo, W., Lu, Y., Romesh, K.Y., Giesy, J.P. (2014) - Perfluoroalkyl substances in soils around the Nepali Koshi river: levels, distribution, and mass balance. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 21 (15), 9201 e 9211.

Wang, Y., Fu, J., Wang, T., Liang, Y., Pan, Y., Cai, Y., Jiang, G. (2010) - Distribution of perfluorooctane sulfonate and other perfluorochemicals in the ambient environment around a manufacturing facility in China. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 44 (21), 8062 e 8067.

Wang, T.Y., Lu, Y.L., Chen, C.L., Naile, J.E., Khim, J.S., Park, J., Luo, W., Jiao, W.T., Hu, W.Y., Giesy, J.P. (2011) - Perfluorinated compounds in estuarine and coastal areas of north Bohai Sea, China. *Mar. Pollut. Bull.* 62 (8), 1905 e 1914.

Wang, P., Wang, T., Giesy, J.P., Lu, Y. (2013) - Perfluorinated compounds in soils from Liaodong Bay with concentrated fluorine industry parks in China. *Chemosphere* 91 (6), 751 e 757.

Xiao, F., Simcik, M. F., Halbach, T. R., Gulliver, J. S. (2014) - Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in soils and groundwater of a U.S. metropolitan area: Migration and implications for human exposure. *Science Direct, Water research* 72 (2015), 64-74.



ARPAV

Agenzia Regionale
per la Prevenzione e
Protezione Ambientale
del Veneto

Direzione Generale
Via Ospedale, 24
35121 Padova
Tel. +39 049 8227821
Fax. +39 049 8227810
E-mail dappd@arpa.veneto.it
PEC: dappd@pec.arpav.it
www.arpa.veneto.it