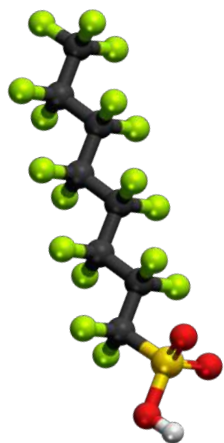


## RIFLESSIONI SULLO STATO DI ATTUAZIONE DELLA RIFORMA DELLE ARPA NELL'AMBITO DEL SNPA

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



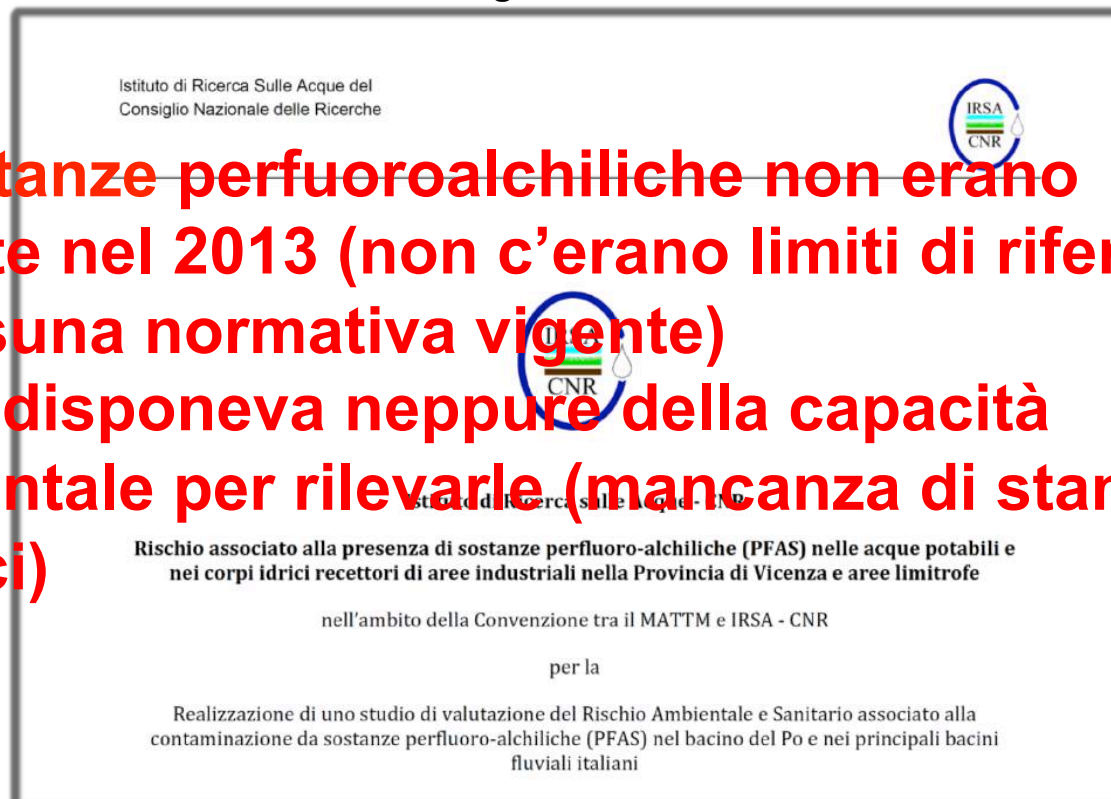
Cagliari, Fondazione di Sardegna  
27, 28, 29 settembre 2017

## 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».

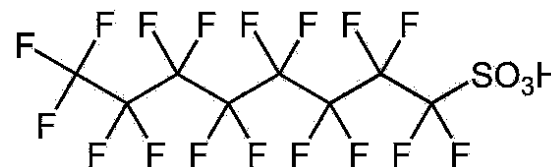
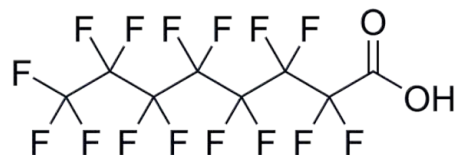
**4/6/13** lo studio viene trasmesso ad ARPAV e Regione Veneto

- **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)**

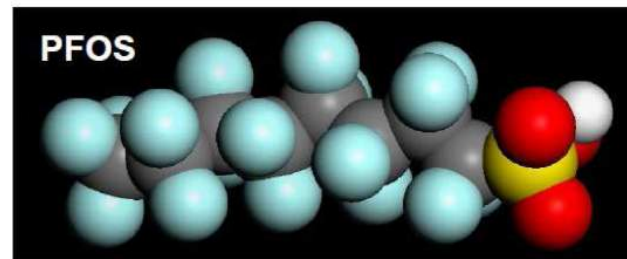
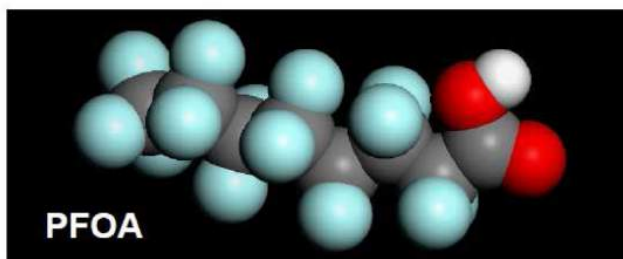


# PFAS = PerFluoroAlkylated Substances

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-butanoico	$C_4HF_7O_2$
PFPeA	acido perfluoro-pentanoico	$C_5HF_9O_2$
PFHxA	acido perfluoro-n-esanoico	$C_6HF_{11}O_2$
PFHpA	acido perfluoro-n-eptanoico	$C_7HF_{13}O_2$
PFOA	acido perfluoro-ottanoico o "C8"	$C_8HF_{15}O_2$
PFNA	acido perfluoro-n-nonanoico	$C_9HF_{17}O_2$
PFDeA	acido perfluoro-n-decanoico	$C_{10}HF_{19}O_2$
PFUnDA	acido perfluoro-n-undecanoico	$C_{11}HF_{21}O_2$
PFDoDA	acido perfluoro-dodecanoico	$C_{12}HF_{23}O_2$
PFBS	acido perfluoro-butansolfonico	$C_4HF_9O_3S$
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 ( <a href="http://www.dsa.minambiente.it/SITODESC/Show.aspx?Id=403">http://www.dsa.minambiente.it/SITODESC/Show.aspx?Id=403</a> )	
Direttiva 67/548/CE	Regolamento 1272/2008 CLP (Reg. 944/2013)	
 IRRITANTE		
<b>Irritante - R41</b> Provoca gravi lesioni oculari	<b>Carc. 2 - H351</b> Sospettato di causare il cancro <b>Repr.1B - H360D</b> Può nuocere alla fertilità o al feto <b>Lact. - H362</b> Può essere nocivo per i lattanti allattati al seno <b>Acute Tox. 4 - H332</b> Nocivo se inalato <b>Acute Tox. 4 - H302</b> Nocivo se ingerito <b>Aquatic Chronic 2 - H411</b> Tossico per gli organismi acquatici con effetti di lunga durata	
	Regolamento 1907/2006	
	<b>vPvB - vPvB</b> (very persistent and very bioaccumulative - molto persistente molto bioaccumulabile) <b>CMR</b> - (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)

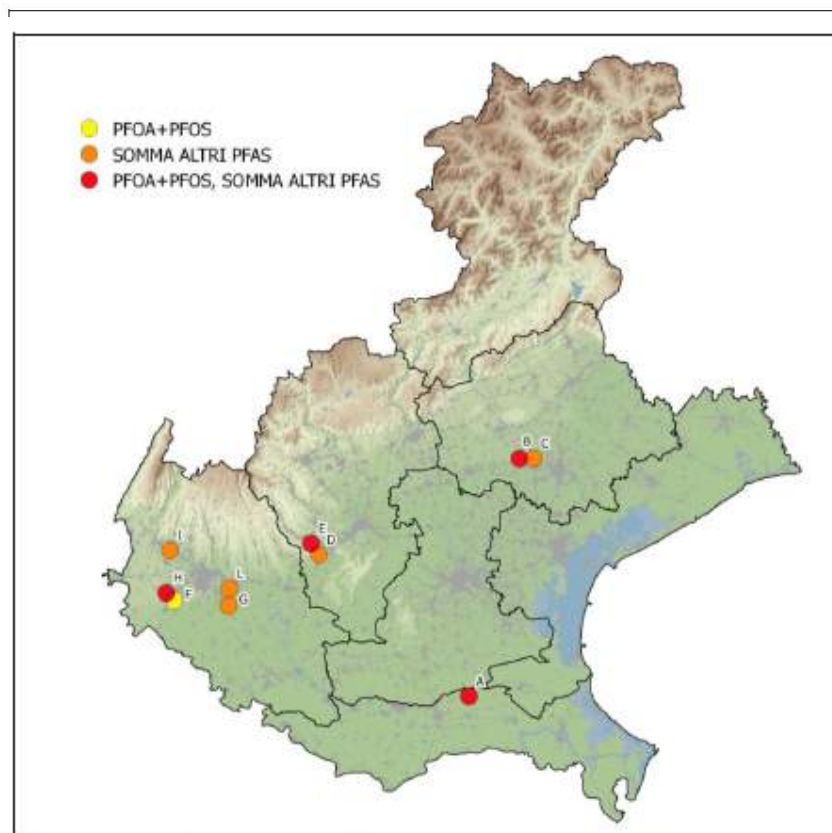
- cartiere: carte idrorepellenti e/o antimacchia
- tessile: trattamenti idrorepellenti e/o antimacchia
- conciario: trattamenti antimacchia
- galvanico: additivi per bagni
- miscellanea: schiume anti-incendio



# Fonti di pressione ambientale

Percolati di discarica  
Scarichi concieri  
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><b>sostanza</b></i>	<i><b>matrice</b></i>	<i><b>valori</b></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 sanitarie

# 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
		acque superficiali interne (fiumi e laghi)	altre acque di superficie	acque superficiali interne (fiumi e laghi)	altre acque di superficie	biota (pesci)
		ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	µg/kg
<b>PFOS</b>	1/A	0.65	0.13	36000	7200	9,1
<b>PFBA</b>	1/B	7000	1400	-	-	-
<b>PFPeA</b>	1/B	3000	600	-	-	-
<b>PFHxA</b>	1/B	1000	200	-	-	-
<b>PFBS</b>	1/B	3000	600	-	-	-
<b>PFOA</b>	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	<i>acque sotterranee</i>	
	<i>valori soglia ng/L</i>	<i>valori soglia interazione acque superficiali</i>
<b>PFOS</b>	30	0.65
<b>PFBA</b>	-	
<b>PFPeA</b>	3000	
<b>PFHxA</b>	1000	
<b>PFBS</b>	3000	
<b>PFOA</b>	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 KM<sup>2</sup>** tra le province di VICENZA, VERONA e PADOVA  
**+40** Comuni interessati all'inquinamento\*

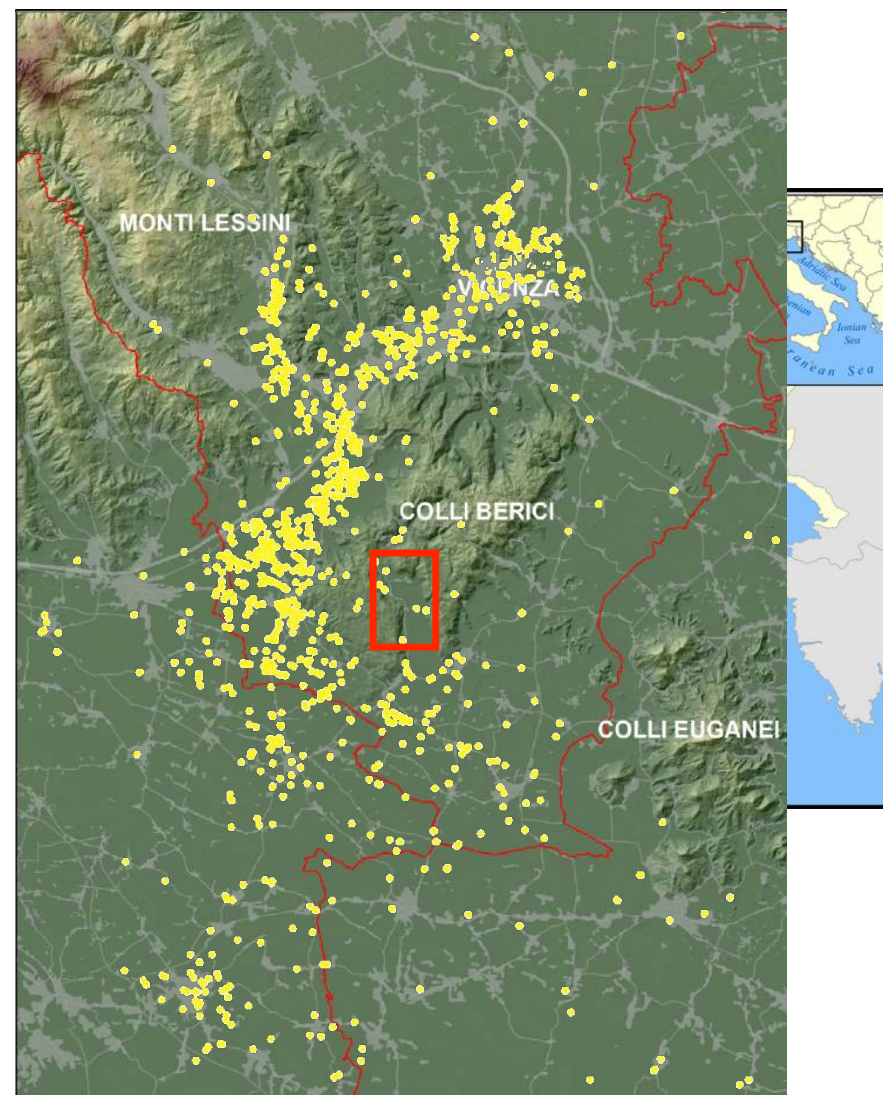
SONO STATI ANALIZZATI:

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





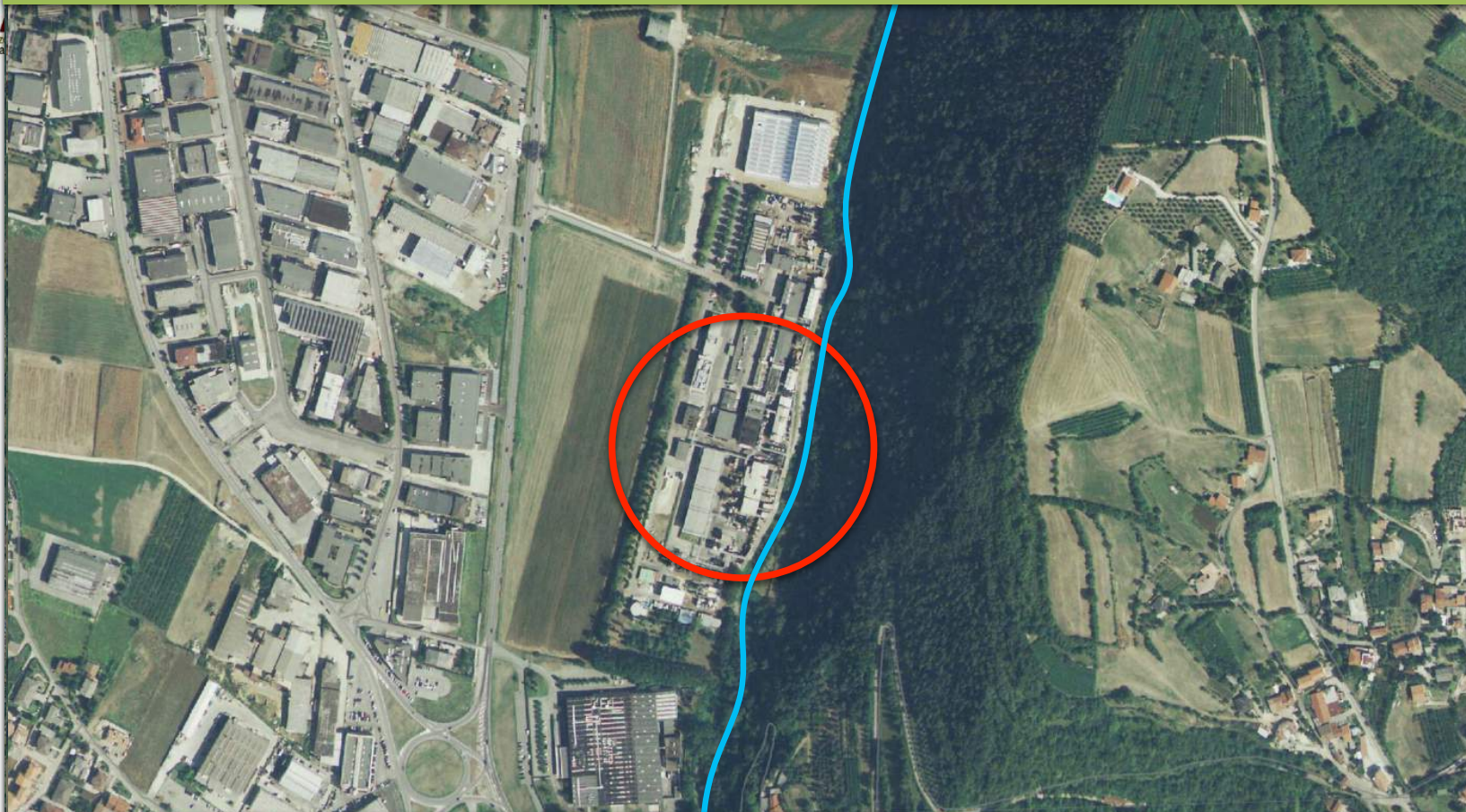
## INDIVIDUAZIONE DELLA SORGENTE



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.

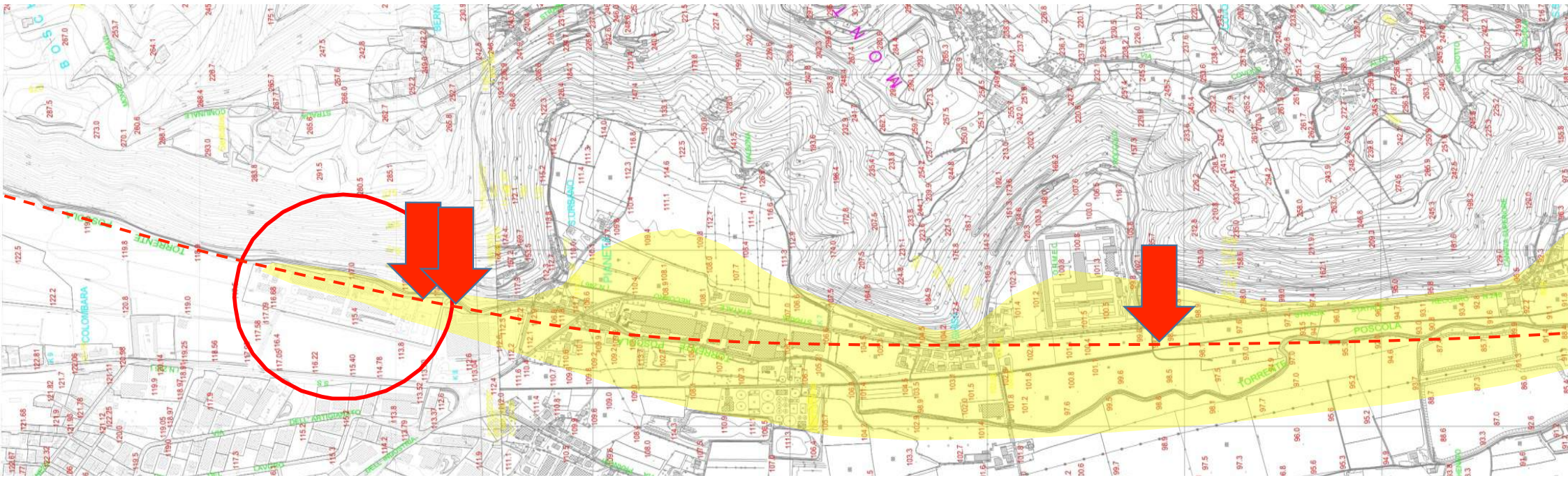
Dopo circa 3 mesi di indagine ARPAV (settembre 2013) accerta la sorgente dell'inquinamento in un'area di pertinenza di un insediamento industriale e fornisce una prima parziale delimitazione del vasto plume inquinate che caratterizza il fenomeno.

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

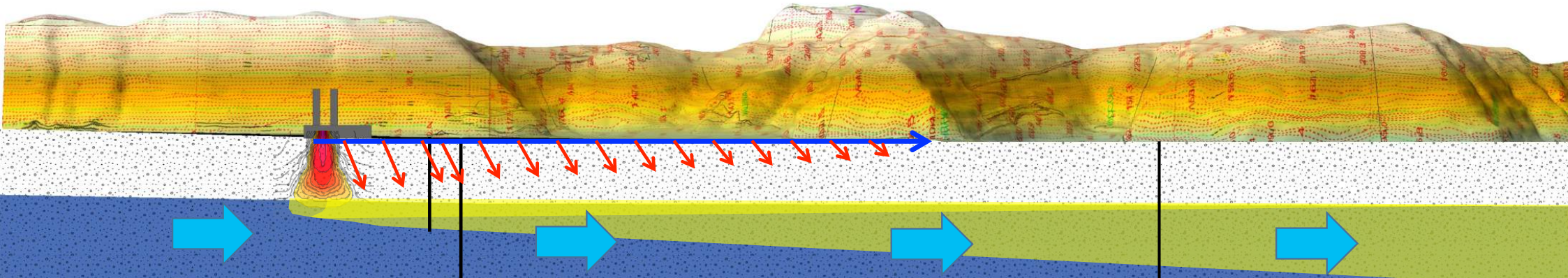


Dall'area sorgente i PFAS si sono diffusi nell'ambiente attraverso gli **scarichi** industriali in fognatura, il Poscola (il **corso d'acqua** che defluisce accanto allo stabilimento) e il **sottosuolo (falda)**.

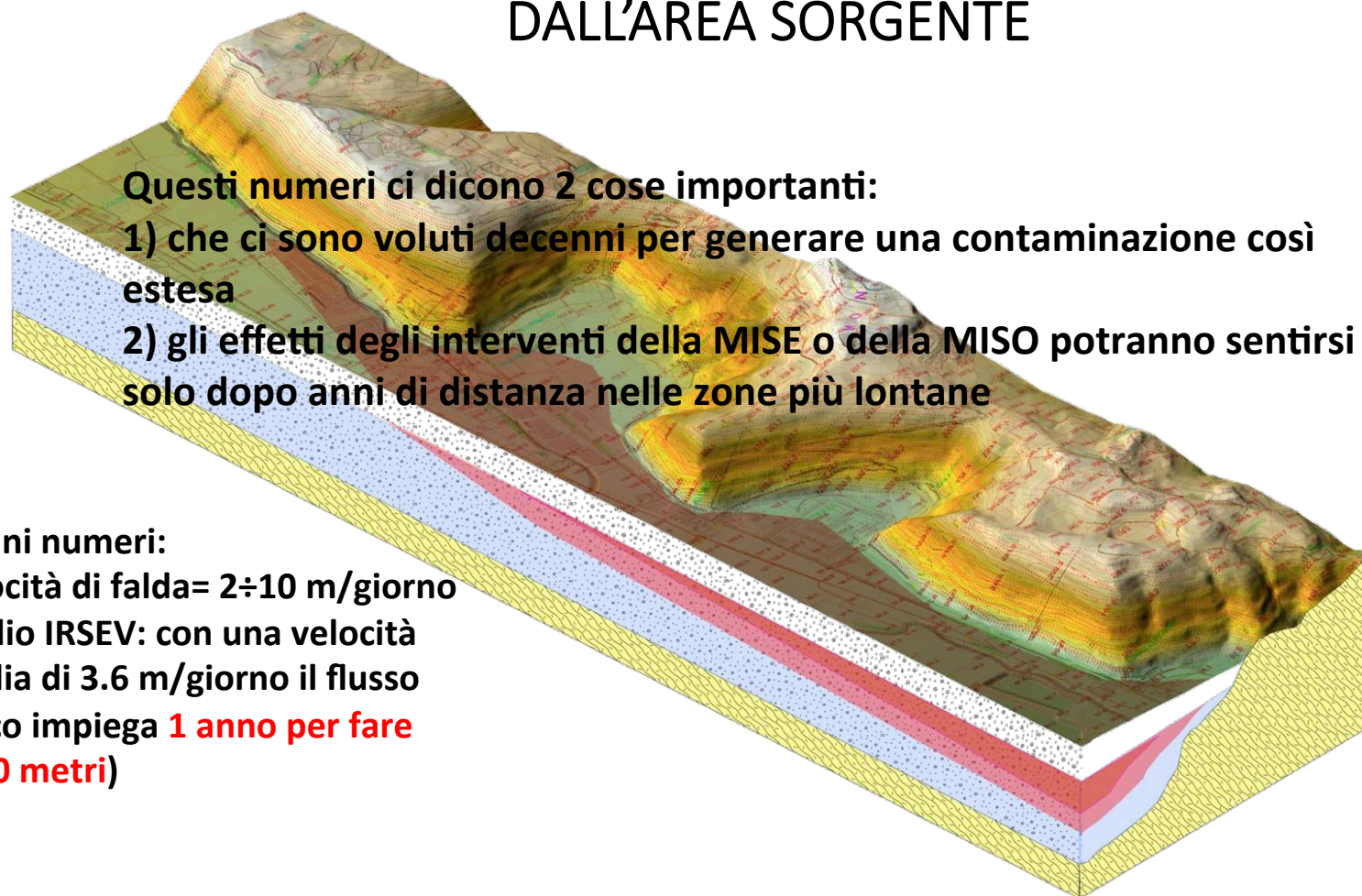
# MODELLO CONCETTUALE DI PROPAGAZIONE



dispersione idrodinamica



## MODELLO TRIDIMENSIONALE DELLA PROPAGAZIONE DALL'AREA SORGENTE



Questi numeri ci dicono 2 cose importanti:

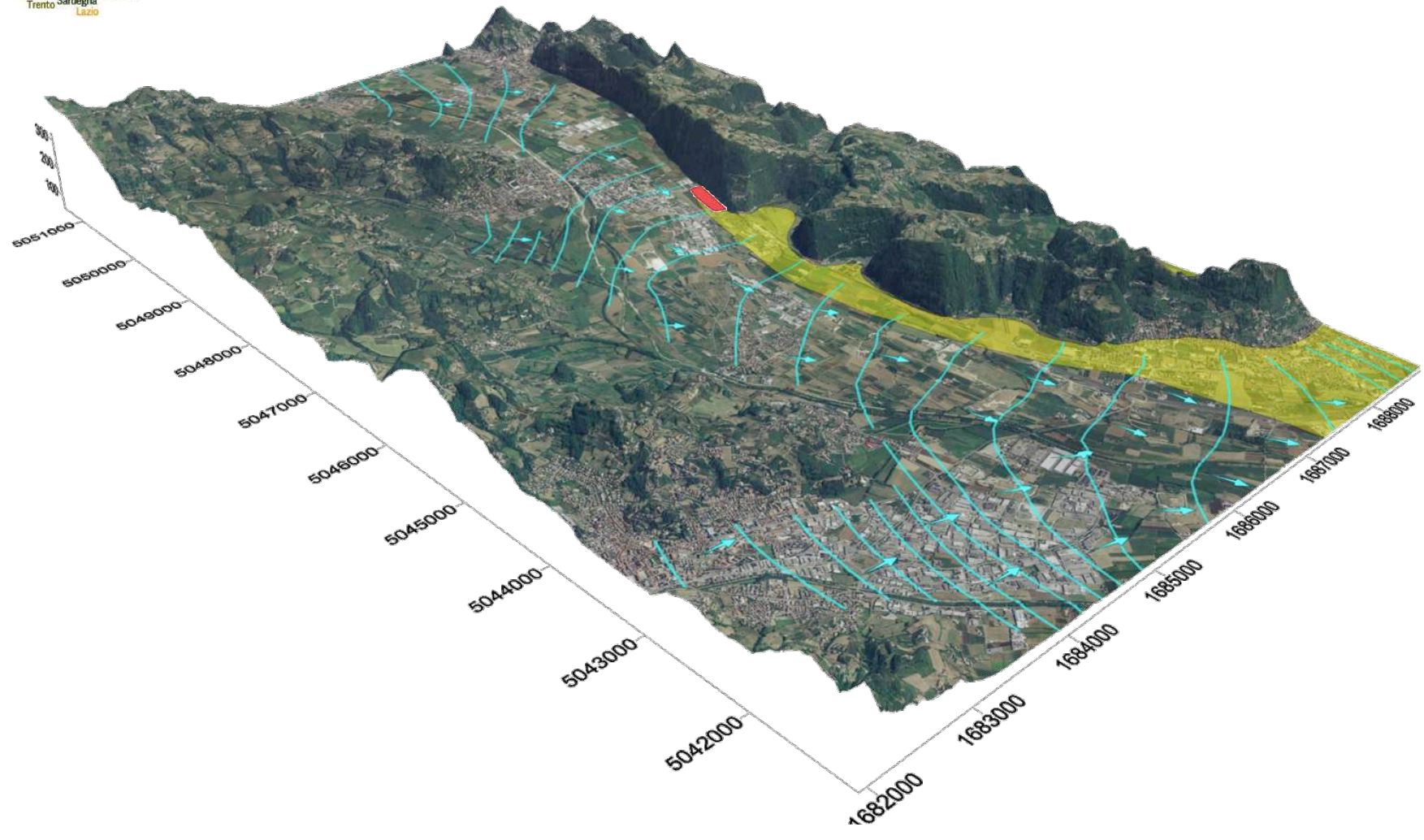
- 1) che ci sono voluti decenni per generare una contaminazione così estesa
- 2) gli effetti degli interventi della MISE o della MISO potranno sentirsi solo dopo anni di distanza nelle zone più lontane

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



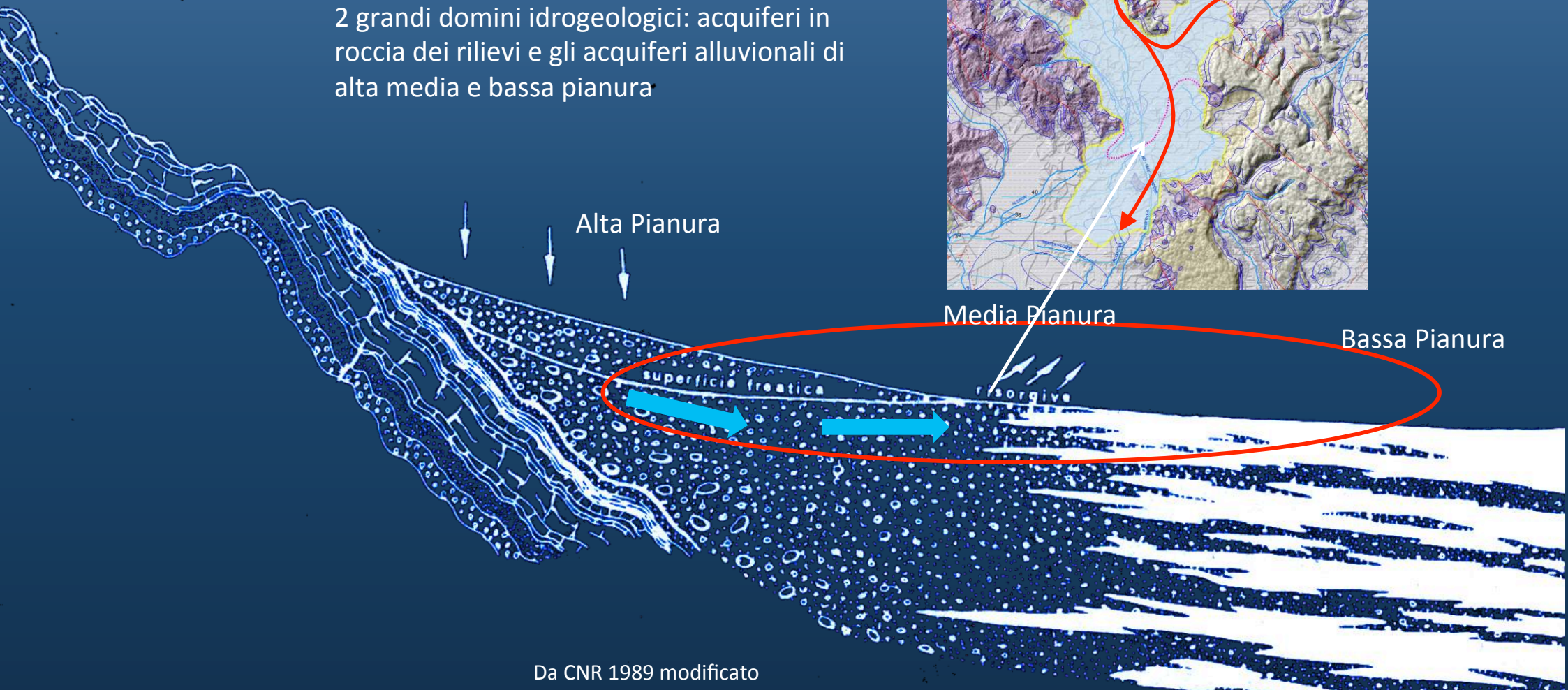
## LA STRAORDINARIA DIFFUSIONE NELL'AMBIENTE

***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



## 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 <sup>-3</sup>
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 grandezza 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 considerazioni sui PFAS:

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



*.... il tempo*

*Sostanze non cercate nei controlli*

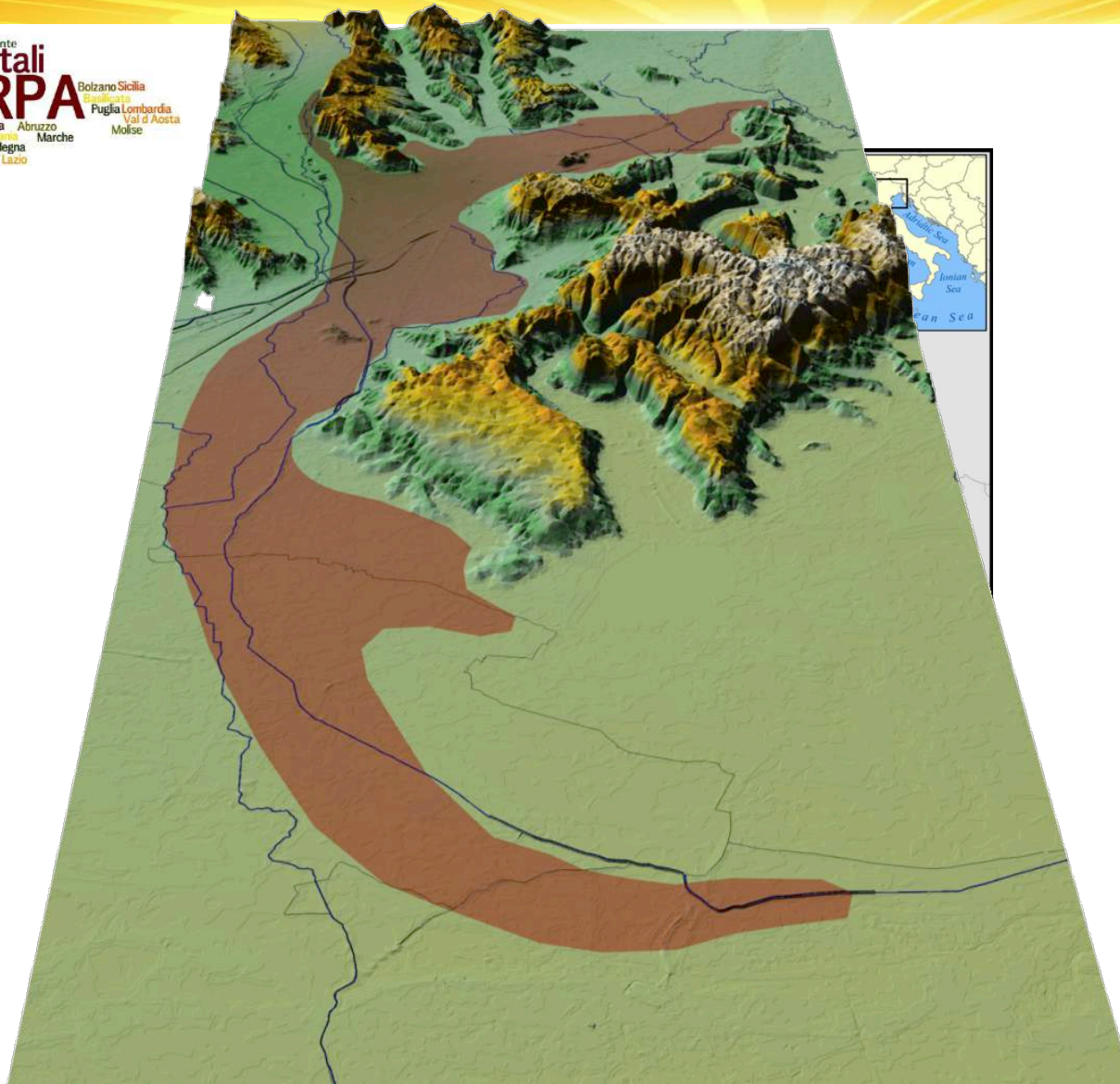
*Sostanze incolori, insapori e inodori*

*Le concentrazioni presenti non presentano una immediata tossicità*

*...se poi ricordiamo:*

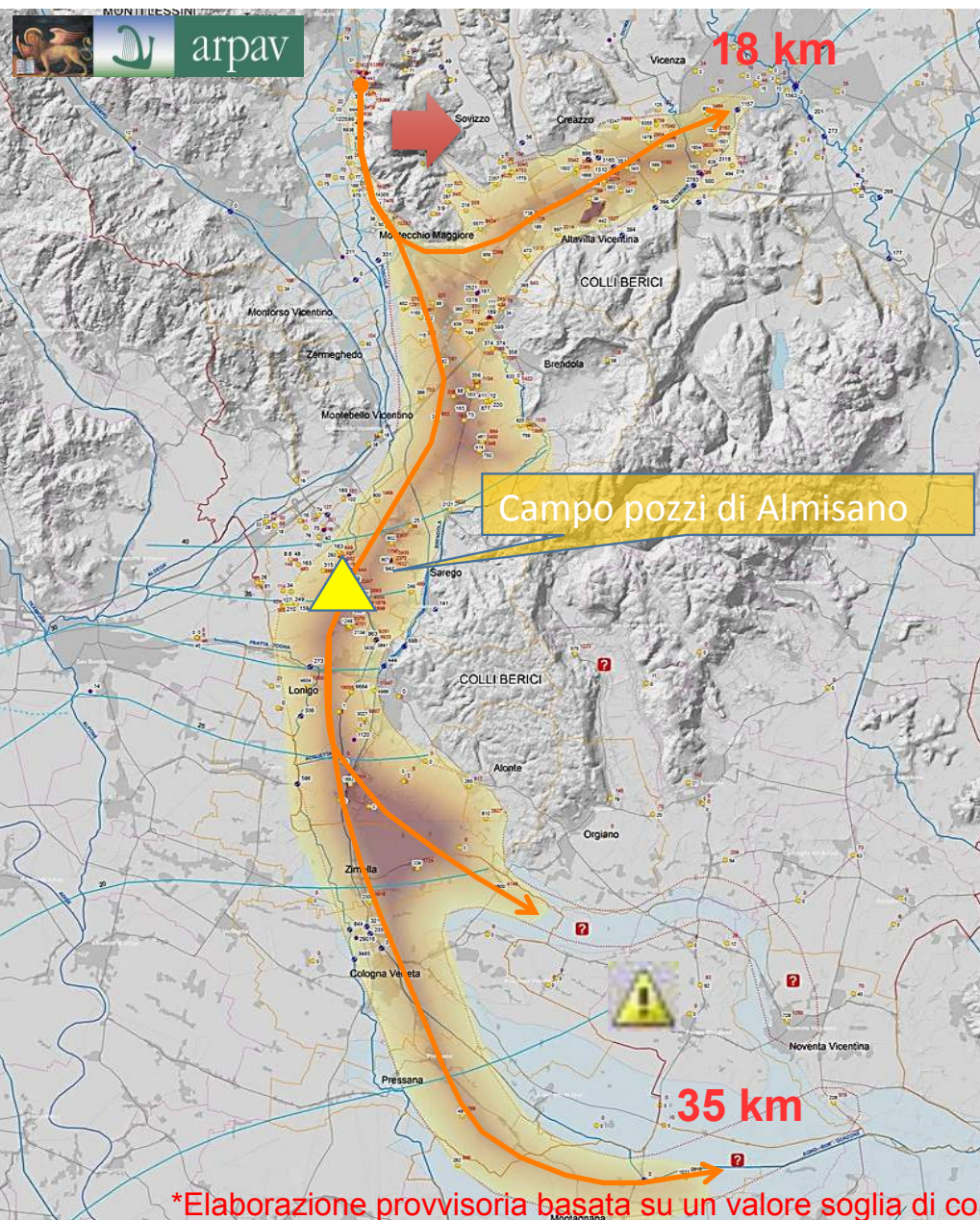
- *Alta mobilità in acqua*
- *Persistenti*
- *Bioaccumulabili*

***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 provincie di Padova e Verona e una parte considerevole della rete idrografica (Poscola; Agno-Guà-Frassine; Togna-Fratta-Gorzone; Retrone; Bacchiglione; ecc...) conferendo al fenomeno una valenza internazionale.



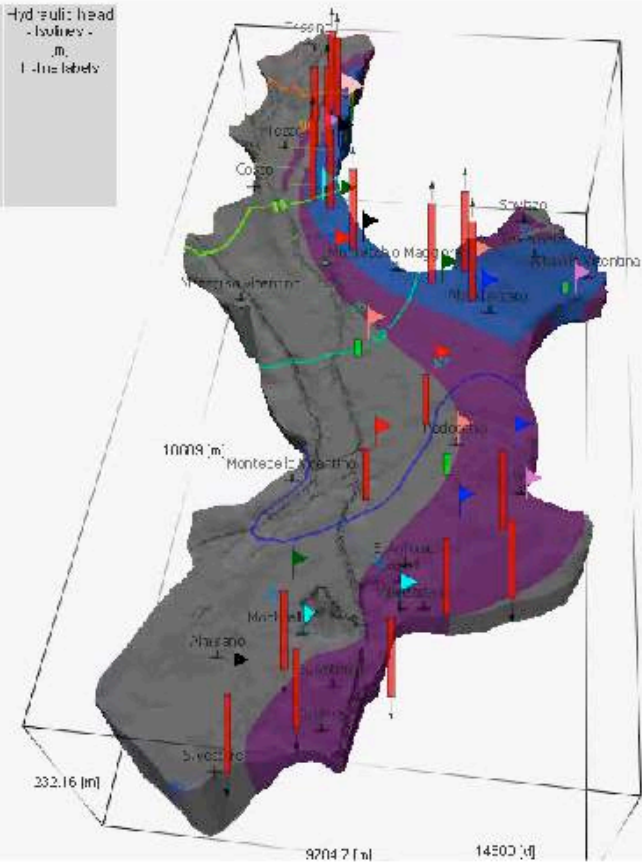
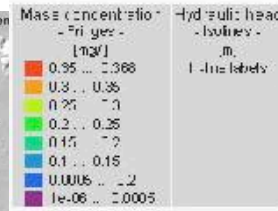
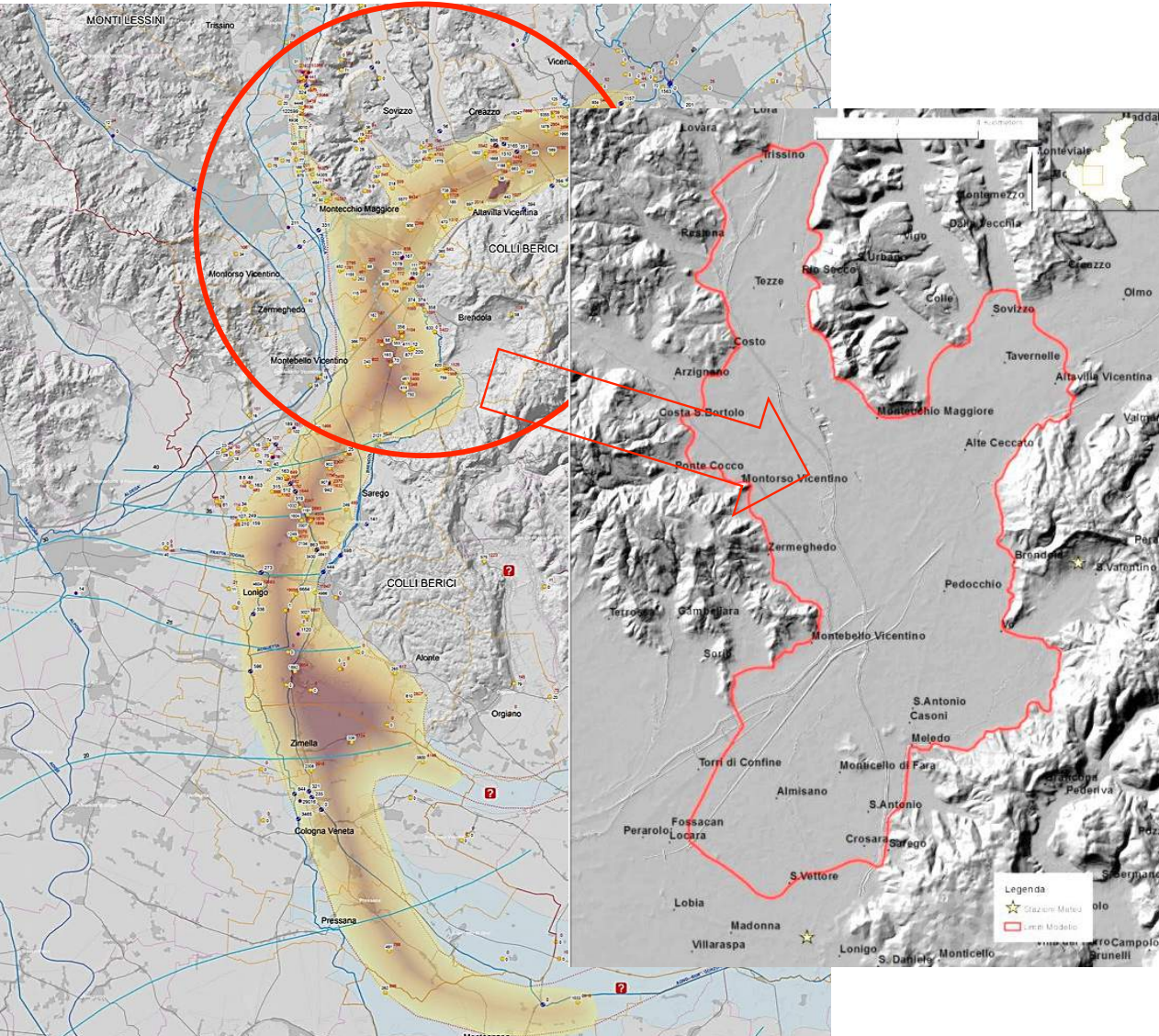
## ESTENSIONE DELL'INQUINAMENTO

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 tracciante** 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**

# Applicazione della modellistica numerica





**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**

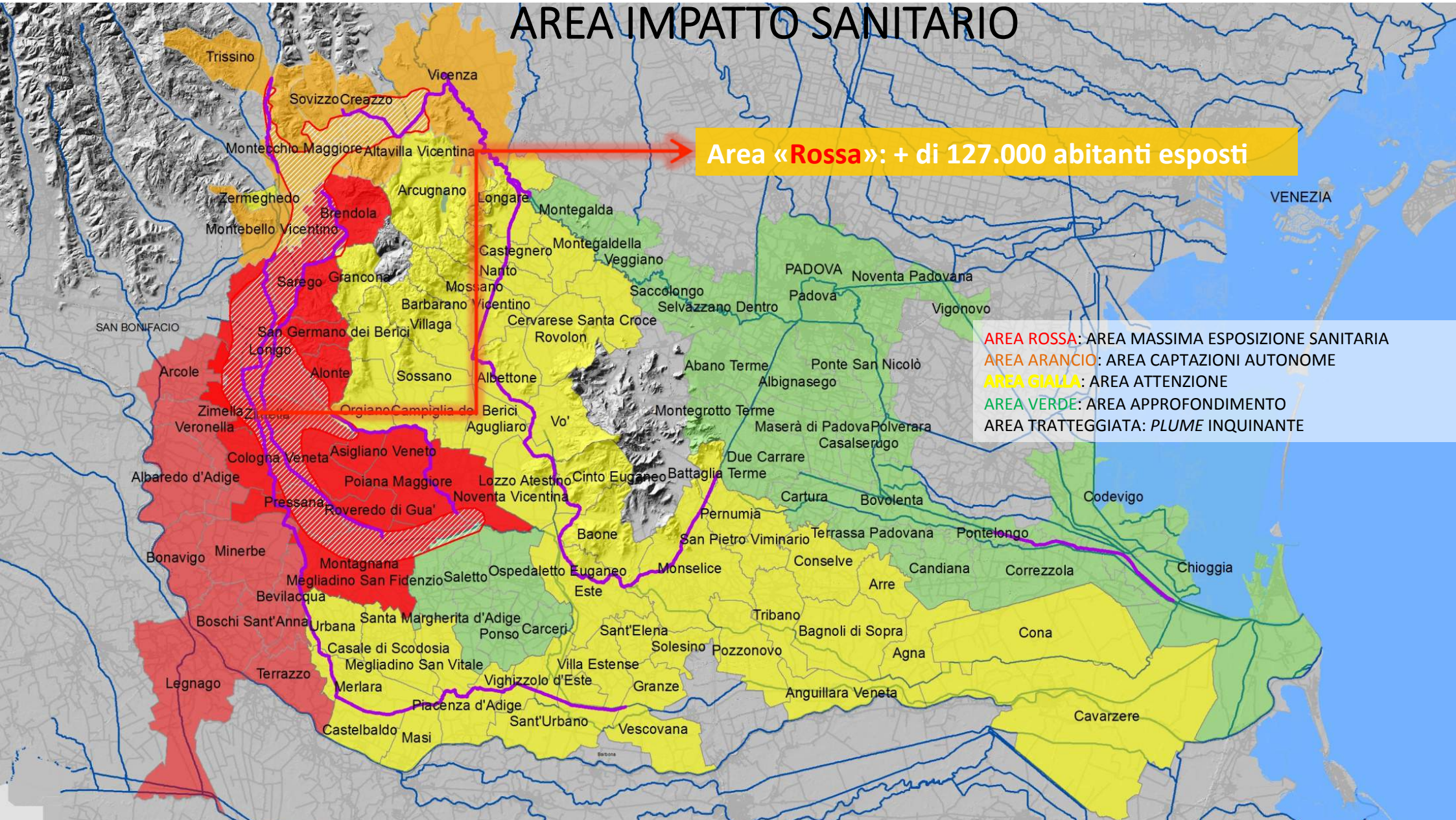
**Perfluorinated compounds Holistic Environmental Interinstitutional eXperience**



# 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 altre 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 al 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.

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

## 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.MATIC**

Visita guidata

Google Earth  
Monselice



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