

Inquinamento da sostanze perfluoralchiliche (PFAS)

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



Periodo di riferimento 2016-2019

Progetto e realizzazione

ARPAV – Servizio Centro Veneto Suoli e Bonifiche

Paolo Giandon

Andrea Dalla Rosa

Silvia Obber

In collaborazione con

Dipartimento regionale per la sicurezza del territorio

Massimo Mazzola

È consentita la riproduzione di testi, tabelle, grafici ed in genere del contenuto del presente rapporto esclusivamente con la citazione della fonte.

ottobre, 2020

INDICE

PREMESSA.....	4
FASE 1 (2016) . SUOLI.....	5
FASE 2 (2018) . SUOLI.....	8
FASE 3 (2018) - SEDIMENTI.....	11
FASE 4 (2019) - SEDIMENTI.....	11
CONCLUSIONI.....	18
BIBLIOGRAFIA.....	20

PREMESSA

L'indagine 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.

L'indagine sul suolo si è svolta in tre diverse fasi:

1. indagine conoscitiva con ricerca bibliografica e analisi di campioni presenti in pedoteca del Servizio Suoli di ARPAV e ricadenti nella zona interessata dalla contaminazione;
2. approfondimento con campionamento di siti interessati da interventi irrigui con acqua contaminata;
3. campionamento dei sedimenti del torrente Poscola.

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 dove 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 (Bergstrom 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.

FASE 1 (2016) È SUOLI

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 la 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 nei suoli 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.

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.

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, sono risultate 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

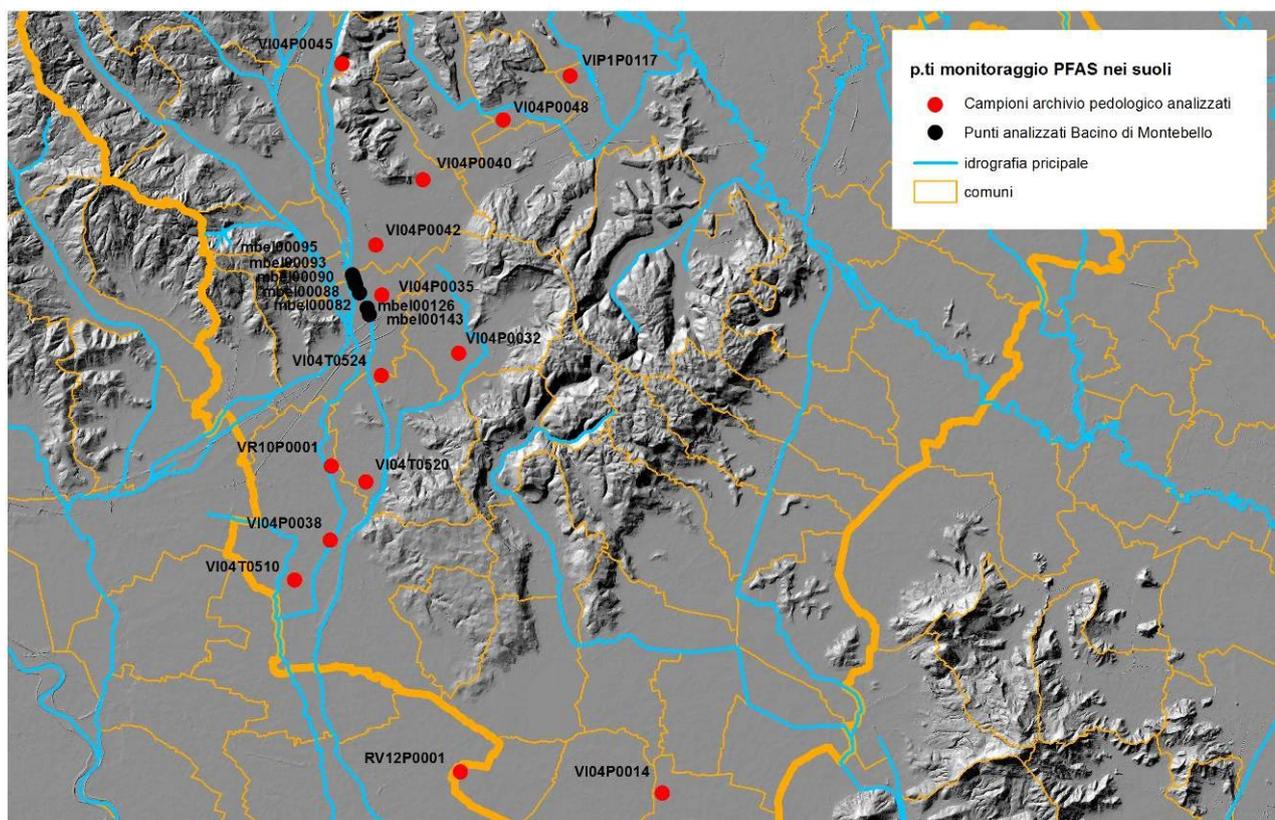


Figura 1 . Ubicazione dei punti dove sono stati raccolti i campioni di suolo.

In figura 1 sono indicati, oltre ai punti oggetto di questa fase di studio, anche quelli 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 della pedoteca del Servizio Suoli (N.D.=Not Detectable).

identificativo 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).

identificativo campione	Anno	Comune	PFOA [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	altri PFAS
S126/1 da 0 a -1 m	2014	MONTEBELLO V.NO	3	N.D.
S126/2 da -1 a -2 m	2014	MONTEBELLO V.NO	3	N.D.
S126/3 da -2 a -3 m	2014	MONTEBELLO V.NO	3	N.D.
S143/1 da 0 a -1 m	2014	MONTEBELLO V.NO	3	N.D.
S82/1 da 0 a -1m	2014	MONTEBELLO V.NO	<2	N.D.
S88/1 da 0 a -1m	2014	MONTEBELLO V.NO	<2	N.D.
S90/1 da 0 a -1m	2014	MONTEBELLO V.NO	<2	N.D.
S93/1 da 0 a -1m	2014	MONTEBELLO V.NO	<2	N.D.
S95/1 da 0 a -1m	2014	MONTEBELLO V.NO	<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.

FASE 2 (2018) È SUOLI

Il monitoraggio di seguito descritto si è svolto attraverso l'analisi di campioni sia di suolo agricolo, ipotizzando che l'eventuale presenza di PFAS potesse derivare dall'utilizzo di acque irrigue contaminate.

Dopo la fase esplorativa (fase 1) sui suoli che ha analizzato 14 campioni di orizzonti superficiali disponibili nella pedoteca del Servizio Centro Veneto Suolo e Bonifiche, è seguito un campionamento mirato su suoli sicuramente interessati dall'utilizzo irriguo delle acque provenienti dai corsi d'acqua contaminati. Sulla base delle informazioni acquisite dal consorzio di bonifica Alta Pianura Veneta che gestisce la rete irrigua, sono stati individuati 10 siti, abitualmente irrigati con acque provenienti da corsi d'acqua contaminati da PFAS.

In questa fase sono stati previsti anche prelievi a diverse profondità del suolo, al fine di valutare la dinamica verticale dei composti.

I punti sono stati scelti anche in base all'uso del suolo, escludendo zone con utilizzi che non prevedono un uso intensivo e persistente dell'irrigazione (es: vigneti, frutteti) ma scegliendo terreni con avvicendamenti di colture ad alto fabbisogno idrico (seminativi quali mais, soia, frumento).

I siti ricadono nelle province di Vicenza e Verona, nei comuni di Montecchio Maggiore (2 siti), Brendola (3 siti), Sarego (1 sito), Lonigo (1 sito), Zimella (1 sito), Cologna Veneta (2 siti).

Campionamento

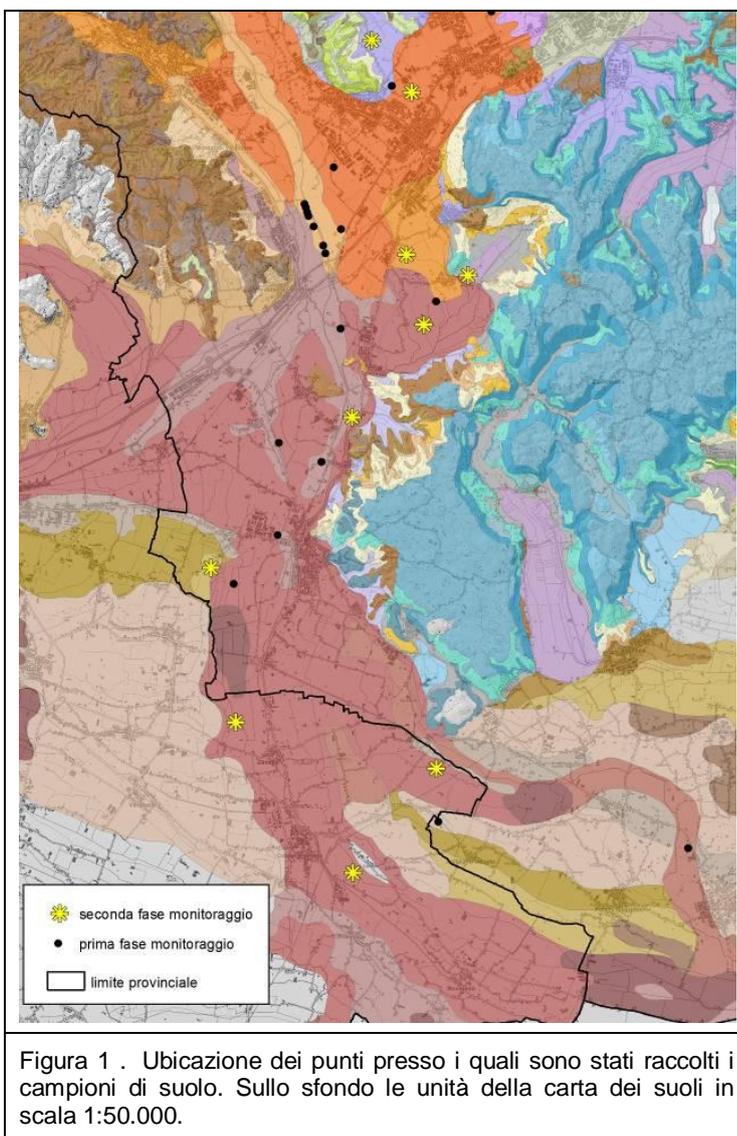
Il campionamento si è svolto tra gennaio e febbraio 2018.

Sono stati raccolti 20 campioni, in corrispondenza dei 10 siti individuati, in ognuno dei quali si sono prelevati 1 campione superficiale (corrispondente allo stato arato, circa 30 cm) e uno più profondo (tra i 50 e i 70 cm).

In corrispondenza di ciascun sito è stata individuata un'area omogenea, per gestione e tipologia di suolo, di circa 0,5 ha (con variabilità dell'estensione delle aree campionate da 0,36 a 1 ha) all'interno della quale si è proceduto ad un campionamento sistematico secondo la procedura di campionamento dei suoli redatta dal Servizio Suolo e Bonifiche (CSu002DT del 22/08/2016), analogamente a quanto eseguito per i 14 campioni della prima fase di monitoraggio (fase conoscitiva).

In sintesi i passaggi operativi sono stati:

- suddivisione dell'area omogenea in 16 celle di uguale estensione;



- raccolta per ogni cella di due campioni elementari (uno superficiale (0-40 cm) e uno profondo (50-70 cm) a mezzo di trivella manuale;
- miscelazione separata dei due gruppi di campioni elementari (superficiali e profondi), quartatura e formazione dei 2 campioni finali (superficiale e profondo).

In figura 1 è riportata la localizzazione dei punti di monitoraggio, con indicazione dei punti relativi alla fase conoscitiva e dei 10 siti oggetto della seconda fase di indagine.

In base alle informazioni contenute nella carta dei suoli in scala 1:50.000 di recente pubblicazione (ARPAV, 2018) e confermati dalle analisi dei parametri standard pedologici, i siti campionati ricadono su tipologie di suolo omogenee e simili tra loro, caratterizzate da alto tenore di argilla e limo (tessiture da franco limoso argillose o argilloso limose) e classificate a permeabilità moderatamente bassa. Solo in un caso (sito MO04A10) il campionamento è stato effettuato su un suolo più permeabile, caratterizzato da tessitura franco sabbiosa (basso tenore in argilla e presenza di frammenti grossolani).

Tutti i siti campionati sono coltivati a seminativo avvicendato e, dalle informazioni ricavati dalle interviste agli agricoltori, richiedono mediamente 2- 3 interventi irrigui all'anno.

Risultati fase2

In tabella 3 si riportano i risultati analitici dei congeneri PFAs analizzati per i 20 campioni di suolo.

Tabella 3 . sintesi dei risultati analitici di PFASs [µg/kg s.s.] nei campioni di suolo (in rosso i risultati superiori al limite di rilevanza analitica). Nelle righe in verde i risultati relativi all'orizzonte superficiale, in bianco il corrispondente orizzonte profondo.

identificativo campione	acido perfluoro butanoico - PFBA	acido perfluoro pentanoico - PFPeA	acido perfluoro butansolfonico - PFBS	acido perfluoro esanoico - PFHxA	acido perfluoro eptanoico - PFHpA	acido perfluoro esansolfonico - PFHxS	acido perfluoro ottanoico isomero lineare - PFOA	isomeri ramificati espressi come PFOA lineare	acido perfluoro nonanoico - PFNA	acido perfluoro decanoico - PFDeA	acido perfluoro ottansolfonico isomero lineare - PFOS	isomeri ramificati espressi come PFOS lineare	acido perfluoro undecanoico - PFUnA	acido perfluoro dodecanoico < PFDoA	PFAS	Somma di PFOA, PFOS e rispettivi isomeri	Somma PFAS esclusi PFOA, PFOS, PFBA e PFBS	Somma PFAS esclusi PFOA, PFOS
MO04A1/1	<3	<3	<3	<2	<2	<3	7	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	7	7		
MO04A1/2	4	<3	<3	2	<2	<3	6	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	12	6	2	6
MO04A2/1	<3	<3	<3	<2	<2	<3	7	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	7	7		
MO04A2/2	<3	<3	<3	2	<2	<3	10	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	12	10	2	2
MO04A3/1	<3	<3	<3	<2	<2	<3	3	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	3	3		
MO04A3/2	<3	<3	<3	<2	<2	<3	4	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	4	4		
MO04A4/1	<3	<3	<3	<2	<2	<3	4	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	4	4		
MO04A4/2	<3	<3	<3	3	<2	<3	3	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	6	3	3	3
MO04A5/1	<3	<3	<3	<2	<2	<3	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2				
MO04A5/2	<3	<3	<3	<2	<2	<3	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2				
MO04A6/1	<3	<3	<3	<2	<2	<3	4	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	4	4		
MO04A6/2	<3	<3	<3	2	<2	<3	7	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	9	7	2	2
MO04A7/1	<3	<3	<3	<2	<2	<3	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2				
MO04A7/2	<3	<3	<3	<2	<2	<3	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2				
MO04A8/1	<3	<3	<3	<2	<2	<3	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2				
MO04A8/2	<3	<3	<3	3	<2	<3	2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	5	2	3	3
MO04A9/1	<3	<3	<3	<2	<2	<3	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2				
MO04A9/2	<3	<3	<3	<2	<2	<3	4	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	4	4		
MO04A10/1	<3	<3	<3	<2	<2	<3	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2				
MO04A10/2	<3	<3	<3	<2	<2	<3	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2				

Le analisi sono state eseguite dal Servizio Laboratori ARPAV di Venezia.

I risultati confermano tra i congeneri analizzati, la presenza prevalente di PFOA (acido perfluoro ottanoico . isomero lineare) con superamenti del limite di rilevabilità (2 µg/kg) in 12 su 20 campioni (in 7 dei 10 siti) e concentrazioni che raggiungono un massimo di 10 µg/kg in corrispondenza del campione MO04A0002/2 (comune di Montecchio Maggiore). In 5 dei 7 siti con presenza di PFOA, si registra un incremento nello strato profondo rispetto a quello superficiale.

Rispetto ai campioni analizzati nella prima fase del monitoraggio si registra la presenza di altri 2 congeneri, in tutti i casi con valore maggiore nell'orizzonte profondo rispetto a quello superficiale:

- il PFHxA (acido perfluoro esanoico) in 5 campioni su 20 (tutti profondi), con valori compresi tra 2 e 3 µg/kg, ossia appena al di sopra del limite di rilevabilità (2 µg/kg). Si tratta di 5 dei 12 campioni in cui si registra anche la presenza di PFOA;
- il PFBA (acido perfluoro butanoico) in un solo campione (MO04A0001/2, comune di Montecchio Maggiore) che raggiunge i 4 µg/kg, anch'esso appena sopra il limite di rilevabilità (3 µg/kg), campione in cui si riscontra la presenza anche di PFHxA e PFOA.

Tutti gli altri congeneri analizzati risultano inferiori ai limiti di rilevabilità i quali variano a seconda dei congeneri tra 2 e 3 µg/kg.

Come nella prima fase del monitoraggio, 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 µg/kg), che per uso verde/residenziale (500 µg/kg) e successiva nota prot. 3994 DAS 01.00 del 07/02/2018 che prevede CSC di 15.000 µg/kg, per suoli ad uso industriale/commerciale e di 960 µg/kg per uso verde/residenziale.

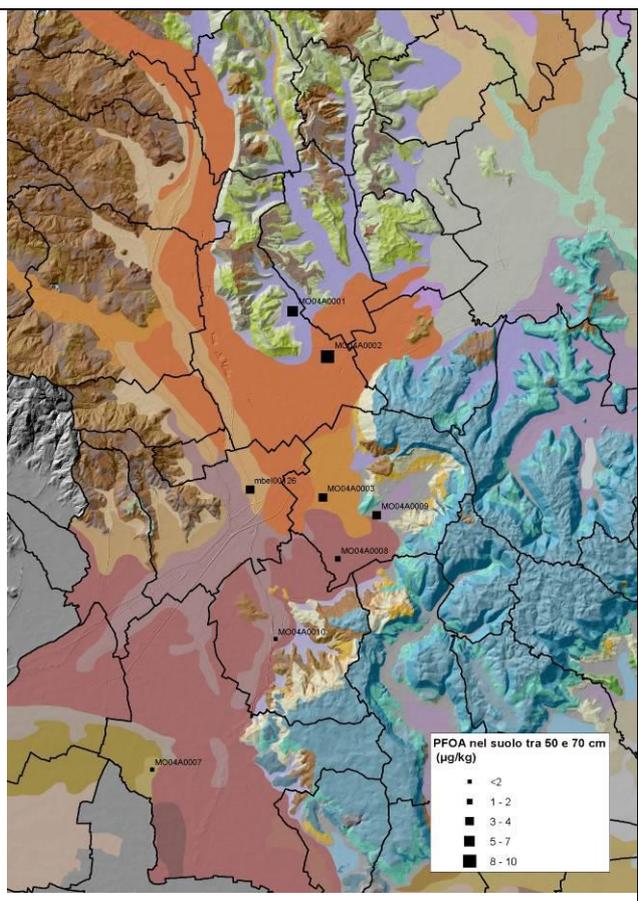
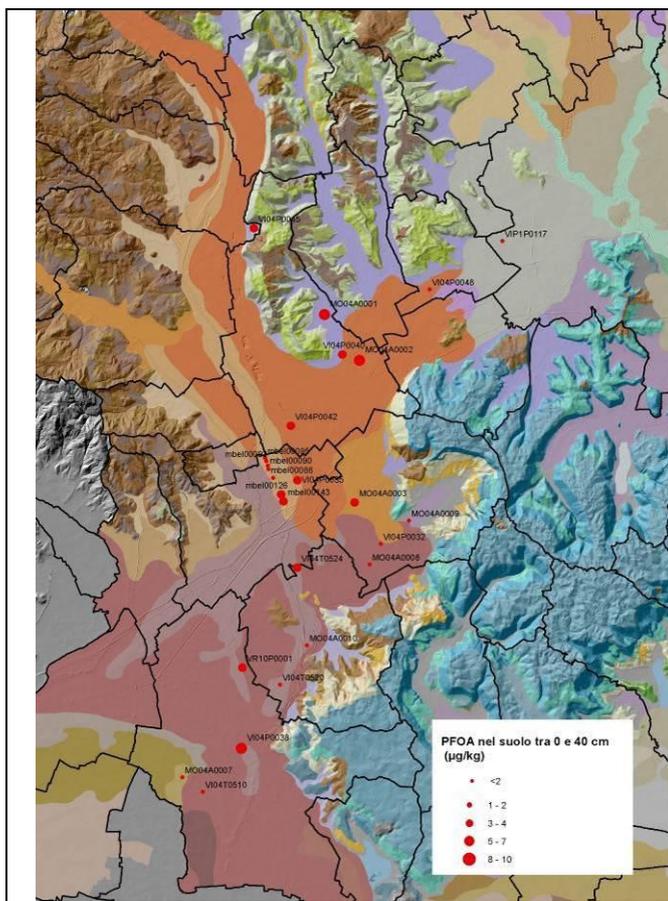


Figura 2 . Valori di concentrazione di PFOA nell'orizzonte superficiale, nei siti della prima e della seconda fase. Sullo sfondo le unità della carta dei suoli in scala 1:50.000.

Figura 3 . Valori di concentrazione di PFOA nell'orizzonte profondo (50-70 cm), nei siti della seconda fase.

L'approfondimento di indagine su campioni profondi ha evidenziato la presenza di un andamento crescente con la profondità di campionamento in un numero significativo di siti per i tre congeneri di cui si è registrata la presenza.

Vista la relativa omogeneità nelle tipologie di suolo presenti e nel tipo di gestione agronomica, le differenze prevalenti nell'andamento della contaminazione dovrebbero essere riconducibili alle caratteristiche chimico fisiche dei composti analizzati.

In un caso (sito MO04A10) dei 3 siti che non registrano presenza di PFOA, il suolo è caratterizzato da elevata permeabilità che potrebbe essere la causa dell'allontanamento totale dei composti dal profilo, negli altri due casi la permeabilità è invece paragonabile a quella dei siti con presenza di PFOA.

FASE 3 (2018) - SEDIMENTI

Il successivo approfondimento è stato condotto sui sedimenti del torrente Poscola, corso d'acqua che lambisce il sito industriale della MITENI e principale corpo ricettore degli scarichi, individuando 6 siti di campionamento tutti localizzati all'interno dell'alveo.

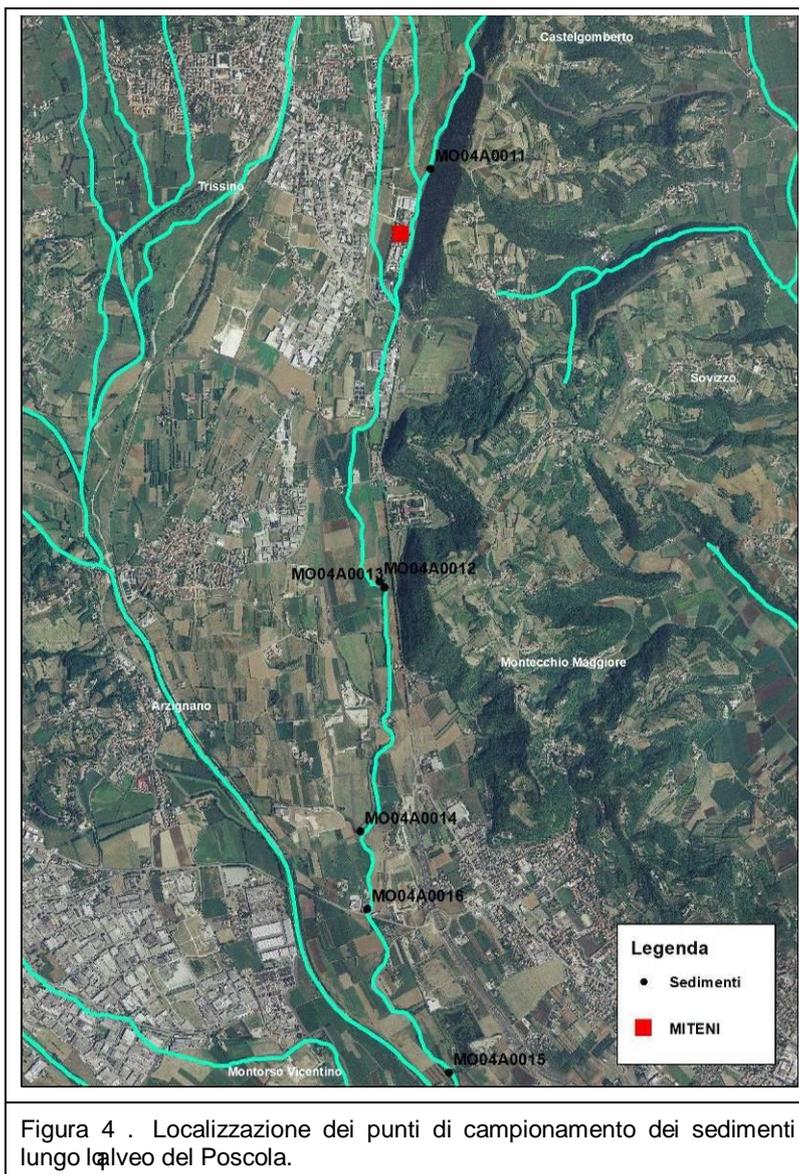
È stato scelto un sito a monte dello scarico mentre gli altri 5 sono stati localizzati a valle a distanze crescenti (figura 4).

I 6 siti ricadono nei comuni di Montecchio Maggiore e marginalmente di Arzignano, in provincia di Vicenza.

Campionamento

Il campionamento si è svolto nell'agosto 2018 approfittando di una fase di magra delle portate.

In corrispondenza di ciascun sito si è proceduto ad un campionamento irregolare dei sedimenti in alveo con raccolta di circa 10 campioni elementari ad una profondità di 0-5 cm. Non è stato possibile raccogliere campioni a maggior profondità a causa dell'abbondante presenza di ghiaia. Solo per il sito MO04A12 il campionamento è stato effettuato su un sedimento più fine, ricco di sostanza organica, in corrispondenza di un'ansa di decantazione.



Risultati fase 3

Le analisi sono state eseguite dal Servizio Laboratori ARPAV di Venezia.

In tabella 4 si riportano i risultati analitici dei congeneri PFAs analizzati per i 6 campioni di sedimento.

Tabella 4 . Sintesi dei risultati analitici di PFASs [$\mu\text{g}/\text{kg}$ s.s.] nei campioni di sedimento (in rosso i risultati superiori al limite di rilevabilità analitica).

identificativo campione	acido perfluoro butanoico - PFBA	acido perfluoro pentanoico - PFPeA	acido perfluoro butansolfonico - PFBS	acido perfluoro esanoico - PFHxA	acido perfluoro eptanoico - PFHpA	acido perfluoro esansolfonico - PFHxS	acido perfluoro ottanoico isomero lineare - PFOA	isomeri ramificati espressi come PFOA lineare	acido perfluoro nonanoico - PFNA	acido perfluoro decanoico - PFDeA	acido perfluoro ottansolfonico isomero lineare - PFOS	isomeri ramificati espressi come PFOS lineare	acido perfluoro undecanoico - PFUnA	acido perfluoro dodecanoico - PFDoA	PFAS	Somma di PFOA, PFOS e rispettivi isomeri
MO04A0011	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3		
MO04A0012	<3	<3	<3	<3	<3	<3	5,7	<3	<3	<3	6,9	<3	<3	<3	12,6	12,6
MO04A0013	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3		
MO04A0014	<3	<3	<3	<3	<3	<3	13,3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	13,3	13,3
MO04A0015	<3	<3	<3	<3	<3	<3	78,4	<3	<3	12,5	<3	<3	<3	<3	90,9	78,4
MO04A0016	<3	<3	<3	<3	<3	<3	26,6	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	26,6	26,6



Figura 5 . Sedimenti grossolani dell'alveo del torrente Poscola.

I risultati riportati in tabella 4, rispetto ai valori del rapporto di prova, esprimono la concentrazione sulla terra fine, per permettere il confronto con i risultati dei campioni delle fasi precedenti. Questo passaggio risulta significativo, data la quantità di frammenti grossolani presente in questo lotto di campioni (vedi figura 5 e tabella 5). I risultati confermano tra i congeneri analizzati la presenza prevalente di PFOA (acido perfluoro ottanoico . isomero lineare) con superamenti del limite di rilevabilità ($3 \mu\text{g}/\text{kg}$) in 4 di 6 campioni e concentrazione massima di $78,4 \mu\text{g}/\text{kg}$ in corrispondenza del campione MO04A0015, localizzato

subito a monte della confluenza Poscola-Guà. I due campioni con valori inferiori ai limiti di rilevabilità sono localizzati uno a monte della Miteni (MO04A0011) e uno nel primo sito campionato a valle della Miteni (MO04A0013).

Tabella 5 . Sintesi dei caratteri pedologici (tutti espressi in percentuale) nei campioni di sedimento.

identificativo campione	Argilla	Limo	Sabbia tot	Scheletro	C org
MO04A0011	10,7	21,5	67,8	72,5	1,9
MO04A0012	13,9	45,1	41,0	12,6	5,7
MO04A0013	7,2	16,1	76,7	78,5	1,9
MO04A0014	8,2	12,9	78,9	62,3	1,4
MO04A0015	12,2	22,9	64,9	43,9	2,8
MO04A0016	9,2	15,3	75,5	47,4	2,1

Rispetto ai campioni analizzati nelle fase del monitoraggio dedicate al suolo, si registra la presenza di 1 nuovo congenere, il PFDeA (acido perfluoro decanoico) in 1 campione su 6, con valore di 12,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$, in corrispondenza dello stesso campione con la maggior presenza di PFOA.

Tutti gli altri congeneri analizzati risultano inferiori ai limiti di rilevabilità che in questa campagna è pari a 3 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

In relazione ai parametri fisici dei sedimenti (sintetizzati in Tab. 5), si evidenzia come la maggior parte dei campioni (5 su 6) presentino granulometria molto grossolana; l'unica eccezione è rappresentata dal campione MO04A0012 che è stato raccolto a breve distanza dal campione MO04A0013 ma, come specificato in precedenza, in corrispondenza di un punto con depositi a maggior componente limosa e a più alto contenuto di sostanza organica, caratteri senza dubbio significativi nel determinare la differenza nei contenuti degli inquinanti. Nei restanti campioni il contenuto di carbonio organico è tendenzialmente moderato.

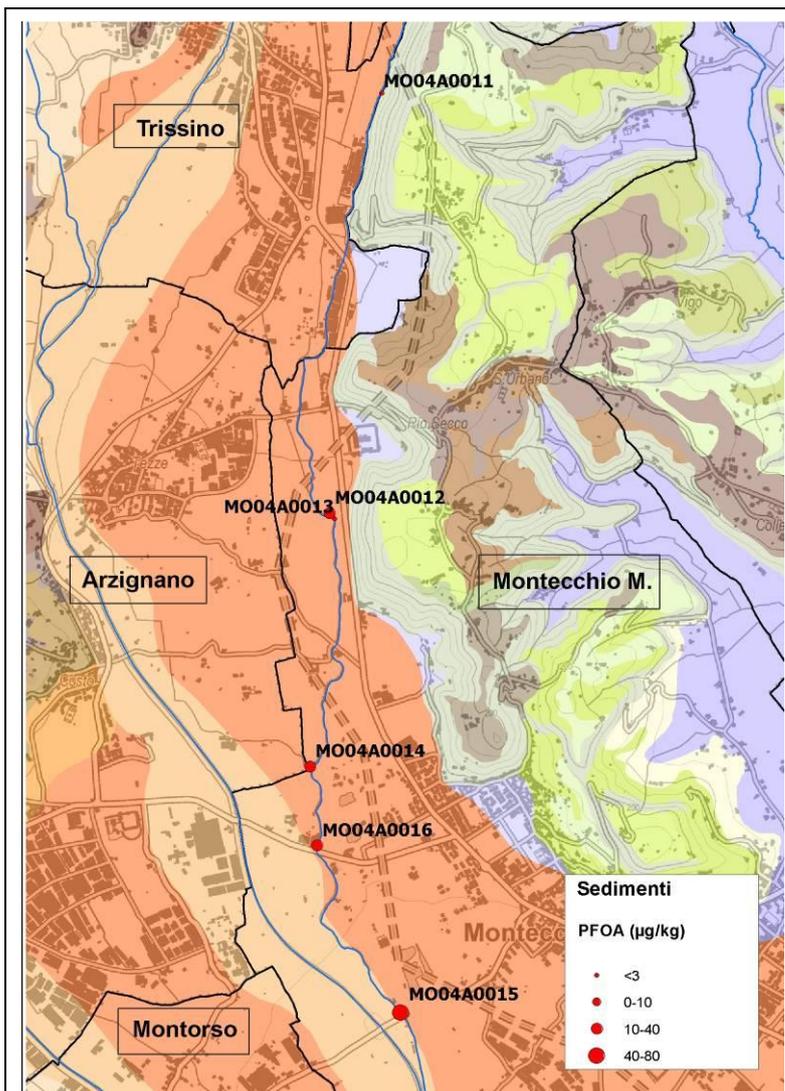


Figura 6 . Valori di concentrazione di PFOA nei siti di monitoraggio dei sedimenti. In nero i limiti comunali. Sullo sfondo le unità della carta dei suoli in scala 1:50.000.

Tabella 6 . Tabella riassuntiva dei risultati analitici di PFASs [$\mu\text{g}/\text{kg}$ s.s.] nei campioni di suolo e sedimento, relativi alle tre fasi di indagine (in rosso i risultati superiori al limite di rilevabilità analitica).

Identificativo campione	acido perfluoro butanoico - PFBA	acido perfluoro pentanoico - PFPeA	acido perfluoro butansolfonico - PFBS	acido perfluoro esanoico - PFHxA	acido perfluoro eptanoico - PFHpA	acido perfluoro esansolfonico - PFHxS	acido perfluoro ottanoico isomero lineare - PFOA	isomeri ramificati espressi come PFOA lineare	acido perfluoro nonanoico - PFNA	acido perfluoro decanoico - PFDeA	acido perfluoro ottansolfonico isomero lineare - PFOS	isomeri ramificati espressi come PFOS lineare	acido perfluoro undecanoico - PFUnA	acido perfluoro dodecanoico - PFDoA	PFAS	Somma di PFOA, PFOS e rispettivi isomeri	Frammenti grossolanti (%)
mbel00126/1	<3	<3	<3	<2	<2	<3	3	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	3	3	0
mbel00126/2	<3	<3	<3	<2	<2	<3	3	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	3	3	0
mbel00126/1	<3	<3	<3	<2	<2	<3	3	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	3	3	0
mbel00143/1	<3	<3	<3	<2	<2	<3	3	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	3	3	0
mbel00082/1	<3	<3	<3	<2	<2	<3	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2			0
mbel00088/1	<3	<3	<3	<2	<2	<3	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2			0
mbel00090/1	<3	<3	<3	<2	<2	<3	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2			0
mbel00093/1	<3	<3	<3	<2	<2	<3	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2			0
mbel00095/1	<3	<3	<3	<2	<2	<3	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2			0
VIP1P0117/1	<3	<3	<3	<2	<2	<3	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2			3
RV12P0001/1	<3	<3	<3	<2	<2	<3	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2			0
VR10P0001/1	<3	<3	<3	<2	<2	<3	4	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	4	4	0
VI04P0014/1	<3	<3	<3	<2	<2	<3	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2			0
VI04P0032/1	<3	<3	<3	<2	<2	<3	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2			5
VI04P0035/1	<3	<3	<3	<2	<2	<3	4	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	4	4	8
VI04P0038/1	<3	<3	<3	<2	<2	<3	5	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	5	5	0
VI04P0040/1	<3	<3	<3	<2	<2	<3	4	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	4	4	3
VI04P0042/1	<3	<3	<3	<2	<2	<3	3	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	3	3	0
VI04P0045/1	<3	<3	<3	<2	<2	<3	3	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	3	3	2
VI04P0048/1	<3	<3	<3	<2	<2	<3	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2			2
VI04T0510/1	<3	<3	<3	<2	<2	<3	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2			0
VI04T0520/1	<3	<3	<3	<2	<2	<3	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2			0
VI04T0524/1	<3	<3	<3	<2	<2	<3	4	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	4	4	0
MO4A0001/1	<3	<3	<3	<2	<2	<3	7	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	7	7	0
MO4A0001/2	4	<3	<3	2	<2	<3	6	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	12	6	0
MO4A0002/1	<3	<3	<3	<2	<2	<3	7	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	7	7	0
MO4A0002/2	<3	<3	<3	2	<2	<3	10	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	12	10	0
MO4A0003/1	<3	<3	<3	<2	<2	<3	3	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	3	3	0
MO4A0003/2	<3	<3	<3	<2	<2	<3	4	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	4	4	0
MO4A0004/1	<3	<3	<3	<2	<2	<3	4	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	4	4	0
MO4A0004/2	<3	<3	<3	3	<2	<3	3	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	6	3	0
MO4A0005/1	<3	<3	<3	<2	<2	<3	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2			0
MO4A0005/2	<3	<3	<3	<2	<2	<3	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2			0
MO4A0006/1	<3	<3	<3	<2	<2	<3	4	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	4	4	0
MO4A0006/2	<3	<3	<3	2	<2	<3	7	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	9	7	0
MO4A0007/1	<3	<3	<3	<2	<2	<3	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2			0
MO4A0007/2	<3	<3	<3	<2	<2	<3	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2			0
MO4A0008/1	<3	<3	<3	<2	<2	<3	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2			0
MO4A0008/2	<3	<3	<3	3	<2	<3	2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	5	2	0
MO4A0009/1	<3	<3	<3	<2	<2	<3	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2			0
MO4A0009/2	<3	<3	<3	<2	<2	<3	4	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	4	4	0
MO4A0010/1	<3	<3	<3	<2	<2	<3	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2			0
MO4A0010/2	<3	<3	<3	<2	<2	<3	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2			0
MO4A0011/1	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3			72.5
MO4A0012/1	<3	<3	<3	<3	<3	<3	5.72	<3	<3	<3	6.86	<3	<3	<3	12.59	12.59	12.6
MO4A0013/1	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3			78.5
MO4A0014/1	<3	<3	<3	<3	<3	<3	13.26	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	13.26	13.26	62.3
MO4A0015/1	<3	<3	<3	<3	<3	<3	78.43	<3	<3	12.48	<3	<3	<3	<3	90.91	78.43	43.9
MO4A0016/1	<3	<3	<3	<3	<3	<3	26.62	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	26.62	26.62	47.4

FASE 4 (2019) - SEDIMENTI

È stato condotto un ulteriore approfondimento sui sedimenti del torrente Poscola e del fiume Guà, scegliendo 7 siti in totale (5 di sedimenti del Poscola e 2 dei sedimenti del Guà), così distribuiti:

- 1 sito a monte dello scarico del sito industriale della MITENI, nei pressi del sito MO04A0011 di fase 3;
- 4 siti a valle dello scarico (coincidenti con quelli del campionamento di fase 3);
- 2 siti nell'alveo del fiume Guà, a monte e a valle della confluenza col torrente Poscola.

Questa nuova campagna di campionamento, effettuata a più profondità del sedimento in ogni sito, ha avuto l'obiettivo di chiarire le dinamiche verticali degli inquinanti, indagando la loro presenza e il loro movimento lungo il profilo dei sedimenti. La localizzazione dei siti di fase 4 è rappresentata in figura 7.

Campionamento

Il campionamento si è svolto in due giornate nell'ottobre del 2019.

In corrispondenza di ciascun sito si è proceduto, tramite mezzo escavatore, ad un campionamento puntuale del sedimento a più profondità, dove realizzabile per condizioni dell'alveo e granulometria dei sedimenti.

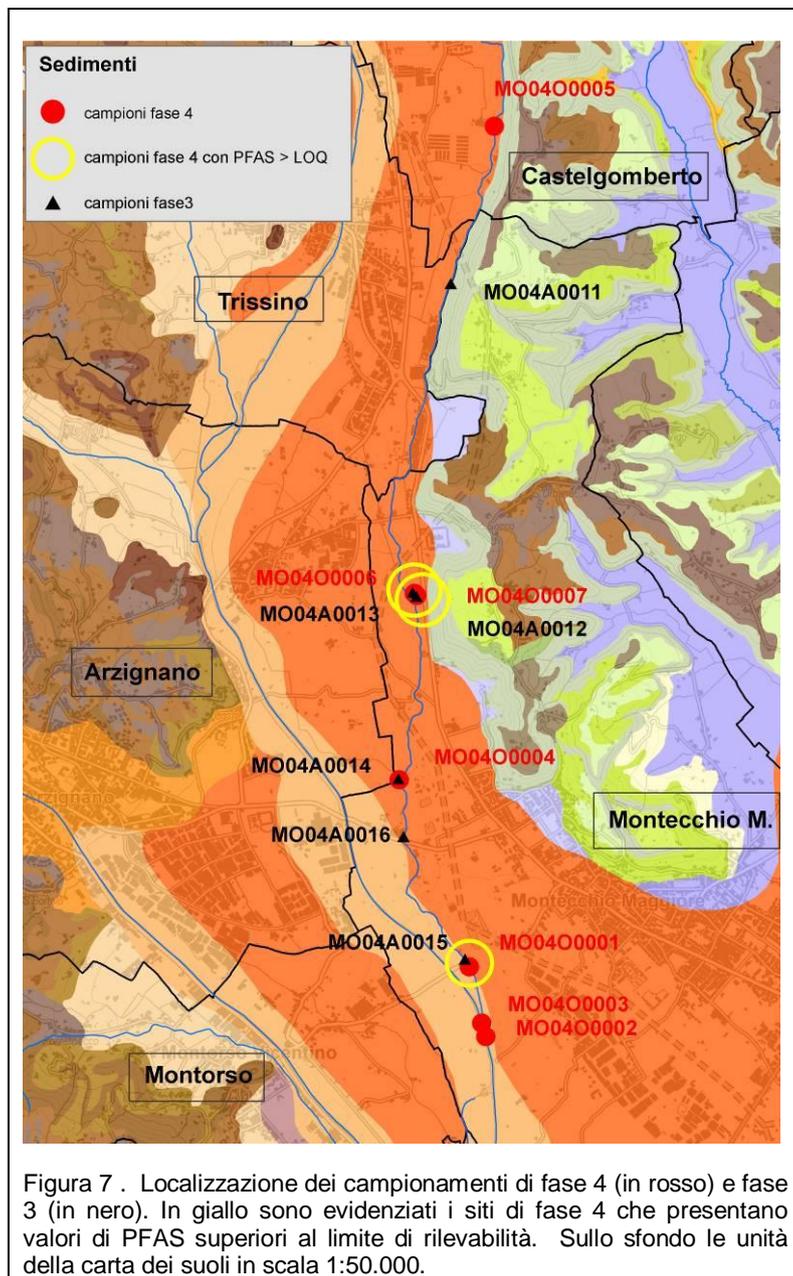


Figura 7. Localizzazione dei campionamenti di fase 4 (in rosso) e fase 3 (in nero). In giallo sono evidenziati i siti di fase 4 che presentano valori di PFAS superiori al limite di rilevabilità. Sullo sfondo le unità della carta dei suoli in scala 1:50.000.



Figura 8. Il sito MO04O0005 nel torrente Poscola durante lo scavo.

Nel sito MO04O0005 (a monte di Miteni) è stato possibile campionare solo alla profondità di 0-50cm a causa della presenza di acqua in alveo (fig. 8).

In fase 4 sono stati raccolti in totale 21 campioni di sedimento per le analisi di PFASs e 7 campioni raccolti in *vials* per le analisi di BTFs. Le profondità di campionamento nei diversi siti è riportata in tabella 7.

Tabella 7: Elenco dei siti campionati e delle relative profondità di campionamento.

Identificativo campione	Profondità di prelievo (cm)
MO0400001/1	50
MO0400001/2	100
MO0400001/3	200
MO0400002/1	50
MO0400002/2	100
MO0400002/3	200
MO0400003/1	50
MO0400003/2	100
MO0400003/3	200
MO0400004/1	50
MO0400004/2	100
MO0400004/3	200
MO0400005/1	50
MO0400006/1	50
MO0400006/2	100
MO0400006/3	200
MO0400006/4	60-70
MO0400006/5	300
MO0400007/1	50
MO0400007/2	100
MO0400007/3	200



Figura 9: Scavo dei sedimenti ghiaiosi in alveo dove, in assenza di acqua, è stato possibile campionare fino alla profondità di 200 cm.

Risultati fase 4

Le analisi sono state eseguite dal Servizio Laboratori ARPAV di Venezia per i PFASs e di Verona per i BTFs. In tabella 8 si riportano i risultati analitici dei congeneri PFASs e dei BTFs analizzati per i campioni di sedimento.

Da settembre 2019 la prova dei PFASs nei terreni/sedimenti è stata accreditata con un LOQ di 0.05 mg/kg ss (50 µg/kg ss), quindi superiore a quello utilizzato nelle campagne precedenti (che era 5 o 3 µg/kg ss). L'analisi "vede" al di sotto del limite di 50, ma non garantisce sui valori molto più bassi. Nei dati che seguono, i valori letti al di sotto del limite di rilevabilità sono stati comunque utilizzati per poter portare avanti un confronto con i risultati delle fasi precedenti. Inoltre, come per le fasi precedenti (tab. 6), i risultati in tabella esprimono, rispetto ai valori del rapporto di prova, la concentrazione sulla terra fine e anche in questo caso, come nei sedimenti di fase 3, data la rilevata presenza di frammenti grossolani nei sedimenti, il dato riferito alla terra fine ne risulta fortemente influenzato.

Tabella 8 . Tabella riassuntiva dei risultati analitici di PFASs [µg/kg s.s.] nei campioni di sedimento alle diverse profondità, di fase 4. **In rosso** i valori superiori al limite di rilevabilità analitica di 50 µg/kg ss (limite ufficiale dal 2019) **in blu** i valori superiori al limite di rilevabilità analitica utilizzato in fase 3 (5 µg/kg ss).

Identificativo campione	Profondità (cm)	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA Lineari	PFOA ramificati	PFNA	PFDA	PFOS Lineari	PFOS ramificati	PFUnDA	PFDoDA	BTFs- totali	frammenti grossolanti (%)
MO04O0001/1	50	<5	<5	<5	<5	<5	<5	58.70	<5	<5	<5	15.66	<5	<5	<5	<1000	48,9
MO04O0001/2	100	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5		29,5
MO04O0001/3	200	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<1000	29,5
MO04O0002/1	50	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5		56,3
MO04O0002/2	100	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5		67,3
MO04O0002/3	200	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5		69,6
MO04O0003/1	50	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5		29,1
MO04O0003/2	100	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5		58,9
MO04O0003/3	200	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5		41,9
MO04O0004/1	50	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<1000	47,5
MO04O0004/2	100	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5		9,5
MO04O0004/3	200	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<1000	68,4
MO04O0005/1	50	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5		51,8
MO04O0006/1	50	<5	<5	<5	<5	<5	<5	17.0	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<1000	64,7
MO04O0006/4	60-70	<5	<5	<5	6	<5	<5	88.18	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<1000	14,5
MO04O0006/2	100	<5	<5	<5	<5	<5	<5	46.17	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5		62,1
MO04O0006/3	200	<5	<5	<5	<5	<5	<5	45.81	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<1000	61,8
MO04O0006/5	300	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5		67,4
MO04O0007/1	50	<5	<5	<5	<5	<5	<5	171.02	16.62	<5	<5	16.62	<5	<5	<5		57,9
MO04O0007/2	100	<5	<5	<5	<5	<5	<5	71.77	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5		58,2
MO04O0007/3	200	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5		58,7

I risultati riportati in tabella 8, evidenziano che, come nelle fasi precedenti, nella maggior parte dei campioni le concentrazioni risultano inferiori al limite analitico. Nei pochi casi in cui questo limite viene superato, si conferma tra i congeneri analizzati, la presenza prevalente di PFOA (acido perfluoro ottanoico . isomero lineare) e si riscontra secondariamente la presenza di PFOA (acido perfluoro ottanoico . isomero ramificato) e PFOS (acido perfluoro ottansolfonico . isomero lineare), con valori superiori al limite di rilevabilità (5 µg/kg) in 7 di 21 campioni, localizzati in 3 siti (MO04A0001, MO04A0006, MO04A0007) di cui si descrive di seguito la dinamica.

- Punto **MO04O0001**, localizzato lungo il torrente Poscola poco a monte della confluenza Poscola-Guà (in corrispondenza del sito MO04A0015 di fase 3). Confermando la presenza in superficie riscontrata in fase 3 (78,4 µg/kg di PFOA lineare a 0-5cm di profondità), si registra in fase 4 un trend decrescente con la profondità di campionamento scendendo a valori di 58,7 µg/kg di PFOA e 15,7 µg/kg di PFOS a 50 cm e non registrando più alcuna presenza a profondità maggiore (200 cm).

- Punti **MO04O0006** e **MO04O0007** sono localizzati lungo il torrente Poscola, poco a valle della Miteni (in corrispondenza dei siti MO04A0012 e MO04A0013 di fase 3).

MO04O0006 che in fase 3 presentava 12,6 µg/kg di PFOA lineare in superficie (0-5cm di profondità), registra un trend crescente con la profondità di campionamento (17,0 µg/kg a 50cm; 88,2 µg/kg a 60-70cm) per poi decrescere (46,2 µg/kg a 100cm; 45,8 µg/kg a 200cm) e sparire a 300cm. Il valore più alto del profilo (a 60-70 cm) si rileva in uno strato organico, corrispondente ad una vecchia superficie successivamente sepolta da un evento alluvionale relativamente recente, testimoniato dal ritrovamento all'interno dello strato organico di un residuo antropico (lattina).

MO04O0007, situato a poche decine di metri a valle da MO04O0006, che in fase 3 non evidenziava in superficie valori superiori al limite di rilevabilità (a 0-5cm di profondità), registra nei campioni profondi i valori più alti e il maggior numero di cogeneri presenti, sempre con trend decrescente con la profondità:

- a 50 cm 171,0 µg/kg di PFOA lineare; 16,6 µg/kg di PFOA ramificato; 16,6 µg/kg di PFOS lineare;
- a 100 cm è presente solamente PFOA lineare (71,8 µg/kg);
- a 200 cm non si registra più alcun valore.

Si evidenzia inoltre che:

- in corrispondenza del punto **MO04O0004** che nel campione di fase 3 (MO04A0014) registrava presenza di PFOA in superficie (13,3 µg/kg a 0-5 cm), in fase 4 non si riscontra alcun valore superiore al limite di rilevabilità in nessuna delle diverse profondità di campionamento (50,100, 200cm).

- i due punti campionati nell'alveo del fiume Guà (**MO04O0002** e **MO04O0003**) non presentano alcun valore registrato né a monte né a valle della confluenza col Poscola.

- nel campione a monte della Miteni (**MO04O0005**) si conferma la assenza di contaminanti fino alla profondità di 50 cm. Come già evidenziato, non si è potuto campionare a profondità maggiori a causa di acqua in alveo (fig. 8).

- in corrispondenza del punto MO04A0016 di fase 3 che registrava presenza di PFOA (26,6 µg/kg a 0-5cm) non è stato possibile campionare in fase 4 per impossibilità di accesso con il mezzo escavatore.

CONCLUSIONI

Per quanto riguarda l'indagine sui **campioni di suolo**, la campagna analitica sopra descritta, condotta sui campioni provenienti da 10 siti campionati a due profondità ha evidenziato concentrazioni di PFAS nei suoli fino a valori di 12 µg/kg s.s. Il congenere rilevato con maggior frequenza è costituito dal PFOA, come nella prima fase di monitoraggio, seguito da PFBA e PFHxA (che invece non risultavano presenti nella prima fase). Gli altri composti della famiglia dei PFAS risultano sempre al di sotto del limite di rilevabilità strumentale.

I risultati hanno inoltre evidenziato dinamiche verticali dei composti presenti le cui relazioni con le caratteristiche chimico-fisiche dei suoli devono essere approfondite.

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.

L'indagine condotta invece sui **campioni di sedimenti** provenienti dai siti campionati lungo la riva del torrente Poscola ha evidenziato concentrazioni di PFAS variabili da valori inferiori ai limiti di rilevabilità fino a valori di 91 µg/kg s.s. Si tratta di valori 7 volte superiori a quelli massimi finora riscontrati nei terreni. Il congenere rilevato con maggior frequenza è sempre costituito dal PFOA, analogamente a quanto riscontrato nei terreni, con presenze sporadiche di PFOS e PFDeA (quest'ultimo mai riscontrato sopra i limiti di rilevabilità nei terreni). Gli altri composti della famiglia di PFAS risultano sempre al di sotto del limite di rilevabilità strumentale.

I risultati sembrano evidenziare un trend crescente via via che ci si allontana dagli scarichi della MITENI anche se il basso numero di campioni raccolti e la conoscenza non dettagliata delle

dinamiche deposizionali del torrente, dove non sono da escludere fenomeni di erosione del fondo o di rideposizione di materiale trasportato da monte di difficile quantificazione, non permettono di validare tale ipotesi. Va inoltre sottolineato che i sedimenti superficiali interessati dal campionamento pur essendo a diretto contatto con le acque contaminate, presentano una permeabilità molto alta, cosa che favorisce il veloce allontanamento degli inquinanti.

Per quanto riguarda le dinamiche verticali indagate in fase 4 con il campionamento a più profondità del sedimento, nei pochi casi in cui si rileva presenza di contaminanti, si nota un andamento sempre decrescente con la profondità, ad eccezione del sito MO04O0006 dove il valore più elevato si riscontra alla profondità di 60-70 cm, in corrispondenza di uno strato ricco di sostanza organica a cui i contaminanti si legano, favorendone un relativo accumulo. Da questo strato i contaminanti presenti probabilmente vengono rilasciati negli orizzonti sottostanti, facendo registrare la maggior profondità di presenza (45.81 µg/kg s.s a 200 cm) tra i siti analizzati. In tutti gli altri siti infatti, a 200 cm non si registra alcuna presenza di PFAS.

La presenza di BTFs, analizzata solo in fase 4 e solo per alcuni campioni, non supera il limite di rilevabilità analitica in nessuno dei campioni analizzati.

BIBLIOGRAFIA

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

ARPAV (2016) - Inquinamento da sostanze perfluoroalchiliche (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 per' uoroalkyl 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., Koremblit, G., Barcelo, D. (2012) - Fate of a broad spectrum of per' uorinated 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) - Per' uorinated 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 per' uorinated compounds in environmental samples collected from the west coast of Korea. *Chemosphere* 90 (2), 387 e 394.

Plassmann, M.M., Berger, U. (2013) - Per' uoroalkyl 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 per' uorochemicals 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 per' uorinated 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) - Per' uoroalkyl 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 per' uoroctane sulfonate and other per' uorochemicals 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) - Per' uorinated 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) - Per' uorinated compounds in soils from Liaodong Bay with concentrated ' uorine industry parks in China. *Chemosphere* 91 (6), 751 e 757.

Xiao, F., Simcik, M. F., Halbach, T. R., Gulliver, J. S. (2014) - Per' uoroctane sulfonate (PFOS) and per' uoroctanoate (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.

Servizio Centro Veneto Suoli e Bonifiche
Via Santa Barbara, 5/a
31100 Treviso
Italy
Tel. +39 04422 558 620
Fax +39 0422 558 543
E-mail: ssu@arpa.veneto.it



ARPAV

Agenzia Regionale per la Prevenzione e
Protezione Ambientale del Veneto
Direzione Generale
Via Ospedale Civile, 24
35121 Padova
Italy
Tel. +39 049 8239 301
Fax +39 049 660966
e-mail: urp@arpa.veneto.it
e-mail certificata: protocollo@pec.arpav.it
www.arpa.veneto.it