

Contaminazione da PFAS

Studio preliminare sulla presenza nella matrice aria

Regione Veneto

**Periodo di riferimento:
ANNO 2017**

RIASSUNTO DELLE ATTIVITÀ



Agenzia Regionale per la Prevenzione
e Protezione Ambientale del Veneto



REGIONE DEL VENETO

Realizzato a cura di:

A.R.P.A.V.

Direzione Generale

(Direttore Nicola Dell'Acqua)

Direzione Tecnica (Area Tecnico-Scientifica)

(Direttore Carlo Terrabujo)

Dipartimenti Provinciali di Verona e Vicenza

(Direttore Giancarlo Cunego)

Dipartimento Regionale Laboratori

(Direttore Francesca Daprà)

NOTA: La presente Relazione tecnica può essere riprodotta solo integralmente. L'utilizzo parziale richiede l'approvazione scritta del Dipartimento Provinciale di Vicenza e la citazione della fonte stessa.

Data 24/05/2017

1. Introduzione

La molteplice attività condotta da ARPAV a partire dal 2013 a seguito della segnalazione di contaminazione da sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) da parte del Ministero dell'Ambiente ad ARPAV e alla Provincia di Vicenza (prot. ARPAV N. 60628 del 04/06/2013), ha prestato immediata attenzione alla matrice acqua (destinata al consumo umano, sotterranea, superficiale, di scarico produttivo, tecnologica, ecc.). Le attività di indagine si sono successivamente estese anche alle matrici solide (rifiuti, fanghi di depurazione, suoli, ecc.).

Tutti i risultati sono riportati in vari documenti e relazioni tecniche che sono resi disponibili in una pagina web dell'Agenzia dedicata, immediatamente raggiungibile dalla home page:

<http://www.arpa.veneto.it/arpav/pagine-generiche/sostanze-perfluoro-alchiliche-pfas>

Le sostanze perfluoroalchiliche fin dall'inizio considerate da CNR IRSA e da ISS sono di seguito elencate:

DENOMINAZIONE	SIGLA	CAS NR
Acido Perfluoro Butanoico	PFBA (PerfluoroButyric Acid)	375-22-4
Acido Perfluoro Pentanoico	PFPeA (PerfluoroPentanoic Acid)	2706-90-3
Perfluoro Butan Sulfonato	PFBS (PerfluoroButane Sulfonate)	375-73-5
Acido Perfluoro Esanoico	PFHxA (PerfluoroHexanoic Acid)	307-24-4
Acido Perfluoro Eptanoico	PFHpA (PerfluoroHeptanoic Acid)	375-85-9
Perfluoro Esan Sulfonato	PFHxS (PerfluoroHexane Sulfonate)	335-46-4
Acido Perfluoro Ottanoico	PFOA (PerfluoroOctanoic Acid)	335-67-1
Acido Perfluoro Nonanoico	PFNA (PerfluoroNonanoic Acid)	375-91-1
Acido Perfluoro Decanoico	PFDeA (PerfluoroDecanoic Acid)	335-76-2
Perfluoro Ottan Solfonato	PFOS (PerfluoroOctane Sulfonat)	1763-23-1
Acido Perfluoro Undecanoico	PFUnA (PerfluoroUndecanoic Acid)	2058-94-8
Acido Perfluoro Dodecanoico	PFDoA (PerfluoroDodecanoic Acid)	307-55-1

Tali sostanze hanno caratteristiche chimico-fisiche (stato fisico, tensione di vapore, solubilità, ecc.) che indirizzano verso la matrice acqua come principale via di propagazione nell'ambiente data la mobilità di questi inquinati.

Non possono tuttavia essere escluse altre vie di diffusione ambientale quali quella atmosferica, come peraltro riportato nella letteratura scientifica. Si veda ad esempio il documento divulgativo emesso da US-EPA: "Emerging Contaminants – Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoic Acid (PFOA)", March 2014. Tale lavoro ripetutamente rimanda allo studio dell'Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) 2009. "Draft Toxicological Profile for Perfluoroalkyls.", (disponibile aggiornato all'Agosto 2015 www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp200.pdf).

Come noto, nel Comune di Trissino (VI) è tuttora attiva una ditta che produce PFAS. Questa nota tecnica vuole riassumere le prime risultanze delle misure delle sostanze perfluoroalchiliche nella matrice aria, correlabili alla produzione di cui sopra, nell'arco temporale tra il 14/01/2016 (quando è stata riportata all'Agenzia l'esigenza da parte della Regione Veneto) fino alla emissione dei Rapporti di Prova riferiti alle immissioni, in data 17/05/2017.

Si premette che attualmente non esistono riferimenti normativi con i limiti delle concentrazioni delle sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) alle emissioni/immissioni né sono stati definiti standard di qualità nella matrice aria, ma, soprattutto, non esiste un metodo normato di campionamento di queste sostanze.

2. Simulazione modellistica della dispersione in atmosfera

La simulazione modellistica svolta ha quindi riguardato la dispersione in atmosfera di inquinanti perfluoroalchilici (PFAS) emessi dalla ditta nel territorio di Trissino.

Le simulazioni modellistiche hanno riguardato, in particolare, la dispersione in atmosfera:

- dei fumi emessi dal camino E17, caratterizzati secondo quanto acquisito nel controllo a camino di ARPAV del 16 febbraio 2017 (circa 300 ng/Nm³ di PFAS);
- del vapore acqueo emesso dal tiraggio forzato delle ventole delle due torri evaporative dell'impianto; il calcolo di ricaduta al suolo è stato svolto considerando una contaminazione dell'acqua utilizzata dalle torri pari a concentrazioni di PFAS di 500 ng/l (valore comunicato dal Dipartimento di Vicenza).

Lo scenario modellizzato ha assunto un'emissione costante ed ininterrotta per tutto l'arco dell'anno da parte delle sorgenti emissive considerate. L'anno meteorologico modellizzato è il 2016.

Le simulazioni sono state condotte utilizzando il modello di dispersione non stazionario CALPUFF (Scire et al., 2001, v. 5.8), in catena al preprocessore meteorologico CALMET (Scire et al., 2000, v. 5.8). L'utilizzo della catena CALMET-CALPUFF è stata considerata idonea al caso studio di sorgenti posizionati a ridosso della zona collinare di Trissino.

Le stime modellistiche sono state svolte considerando la dispersione di PFAS in forma particolata con granulometria fine.

L'applicazione modellistica è svolta per comprendere la significatività dell'apporto atmosferico degli inquinanti rispetto alla contaminazione ambientale veicolata dalle acque.

Si precisa che, a parità di condizioni meteo e della spinta ipotizzata per i pennacchi (velocità e temperatura dei fumi o del vapore emesso dalle torri), la concentrazione stimata può essere ricavata proporzionalmente qualora si ipotizzi una diversa concentrazione di tale contaminante nei fumi o nelle acque utilizzate dalle torri.

Assumendo la contaminazione delle acque di raffreddamento utilizzate nelle torri pari a 500 ng/l di PFAS e un rilascio dalle torri pari ai quantitativi di acqua reintegrata nel circuito in un anno, si è stimato che esse diano un contributo di inquinamento maggiore rispetto ai fumi emessi dal camino E17 e simulati utilizzando la concentrazione a camino di PFAS misurata nell'analisi ARPAV di febbraio 2016, pari a circa 300 ng/Nm³.

I calcoli di dispersione svolti con il modello stimano sia per le concentrazioni che per le deposizioni valori massime al suolo che avvengono a ridosso delle sorgenti emissive e comunque entro i confini dell'azienda.

La concentrazione annua massima al suolo per il contributo del camino E17 è stimata avvenire a circa 60 m a Sud del camino, all'interno del confine dell'azienda, ed è pari a 4 pg/m³.

La concentrazione annua massima al suolo per il contributo delle torri evaporative è stimata avvenire a circa 200 m a Sud delle torri, all'interno del confine dell'azienda, ed è pari a 24 pg/m³.

I valori massimi di concentrazione annua al suolo di PFAS stimati ai confini dell'azienda sono:

per il camino E17 pari a 2 pg/m³

per le torri evaporative pari a 10 pg/m³

La concentrazione giornaliera massima al suolo di PFAS per il contributo del camino E17 è stimata avvenire a circa 60 m a Sud del camino, all'interno del confine dell'azienda, ed è pari a 17 pg/m³.

La concentrazione giornaliera massima al suolo di PFAS per il contributo delle torri evaporative è stimata avvenire a circa 55 m a Sud delle torri, all'interno del confine dell'azienda, ed è pari a 61 pg/m³.

La massima concentrazione giornaliera in un anno stimata al suolo per i PFAS ai confini dell'azienda è:

per il camino E17 pari a 6 pg/m³

per le torri evaporative pari a 24 pg/m³

3. Metodiche analitiche

I laboratori ARPAV, sulla base di precedenti studi riportati in letteratura citati in calce, hanno messo a punto due distinti metodi di analisi per la misura dei PFAS in aria e alle emissioni a camino.

Determinazione PFAS in aria

Il campionamento è stato effettuato utilizzando campionatori ad alto volume su PUF (polyurethane foams) con filtro di vetro addizionato di standard marcati (C13). Il metodo di estrazione ha impiegato un ASE (Accelerated solvent extraction) con metanolo ad una pressione di 1500 psi e una temperatura di 100 °C.

L'estrazione, in condizioni di alta temperatura ed alta pressione, prevede una fase iniziale di riscaldamento di 5 min e tre cicli successivi di "statiche".

Una porzione dell'estratto (1 mL) viene portato a secco e ripreso con 1 mL di acqua al 10 % di metanolo.

L'analisi dell'estratto viene condotta in LC MS/MS riferendosi, per la parte strumentale, al metodo ISO 25101:2009 "Water quality- Determination of PFOS and PFOA" di cui alla PdP MW082.CVE

Determinazioni PFAS alle emissioni

Il campionamento a camino è avvenuto su filtro addizionato di standard marcati (C13) e l'estrazione: è avvenuta con 3 cicli di estrazione in ultrasuoni con 5 mL di MeOH. Viene effettuato uno step di purificazione con passaggio su SPE WAX.

L'analisi dell'estratto viene condotta in LC MS/MS riferendosi, per la parte strumentale, al metodo ISO 25101:2009 "Water quality- Determination of PFOS and PFOA" di cui alla PdP MW082.CVE

La determinazione ha riguardato in questa fase preliminare 12 sostanze per fluorurate, acide e solfoniche. Con catena di atomi di carbonio da 4 a 12.

4. Sintesi dei dati analitici

Camino E17

PFBA	134-17= 117 ng/m ³
PFBS	80-53= 27 ng/m ³
PFOA	57-29= 28 ng/m ³
PFOS	35-(<13) = (22) ng/m ³
Σ PFAS	341-99 = 242 ng/m ³

Flussi di massa per PFOA

Camino E17	7.4 * 10 ⁻⁸ g/s	2.3 g/anno
Torre di raffreddamento 1	13 * 10 ⁻⁸ g/s	4.1 g/anno
Torre di raffreddamento 2	13 * 10 ⁻⁸ g/s	4.1 g/anno
TOTALE	33 * 10⁻⁸ g/s	10.5 g/anno

Modellistica al ricettore più prossimo, valori massimi giornalieri per PFOA

Camino E17	3 pg/m ³	
Torri di raffreddamento 1+2	13 pg/m ³	
TOTALE	16 pg/m³	0.016 ng/m³

Immissioni al ricettore (Trissino)

PFBA	6.37 ng/m ³
PFBS	0.10 ng/m ³
PFOA	0.54 ng/m ³
PFOS	0.05 ng/m ³
Σ PFAS	7.31 ng/m ³

Concentrazione in area urbana (Vicenza)

PFBA	0.04 ng/m ³
PFBS	< 0.01 ng/m ³
PFOA	0.03 ng/m ³
PFOS	0.01 ng/m ³
Σ PFAS	0.12 ng/m ³

5. Conclusioni

Dai documenti US-EPA e da numerosi studi pubblicati sulla letteratura scientifica, si evince che sono state effettuate misure di PFAS nell'aria esterna urbana ed extraurbana in numerosi stati; tra i principali citiamo quelli in Giappone, Norvegia, Canada. Inoltre sono disponibili misure in aree remote quali l'Artico, l'Oceano Atlantico. Le concentrazioni medie di PFOA in campioni d'aria raccolti in area urbana sono comprese nell'intervallo $1.54 \div 15.2$ pg/m^3 . Concentrazioni medie più elevate ($101 \div 552$ pg/m^3), con valori massimi pari a 919 and 828 pg/m^3 , sono state misurate rispettivamente a Oyamazaki, Giappone, e Hazelrigg, Regno Unito, attribuendone in quest'ultimo caso i valori alle emissioni di un impianto di produzione di fluoropolimeri posizionato 20 km sottovento di comunità semirurali.

Concentrazioni di PFOA molto maggiori ($70,000 \div 170,000$ pg/m^3) sono state misurate in 6 dei 28 campioni d'aria raccolti al perimetro dello stabilimento di produzione di fluoro polimeri DuPont Washington Works, vicino Parkersburg, West Virginia (US).

In situazione intermedia si collocano i risultati ottenuti dalle misure di aria indoor con valori minimi nell'ordine di grandezza dei pg/m^3 fino ai ng/m^3 .

Sulla base di questi primi dati ottenuti nell'indagine ARPAV, possiamo dire che le concentrazioni misurate in aria nella zona circostante la ditta, tenendo conto di quelle ottenute all'area urbana di Vicenza, risultano confrontabili con quelle di altre generiche aree urbane, ma inferiori a quelle di aree urbane ove erano presenti stabilimenti di produzione di PFAS.

Queste prime evidenze tuttavia danno indicazioni ad ARPAV sull'opportunità di approfondire ed estendere le misure, ricalibrare il modello di ricaduta, effettuare ulteriori misure nella zona dello stabilimento, estendere l'indagine anche ad altre possibili fonti di inquinamento, quali gli impianti di trattamento di acque reflue urbane di zona. La ricerca analitica dovrà inoltre estendersi ai precursori quali solfonammidi N sostituite, fluorotelomeri olefinici, fluorotelomeri alcolici, in funzione degli standard disponibili.

Inoltre sarà necessario effettuare misure distinte in particolato atmosferico ed in aria.

Bibliografia

Barber J.L., Chaemafa C., Huber S., Jahnke A. Temme C., Jones K.C., 2007 Analysis of per and polyfluorinated alkyl substances in air sample from Northwest Europe. J. Environ. Monit. 9, 530-541

Jahnke A., Barber J.L., Jones K.C., Temme C., 2009 "Quantitative trace analysis of perfluorinated alkyl substances (PFAS) in ambient air samples from Mace Head (Ireland): a method intercomparison" Atmosph. Environ. (43) 844-850

Jahnke A., Ahrens L., Ebinghaus R., Berger U., Barber J.L., Temme C., 2007d "An improved method for the analysis of volatile perfluorinated alkyl substances in environmental air samples. Analytical and bioanalytical Chemistry 387 (3), 965-975



Agenzia Regionale per la Prevenzione
e Protezione Ambientale del Veneto



REGIONE DEL VENETO

Shoieb M., Harner T., Wilford B.H., Jones K.C., Zhu J., 2005 Perfluorinated sulfonamides in indoor and outdoor air and indoor dust. Occurrence, partitioning and human exposure." Environmental science and Thecnology 38 (5), 1313-1320