

Contaminanti emergenti: monitoraggio sperimentale di PFAS nelle matrici aria e acqua

Ilaria Marchisio¹, Tiziana Schilirò², Simona Possamai³, Nicola Santamaria⁴

¹ Tecnico della prevenzione nell'Ambiente e nei Luoghi di Lavoro

² Dipartimento di Scienze della Sanità Pubblica e Pediatriche, Università degli Studi di Torino

³ Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale (ARPA) Piemonte – Laboratorio Chimico Dipartimento Nord Ovest

⁴ Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale (ARPA) Piemonte – Laboratorio Chimico Dipartimento Nord Ovest

ilaria.marchisio@gmail.com

. Riassunto

Le sostanze per- e polifluoroalchiliche (PFAS) sono una classe di circa 4700 sostanze chimiche sintetiche ampiamente utilizzate fin dagli anni '40 e riscontrabili nell'ambiente. Vengono classificate come contaminanti emergenti e possiedono un'elevata mobilità e persistenza nell'ambiente.

Il presente studio si è inserito all'interno di un progetto di monitoraggio dell'Arpa Piemonte per la valutazione dell'impatto sull'ambiente di un polo chimico che ad Alessandria produce, tra le varie sostanze, anche PFAS.

In particolare ci si è concentrati sulla rilevazione di PFAS nelle matrici aria e acqua.

Per far questo sono stati effettuati dei campionamenti di acqua a monte e a valle del polo chimico e i risultati sono stati confrontati con la normativa di riferimento.

Per la matrice aria invece, dal momento che non esiste ancora a livello mondiale un metodo di campionamento ufficiale, è stata sviluppata una sperimentazione su due diversi metodi di campionamento. Il primo è un metodo di campionamento passivo che prevede l'utilizzo di deposimetri per la raccolta delle deposizioni atmosferiche. Il secondo invece è un metodo di campionamento attivo che utilizza campionatori ad alto volume muniti di filtri in fibra di quarzo. Entrambe le sperimentazioni hanno restituito dati di inquinamento interessanti e si sono dimostrati essere dei metodi di campionamento sufficientemente affidabili e ripetibili, con cui poter continuare a raccogliere dati con ulteriori campagne di monitoraggio.

In entrambe le matrici ambientali è stata riscontrata la presenza di molecole non ancora normate.

.Summary

Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) are a class of about 4,700 synthetic chemicals widely used since the 1940s and found in the environment.

They are classified as emerging contaminants, which means substances not yet regulated, and have a high mobility and persistence in the environment.

This study is part of a monitoring project of the Piedmont ARPA for the evaluation of the impact on the environment of a chemical pole in Alessandria that produces, among other substances, also PFAS.

In particular, we focused on the detection of PFAS in the air and water matrices.

To do this, water samples were carried out upstream and downstream of the chemical pole and the results were compared with the reference legislation.

For the air matrix, on the other hand, since an official sampling method does not yet exist worldwide, an experiment has been developed on two different sampling methods. The first is a passive sampling method that involves the use of depositors for the collection of atmospheric depositions.

The second is an active sampling method that uses high volume samplers equipped with quartz fiber filters.

Both experiments returned interesting pollution data and proved to be sufficiently reliable and repeatable sampling methods, with which to continue to collect data with further monitoring campaigns.

In both environmental matrices the presence of molecules not yet regulated was found.

.Introduzione

PFAS è l'acronimo inglese di PerFluorinated Alkylated Substances ovvero una famiglia di migliaia di sostanze per- e polifluoroalchiliche che contengono almeno un atomo di carbonio completamente fluorurato.

I PFAS vengono classificati come contaminanti emergenti, ovvero sostanze non ancora regolamentate, ma che potrebbero diventarlo in base a studi e indagini circa la loro presenza, persistenza, l'(eco)tossicità e gli effetti sulla salute umana. ⁽¹⁾

Le molecole più utilizzate sono l'acido perfluorooctanoico (PFOA) e l'acido perfluorooctansolfonico (PFOS), che sono considerati i contaminanti più rappresentativi tra i PFAS, in quanto prodotti di degradazione finale della maggior parte dei composti fluorurati. La presenza di numerosi legami carbonio-fluoro conferisce a queste sostanze simultanea idro e oleofobia, stabilità termica e tensioattività. ⁽²⁾

Sono stati inoltre notati bassi punti di ebollizione e una debole tensione superficiale che rende i PFAS estremamente resistenti al calore e a valori di pH estremi rendendoli di conseguenza altamente resistenti ai processi di degradazione e metabolizzazione. ⁽³⁾ Per questo motivo nel 2001 sono stati inseriti all'interno della lista di POPs (Persistent Organic Pollutants) della Convenzione di Stoccolma. ⁽⁴⁾

I PFAS vengono utilizzati nella produzione della plastica e gomma, nell'industria elettronica, ma anche in prodotti come i sacchetti per alimenti oleosi, nei tessuti antimacchia, nelle schiume antincendio, nei cosmetici, nel rivestimento delle pentole antiaderenti (teflon), nei detersivi e in ambito medico nel sangue artificiale e nei prodotti per l'anestesia. ⁽⁵⁾

Le principali vie di esposizione umana sono l'ingestione, l'inalazione e l'assorbimento cutaneo che possono avvenire in maniera diretta o indiretta. L'esposizione diretta si verifica utilizzando prodotti contenenti PFAS come cosmetici o abbigliamento, ingerendo alimenti prodotti con acqua contaminata o confezionati in imballaggi contaminati. L'esposizione indiretta invece avviene tramite l'assunzione di precursori, quali ad esempio i fluorotelomeri (FTOH), che vengono biotrasformati in PFAS all'interno del nostro organismo.⁽⁶⁾

L'emivita di queste sostanze è in media di 5,4 anni per il PFOS e di 3,8 anni per il PFOA, con differenze di genere: nei maschi i tempi di dimezzamento sono più lunghi che nelle femmine.⁽⁷⁾

Il primo caso di contaminazione di acqua potabile è stato segnalato nel 1999 negli Stati Uniti, in acquedotti pubblici e privati situati nelle vicinanze di un impianto chimico a Washington.⁽⁸⁾

Dal 2005 al 2013 circa 69000 persone residenti in prossimità dello stabilimento DuPont di Washington sono state sottoposte ad uno studio per indentificare gli effetti sulla salute dovuti all'esposizione a PFOA. Alla fine del progetto sono state evidenziate correlazioni tra esposizione a PFOA e colesterolo alto, colite ulcerosa, problemi alla tiroide, cancro del testicolo, tumore al rene e ipertensione indotta durante la gravidanza.⁽⁹⁾

L'agenzia internazionale per la ricerca sul cancro (IARC) ha inoltre classificato il PFOA nel gruppo 2B, ovvero come possibile cancerogeno per l'uomo.

Altre ricerche evidenziano un'associazione tra esposizione ad alti livelli di PFAS e una risposta immunitaria soppressa.⁽¹⁰⁾

Sono stati riportati anche studi in cui l'aumento di PFAS nel siero dei bambini era associato ad una riduzione delle concentrazioni di anticorpi prodotti dopo la somministrazione del vaccino per tetano e difterite.⁽¹¹⁾ Associazioni simili sono state riscontrate con i vaccini per la rosolia e la parotite e per alcuni vaccini antinfluenzali in soggetti adulti.⁽¹²⁾

L'EFSA (European Food Safety Authority) ha recentemente stabilito una nuova soglia di sicurezza per le principali sostanze perfluoroalchiliche (PFOA, PFOS, PFNA, PFHxS), espressa come dose settimanale tollerabile di gruppo, di 4,4 nanogrammi per chilogrammo di peso corporeo alla settimana.⁽¹³⁾

Si stima che quasi tutte le persone nel mondo abbiano PFAS nei loro corpi e alcuni monitoraggi hanno dimostrato che circa il 3% della popolazione è attualmente esposta a livelli al di sopra dei valori limite proposti.⁽¹⁴⁾

Il crescente interesse per queste sostanze si può evincere anche dal fatto che, dal 12 gennaio 2021, è entrata in vigore la nuova Direttiva UE 2020/2184 per le acque potabili che contiene per la prima volta anche standard qualitativi che riguardano i PFAS. Le acque superficiali vengono invece normate in Italia dal D.lgs. 172/2015.

Per quanto riguarda la matrice aria invece ad oggi non esistono valori di riferimento a livello nazionale o europeo.

L'obiettivo dello studio è stato quello di indagare l'eventuale presenza di PFAS nelle matrici aria ed acqua presenti in un territorio a ridosso di un importante polo chimico che li produce ed utilizza. In particolare l'indagine è stata svolta su un'area di Spinetta Marengo compresa tra la zona di massima ricaduta delle emissioni e l'area di falda a monte e a valle del polo chimico.

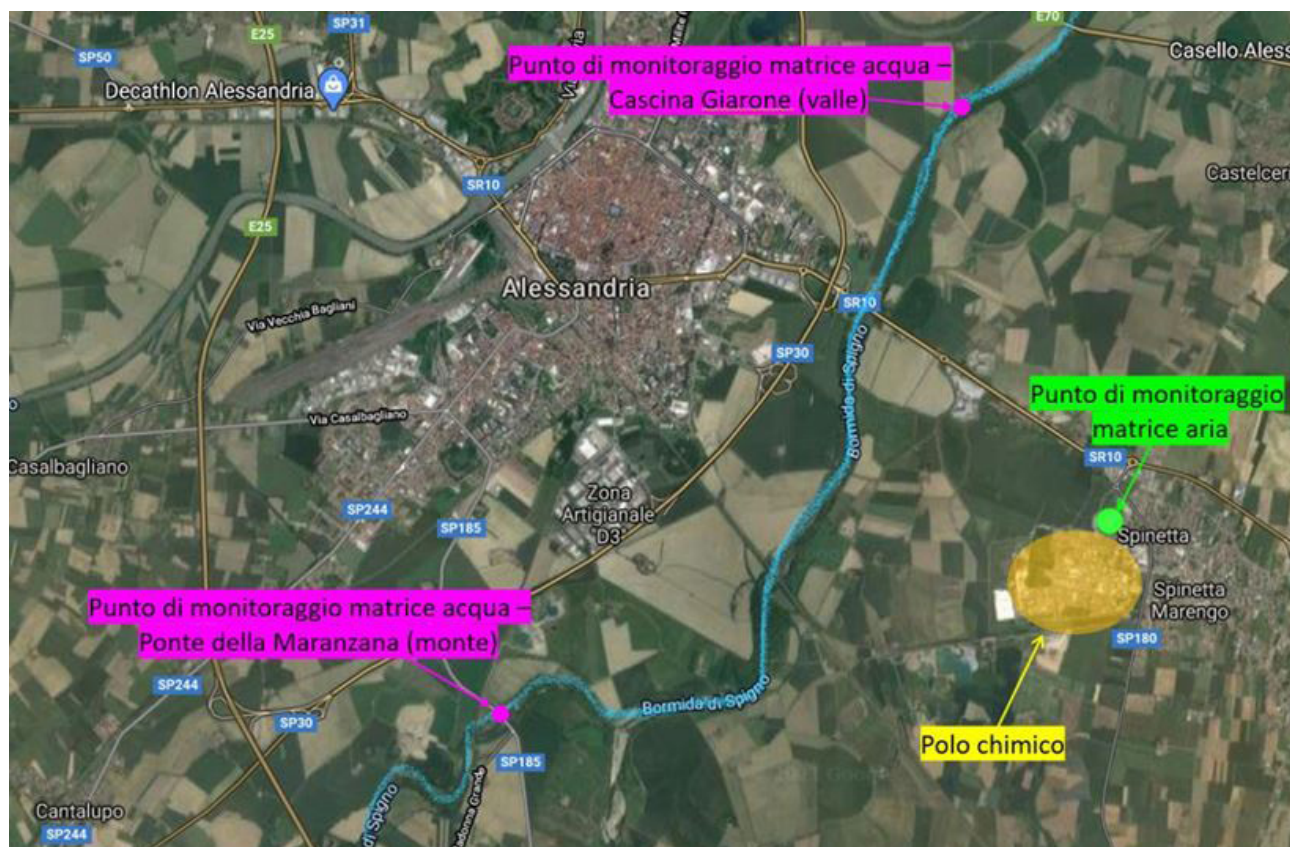


Figura 1. Punti di monitoraggio del polo chimico di Spinetta Marengo (AL).

In generale lo scopo di questo studio è quindi stato quello di ottenere metodi di campionamento in grado di restituire dati attendibili per l'eventuale quantificazione dell'inquinamento del territorio.

.Materiali e metodi

Per la matrice acqua è stato applicato il metodo di campionamento già in uso presso Arpa Piemonte. I campionamenti di acqua superficiale del fiume Bormida sono stati effettuati a monte e a valle del polo chimico, prelevando 50ml di acqua inserita in provette falcon e analizzate utilizzando la tecnica analitica LC/MS triplo quadrupolo.

Per la matrice aria non esistendo, a livello globale, metodiche ufficiali di campionamento, sono state sviluppate due metodiche basandosi su sperimentazioni condotte precedentemente da gruppi di ricerca internazionali e da Arpa Veneto.

Si tratta di un metodo di campionamento attivo che utilizza campionatori ECHO-PUF ad alto volume muniti di filtri in fibra di quarzo per i PFAS in fase particolato, mentre il metodo di campionamento passivo utilizza deposimetri in polietilene ad alta densità in grado di raccogliere le deposizioni atmosferiche. Con il metodo di campionamento attivo si aspira un volume definito di aria in un periodo di tempo stabilito, a cui vengono

successivamente riferite delle concentrazioni espresse in ng/m³. Con il metodo di campionamento passivo invece si campiona la deposizione atmosferica totale (frazione secca e frazione umida) in una data area espressa in m² e in un determinato periodo di tempo. Si ottiene così una concentrazione che viene normalmente espressa in ng/m² giorno.

Per entrambi i metodi sono state eseguite delle prove in laboratorio per valutare in primis lo stato di contaminazione della strumentazione utilizzata in quanto i PFAS si possono trovare anche all'interno dei detergenti impiegati per la pulizia delle attrezzature, sulla superficie delle stesse o all'interno di alcuni tappi delle provette. Dopodiché sono state svolte delle analisi per valutare i recuperi degli standard aggiunti e di conseguenza eventuali fenomeni di adsorbimento da parte dell'attrezzatura utilizzata, oltre a verificare le prestazioni degli strumenti analitici.

Una volta eseguite le prove in laboratorio sono state realizzate due campagne di monitoraggio a Spinetta Marengo con entrambi i campionatori esposti in contemporanea.

Campionamento passivo:

Sono stati utilizzati deposimetri in polietilene ad alta densità formati da un imbuto e da un bottiglione di raccolta (**Figura 2**). Si è deciso di esporre due deposimetri per 19 giorni sulla cabina di monitoraggio dell'aria del polo chimico. Un terzo deposimetro, mai esposto in campo, è stato trasportato insieme agli altri al fine di valutare eventuali contaminazioni derivanti dal trasporto.

Una volta tornati alla sede dell'ARPA di Grugliasco, sulla superficie di ogni imbuto dei deposimetri è stata versata una quantità definita di acqua ultrapura per recuperare le deposizioni lì presenti.

Ogni deposimetro è stato poi tappato e agitato per rendere il più possibile omogeneo il contenuto ed è stata prelevata un'aliquota contenuta in una provetta falcon conservata in frigorifero fino ad analisi. Per i primi due deposimetri sono state prelevate 3 aliquote per ogni deposimetro, per stabilire una ripetibilità del campione.

È stata poi effettuata una seconda campagna di monitoraggio in campo, esponendo altri due deposimetri che hanno seguito poi lo stesso iter dei precedenti.

Infine è stato esposto un deposimetro nel cortile dell'Arpa di Grugliasco per ottenere, con le stesse modalità già esposte precedentemente, un "bianco ambientale", ovvero un campione riferibile ad un ambiente che non è sospetto di inquinamento.

Sono state sempre effettuate delle pesate prima e dopo l'esposizione in campo dei deposimetri per poter ottenere dati relativi alla piovosità e una pesata finale dopo il recupero delle deposizioni presenti sull'imbuto per poter avere un volume finale di riferimento.

Le aliquote sono state analizzate con la tecnica analitica LC/MS triplo quadrupolo.

Campionamento attivo:

Sono stati esposti due campionatori ad alto volume nei pressi della cabina di monitoraggio ambientale a Spinetta Marengo per un totale di 72 ore, con flusso a 150 l/min. (**Figura 2**)

I campionamenti sono stati svolti utilizzando esclusivamente i filtri in fibra di quarzo, senza cartuccia di materiale adsorbente quale XAD-2 previsto in altri metodi di campionamento in letteratura scientifica.

Durante il trasporto i filtri sono stati lasciati all'interno della cartuccia e avvolti in fogli di alluminio per evitare contaminazioni dei campioni che potevano avvenire all'interno del furgone e per ripararli dalla luce.

I filtri sono stati estratti in metanolo utilizzando ultrasuoni e successivamente rimossi dal pallone in cui erano stati inseriti.

I campioni estratti sono poi stati portati a secco tramite evaporatore rotante e ripresi con acqua ultrapura.

Tutti i campioni sono stati analizzati con la tecnica analitica LC/MS triplo quadrupolo. In alcuni casi è risultato necessario, prima delle analisi, un passaggio in centrifuga per eliminare materiali in sospensione.



Figura 1. campionatore ad alto volume con filtro in fibra di quarzo (sx) e deposimetro (dx)

.Analisi dei dati e discussione

Per valutare l'inquinamento da PFAS del corpo idrico sono stati esaminati i dati relativi ai campionamenti effettuati nel periodo di tempo che va indicativamente da gennaio 2019 a novembre 2020.

I dati sono stati raggruppati in due tabelle, che rappresentano i valori riscontrati divisi per

anno e luogo di campionamento.

L'acqua del fiume Bormida che scorre a monte del polo chimico possiede sempre valori di PFAS inferiori al limite di quantificazione (LOQ), con eccezioni per le sostanze PFBA, PFBS e Cc6O4, riscontrabili in tracce. I valori medi di PFBA e di PFBS, tuttavia, non superano gli standard di qualità ambientale previsti dalla tabella 1/B del D.lgs. 172/2015.

Nell'acqua del Bormida che scorre a valle del polo chimico per il 2019 (**Tabella 1**) sono state riscontrate concentrazioni di PFBA, PFPeA, PFBS, PFHxA, PFHPA, PFOA, PFDA, PFNA e Cc6O4. Ciononostante, le medie delle sostanze normate non hanno mai superato i valori del D.lgs. 172/2015.

Per il 2020 a valle del polo chimico sono state riscontrate concentrazioni di PFBA, PFPeA, PFBS, PFHxA, PFHPA, PFOA, PFDA, PFNA, PFUdA e cC6O4. (**Tabella 2**) Tra queste il PFOA è stato l'unico parametro, tra quelli normati, ad aver superato gli standard di legge, con una media annua di 0.12 µg/l e con il valore più alto riscontrato di 0.21 µg/l. Tutti i valori medi delle concentrazioni delle sostanze normate dal D.lgs. 172/2015 sono state calcolate tenendo conto dei criteri indicati nel DM 260/2010.

Non sono mai state riscontrate concentrazioni di PFOS superiori all'LOQ.

In generale la sostanza con concentrazioni maggiori è il cC6O4, un PFAS prodotto ed utilizzato in Italia esclusivamente nel polo chimico di Spinetta Marengo. Viene etichettata come sostanza nociva se ingerita, che provoca irritazione cutanea, che provoca gravi lesioni oculari e che può provocare danni al fegato con un'esposizione prolungata o ripetuta per via orale.⁽¹⁵⁾ Se a monte il valore massimo rilevato nel corso degli anni è stato di 0.74 µg/l, a valle il valore massimo è stato di 52.5 µg/l (il campione prelevato nello stesso giorno a monte dava una concentrazione inferiore all'LOQ).

La media annua per il 2019 è di 9.69 µg/l, mentre per il 2020 è di 1.95 µg/l.

Il cC6O4 è un PFAS sotto forma di polvere che viene utilizzata in processi chimici al posto del PFOA, che ricordiamo essere un possibile cancerogeno per l'uomo.

È quindi opportuno che gli effetti del cC6O4 sull'ecosistema e sulla salute umana vengano studiati, soprattutto alla luce dei dati appena elencati.

Campionamento passivo:

I dati ottenuti nelle prove di laboratorio sono molto soddisfacenti. Infatti non è emersa una contaminazione pregressa dei materiali e delle attrezzature utilizzate e i recuperi degli standard hanno dimostrato come i deposimetri siano idonei per i campionamenti in quanto non sequestrano PFAS.

Le analisi dei campioni prelevati in campo durante la prima campagna di monitoraggio (**Tabella 3**) evidenziano la presenza di PFOA, cC6O4 e ADV.

In particolare le ultime due sono sostanze caratterizzanti del polo chimico di Spinetta Marengo in quanto prodotte e utilizzate esclusivamente in loco.

Il campione "bianco di campo" ha restituito livelli di PFAS ampiamente al di sotto dell'LOQ. Pertanto non vi è una contaminazione esterna dei campioni durante il trasporto da Grugliasco ad Alessandria e viceversa.

Agitando il contenuto del deposimetro si ottengono campioni omogenei, ottenendo una ripetibilità dei campioni. I deposimetri esposti in campo contemporaneamente hanno ottenuto valori molto simili.

Il deposimetro esposto a Grugliasco ha riportato tutte concentrazioni inferiori all'LOQ, confermando l'ipotesi che quell'area non è soggetta ad inquinamento da PFAS.

I deposimetri esposti a Spinetta Marengo nella seconda campagna di monitoraggio hanno nuovamente confermato la presenza di cC6O4 e ADV, mentre per tutte le altre sostanze i valori sono inferiori all'LOQ.

Se nella prima campagna di monitoraggio i valori di cC6O4 erano di circa 5 µg/m² gg e di circa 0.6 µg/m² gg per l'ADV, per il secondo monitoraggio le concentrazioni sono state inferiori, ovvero circa 2 µg/m² gg di cC6O4 e circa 0.080 µg/m² gg di ADV. Questa differenza potrebbe essere dovuta ad una variazione della produzione nel polo chimico.

È da sottolineare inoltre che nel corso del secondo campionamento non vi siano state precipitazioni atmosferiche, segno questo del fatto che la pioggia o la neve non siano gli unici meccanismi che determinano la deposizione dei PFAS. In generale il dato più preoccupante risulta quello relativo al cC6O4, riscontrato con valori di circa 5 µg/m² gg durante la prima campagna di monitoraggio.

In uno studio realizzato nel nord della Germania che prendeva anch'esso in considerazione le deposizioni atmosferiche, le concentrazioni di PFAS totali raccolte in zona semi-rurale avevano valori compresi tra 2 e 91 ng/m² gg.⁽¹⁶⁾

Nel nostro caso, già solo considerando esclusivamente il cC6O4, si hanno valori con ordine di grandezza di mille volte superiori. Le nozioni in nostro possesso circa la sua tossicità da inalazione sono ad oggi limitate e Sarebbe opportuno un approfondimento su tale tematica.⁽¹⁷⁾

Campionamento attivo:

Le prove di laboratorio hanno evidenziato una lieve contaminazione pregressa da ADV su uno solo dei filtri analizzati, dato che comunque non influisce eccessivamente sull'esito del campione. I recuperi degli standard sono stati nel complesso accettabili.

Le analisi dei campioni prelevati in campo hanno dato riscontri sui tre principali PFAS

rinvenuti con il campionamento passivo, ovvero PFOA, Cc6O4 e ADV, a cui si aggiungono anche tracce di PFDA, PFNA e PFUDA. (Tabella 4).

Rispetto ai dati raccolti con il metodo di campionamento passivo si hanno concentrazioni inferiori, dell'ordine di grandezza dei ng/m³. Tuttavia sono valori in linea con l'esperienza presente nella letteratura scientifica per cui la maggior parte dei PFAS si distribuiscono principalmente nella fase gassosa e non nel particolato.⁽¹⁸⁻¹⁹⁾ Questo significa che, molto probabilmente, avendo avuto la possibilità di campionare solamente il particolato con i filtri in fibra di quarzo, sono andate perse gran parte delle concentrazioni realmente presenti nell'aria.

Quindi il fatto di aver riscontrato tracce suggerisce che nell'aria siano presenti concentrazioni importanti. Ulteriori approfondimenti con l'utilizzo, oltre al filtro, di cartucce con materiale adsorbente (XAD) potrebbero sicuramente restituire un quadro più completo del reale inquinamento.

Un ulteriore fattore che può aver influenzato entrambi i campionamenti è la condizione meteorologica con cui sono stati svolti: nel periodo di campionamento, infatti, si è registrata una debole nevicata, che può aver potenzialmente svolto un ruolo importante nell'abbattimento dei PFAS dispersi nell'aria.

In generale i valori ottenuti con questo secondo metodo di campionamento sono comunque superiori rispetto a quelli riscontrati in studi in Germania, che si attestano in un range che va da concentrazioni nel particolato non rilevabili fino ad un massimo di 1,3 pg/m³.⁽²⁰⁾

Al termine delle sperimentazioni finora condotte, entrambi i metodi di campionamento risultano essere sufficientemente affidabili e ripetibili.

Conclusione

I PFAS sono contaminanti in continua evoluzione per cui non esiste una normativa di riferimento valida per ogni matrice ambientale. È quindi molto importante prevedere in un'ottica preventiva delle campagne di monitoraggio delle matrici ambientali, in modo da raccogliere dati che permettano di avere un quadro rappresentativo del problema nel tempo.

Con le analisi della matrice acqua, si è in grado solamente di restituire un dato riferibile allo stato di contaminazione presente nell'istante del prelievo. Essendo i PFAS solubili in acqua e facilmente trasportabili altrove, nel caso in cui ci fossero uno o più episodi di sversamento di queste sostanze nel corpo idrico, non si avrebbe la certezza di riscontrarli correttamente, oltre al fatto che la produzione di PFAS nel polo chimico non è sempre continua.

Per la matrice acqua è stato evidenziato come vi siano concentrazioni rilevanti dalla sostanza cC6O4 per cui però non esistono limiti di legge e la cui distribuzione ed effetti sull'ecosistema non sono ancora noti. Sarebbe opportuno quindi prevedere l'attivazione di un monitoraggio del biota per esaminare il bioaccumulo.

Alla luce dei dati fin ora raccolti, non si è ancora in grado di definire con esattezza l'entità effettiva dell'inquinamento della matrice aria di Spinetta Marengo. Questo perché è difficile svolgere una valutazione esaustiva basandosi unicamente sui dati di due campagne di monitoraggio, rese possibili grazie a metodi di campionamento sperimentali.

L'ideale sarebbe raccogliere dati utili per costruire un trend annuale e una concentrazione media annua.

È innegabile, tuttavia, che i valori riscontrati debbano essere oggetto di ulteriori approfondimenti e che ci sia la necessità di implementare le conoscenze tossicologiche sulle sostanze caratterizzanti del sito, riscontrabili in concentrazioni più elevate.

Ad oggi il metodo di campionamento di aria che risulta più facilmente attuabile è quello relativo alle deposizioni ambientali. Infatti da un punto di vista operativo è di facile applicazione in quanto l'iter di campionamento è molto semplice e riduce al minimo il numero di manipolazioni del campione e di conseguenza le possibili contaminazioni dello stesso. Inoltre il deposimetro può essere posizionato in qualsiasi luogo, mentre il campionatore ad alto volume ha la necessità di essere alimentato elettricamente. In aggiunta, essendo i PFAS solubili in acqua, con il metodo di campionamento passivo si possono agevolmente recuperare dalla superficie del deposimetro aggiungendo semplicemente acqua ultrapura.

Anche a livello economico i deposimetri impattano decisamente meno rispetto al campionatore ad alto volume, a cui bisognerebbe aggiungere anche il costo dei filtri monouso e del consigliato XAD-2.

Il deposimetro però, essendo un metodo di campionamento passivo, è soggetto ad una serie di variabili indipendenti tra di loro e che influenzano il dato finale, come ad esempio la condizione atmosferica. A questo riguardo sarebbe interessante studiare l'effetto che pioggia e neve possono avere sui PFAS dispersi in aria, oltre a valutare le eventuali differenze tra le deposizioni nei periodi invernali e quelle nei periodi estivi.

Un'altra criticità è il fatto che i deposimetri sono un valido metodo di campionamento solo laddove si ha il sospetto che vi sia un massiccio inquinamento della matrice, poiché non si è in grado di stabilire con esattezza un limite di rilevabilità. Con il campionamento attivo invece si è in grado di stabilire limiti e aver traccia di altre variabili come, ad esempio, la certezza di trattenere su appositi supporti tutto l'analita ricercato e presente in quel momento.

In conclusione si sottolinea una criticità comune a tutti i metodi: molto spesso gli standard dei PFAS utilizzati esclusivamente da una determinata azienda sono coperti da segreto industriale. Essendo quindi forniti all'ente di controllo direttamente dall'azienda, in caso di collaborazioni non tempestive ci potrebbero essere dei rallentamenti nelle analisi dei campioni.

.Bibliografia

- 1 https://www.arpae.it/cms3/documenti/_cerca_doc/ecoscienza/ecoscienza2017_6/cantoni_es6_2017.pdf
- 2 https://www.mite.gov.it/sites/default/files/archivio/allegati/reach/progetto_PFAS_sintesi.pdf
- 3 https://www.efsa.europa.eu/sites/default/files/consultation/consultation/PFAS_Draft_Opinion_for_public_consultation_Part_I.pdf
- 4 <https://www.epa.gov/international-cooperation/persistent-organic-pollutants-global-issue-global-response#pops>
- 5 Glüge J , Scheringer M , Cousins IT , et al. An overview of the uses of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS). *Environ Sci Process Impacts*. 2020;22(12):2345-2373. doi:10.1039/d0em00291g
- 6 Poothong S, Papadopoulou E, Padilla-Sánchez JA, Thomsen C, Haug LS. Multiple pathways of human exposure to poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs): From external exposure to human blood. *Environ Int*. 2020;134:105244. doi:10.1016/j.envint.2019.105244
- 7 <https://www.aulss8.veneto.it/nodo.php/3440>
- 8 Emmett EA, Shofer FS, Zhang H, Freeman D, Desai C, Shaw LM. Community exposure to perfluorooctanoate: relationships between serum concentrations and exposure sources. *J Occup Environ Med*. 2006;48(8):759-770. doi:10.1097/01.jom.0000232486.07658.74

- 9** <http://www.c8sciencepanel.org/panel.html>
- 10** Sunderland EM, Hu XC, Dassuncao C, Tokranov AK, Wagner CC, Allen JG. A review of the pathways of human exposure to poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) and present understanding of health effects. *J Expo Sci Environ Epidemiol.* 2019;29(2):131-147. doi:10.1038/s41370-018-0094-1
- 11** Grandjean P, Andersen EW, Budtz-Jørgensen E, et al. Serum vaccine antibody concentrations in children exposed to perfluorinated compounds [published correction appears in JAMA. 2012 Mar 21;307(11):1142]. *JAMA.* 2012;307(4):391-397. doi:10.1001/jama.2011.2034
- 12** Sunderland EM, Hu XC, Dassuncao C, Tokranov AK, Wagner CC, Allen JG. A review of the pathways of human exposure to poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) and present understanding of health effects. *J Expo Sci Environ Epidemiol.* 2019;29(2):131-147. doi:10.1038/s41370-018-0094-1
- 13** <https://www.efsa.europa.eu/en/news/pfas-food-efsa-assesses-risks-and-sets-tolerable-intake>
- 14** <http://norden.diva-portal.org/smash/get/diva2:1295959/FULLTEXT01.pdf>
- 15** <https://echa.europa.eu/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/notification-details/212374/1534816>
- 16** Dreyer A, Matthias V, Weinberg I, Ebinghaus R. Wet deposition of poly- and perfluorinated compounds in Northern Germany. *Environ Pollut.* 2010;158(5):1221-1227. doi:10.1016/j.envpol.2010.01.030
- 17** <https://echa.europa.eu/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/notification-details/212374/1534816>
- 18** Seo SH, Son MH, Shin ES, Choi SD, Chang YS. Matrix-specific distribution and compositional profiles of perfluoroalkyl substances (PFASs) in multimedia environments. *J Hazard Mater.* 2019;364:19-27. doi:10.1016/j.jhazmat.2018.10.012
- 19** Lee YM, Lee JY, Kim MK, et al. Concentration and distribution of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the Asan Lake area of South Korea. *J Hazard Mater.* 2020;381:120909. doi:10.1016/j.jhazmat.2019.120909
- 20** Dreyer A, Matthias V, Temme C, Ebinghaus R. Annual time series of air concentrations of polyfluorinated compounds. *Environ Sci Technol.* 2009;43(11):4029-4036. doi:10.1021/es900257w

Tabella 1. Tutti i valori sono espressi in µg/l. Il LOQ è di 0,02µg/l per tutti i PFAS eccetto il LOQ del cC6O4 che è di 0.05µg/l

Campionamenti PFAS fiume Bormida 2019 - Ponte della Maranzana (monte polo chimico)										
Parametro	19.02.19	20.03.19	15.04.19	17.04.19	27.05.19	25.06.19	28.08.19	23.09.19	30.10.19	09.12.19
PFBA	0.06	0.04	0.04	0.05	0.03	0.04	0.02	0.02	-	0.03
PFPeA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	<LOQ
PFBS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.02	<LOQ	-	<LOQ
PFHxA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	<LOQ
PFHPA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	<LOQ
PFHXS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	<LOQ
PFOA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	<LOQ
PFOS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	<LOQ
PFDA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	<LOQ
PFNA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	<LOQ
PFUdA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	<LOQ
PFDS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	<LOQ
PFDoA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	<LOQ
cC6O4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.19	<LOQ	-	<LOQ
HFPO	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	<LOQ
Campionamenti PFAS fiume Bormida 2019 - Cascina Giarone (valle polo chimico)										
PFBA	<LOQ	<LOQ	0.05	0.04	0.07	0.04	<LOQ	0.1	0.68	0.04
PFPeA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.02	0.34	0.48	<LOQ	<LOQ
PFBS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFHxA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.02	0.05	0.06	<LOQ
PFHPA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.1	0.06	<LOQ
PFHXS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFOA	<LOQ	0.04	0.04	<LOQ	<LOQ	0.04	0.13	0.2	0.03	<LOQ
PFOS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFDA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFNA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFUdA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFDS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFDoA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
cC6O4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.34	1.04	<LOQ	17	52.5	9.27	1.57
HFPO	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ

Tabella 2. Tutti i valori sono espressi in $\mu\text{g/l}$. Il LOQ è di $0,01\mu\text{g/l}$ per tutti i PFAS eccetto il LOQ del cC6O4 che è di $0.04\mu\text{g/l}$

Campionamenti PFAS fiume Bormida 2020 - Ponte della Maranzana (monte polo chimico)									
Parametro	28.01.20	24.02.20	23.04.20	29.06.20	15.07.20	12.08.20	24.08.20	29.09.20	12.10.20
PFBA	0.03	<LOQ	<LOQ	0.04	0.03	0.02	0.02	0.02	0.01
PFPeA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFBS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.03	0.02	0.01	0.01	<LOQ
PFHxA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFHPA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFHXS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFOA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFOS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFDA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFNA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFUdA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFDS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFDoA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
cC6O4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.74	0.11	0.05	0.06	<LOQ
HFPO	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	ND	ND	ND	<LOQ	<LOQ
Campionamenti PFAS fiume Bormida 2020 - Cascina Giarone (valle polo chimico)									
PFBA	0.02	<LOQ	<LOQ	0.07	0.18	0.19	0.19	ND	ND
PFPeA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.01	0.17	0.19	0.17	ND	ND
PFBS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.02	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFHxA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.07	0.02	0.05	0.06	<LOQ
PFHPA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.06	<LOQ	0.1	0.06	<LOQ
PFHXS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFOA	0.07	0.07	0.02	0.15	0.19	0.21	0.19	0.18	0.04
PFOS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFDA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.05	0.02	0.02	0.01	<LOQ
PFNA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.04	0.05	0.05	0.02	<LOQ
PFUdA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0.02	0.01	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFDS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFDoA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
cC6O4	0.88	0.33	0.22	1.53	3.24	8.66	4.46	ND	ND
HFPO	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	ND	ND	ND	ND

Tabella 3. Tutti i valori sono espressi in $\mu\text{g}/\text{m}^2$ gg. LOQ stimato = $0,036 \mu\text{g}/\text{m}^2$ gg

Parametro		Prima campagna di monitoraggio			Bianco ambientale	Seconda campagna di monitoraggio	
		Bianco di campo	Depos. n° 32 Spinetta (media aliquote)	Depos. n° 32 Spinetta (media aliquote)	Depos. Grugliasco	Depos. n° 34 Spinetta (media aliquote)	Depos. n° 36 Spinetta (media aliquote)
Acidoperfluorobutanoico	<i>PFBA</i>	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Acidoperfluoropentanoico	<i>PFPeA</i>	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Acidoperfluorobutansolfonico	<i>PFBS</i>	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Acidoperfluoroesanoico	<i>PFHxA</i>	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Acidoperfluoro-n-eptanoico	<i>PFHPA</i>	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Perfluoro- <i>a</i> -esansolfonatodisodio	<i>PFHXS</i>	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Acidoperfluoroottanoico	<i>PFOA</i>	<LOQ	0,036	0,036	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Acidoperfluoroottansolfonico	<i>PFOS</i>	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Acidoperfluoro-n-decanoico	<i>PFDA</i>	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Acidoperfluoro-n-nonanoico	<i>PFNA</i>	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Acidoperfluoro-n-undecanoico	<i>PFUdA</i>	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Perfluoro-1-decansolfonatodisodio	<i>PFDS</i>	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Acidoperfluoro-n-dodecanoico	<i>PFDoA</i>	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
cC6O4 (CAS1190931-27-1)	<i>cC6O4</i>	<LOQ	5,059	4,976	<LOQ	2,097	2,654
Acidoperfluoro-2-propossipropaonico	<i>HFPO</i>	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
ADV	<i>ADV</i>	<LOQ	0,687	0,675	<LOQ	0,080	0,080

Tabella 4. Tutti i valori sono espressi in ng/m³. LOQ stimato= 0,001 ng/m³

Campionamenti con campionatori ad alto volume filtro fibra di quarzo, 150 litro/minuto) Spinetta Marengo, dal 12/02/2021 al 15/02/2021			
Parametro		Filtro n° 30	Filtro n° 31
<i>Acidoperfluorobutanoico</i>	<i>PFBA</i>	<LOQ	<LOQ
<i>Acidoperfluoropentanoico</i>	<i>PFPeA</i>	<LOQ	<LOQ
<i>Acidoperfluorobutansolfonico</i>	<i>PFBS</i>	<LOQ	<LOQ
<i>Acidoperfluoroesanoico</i>	<i>PFHxA</i>	<LOQ	<LOQ
<i>Acidoperfluoro-n-eptanoico</i>	<i>PFHPA</i>	<LOQ	<LOQ
<i>Perfluoro-α-esansolfonatodisodio</i>	<i>PFHXS</i>	<LOQ	<LOQ
<i>Acidoperfluorooottanoico</i>	<i>PFOA</i>	0,007	0,008
<i>Acidoperfluorooottansolfonico</i>	<i>PFOS</i>	<LOQ	<LOQ
<i>Acidoperfluoro-n-decanoico</i>	<i>PFDA</i>	0,007	0,008
<i>Acidoperfluoro-n-nonanoico</i>	<i>PFNA</i>	0,007	0,007
<i>Acidoperfluoro-n-undecanoico</i>	<i>PFUdA</i>	0,002	0,002
<i>Perfluoro-1-decansolfonatodisodio</i>	<i>PFDS</i>	<LOQ	<LOQ
<i>Acidoperfluoro-n-dodecanoico</i>	<i>PFDoA</i>	<LOQ	<LOQ
<i>cC6O4 (CAS1190931-27-1)</i>	<i>cC6O4</i>	2,300	2,599
<i>Acidoperfluoro-2-propossipropanico</i>	<i>HFPO</i>	<LOQ	<LOQ
<i>ADV</i>	<i>ADV</i>	0,304	0,293