

# PFAS IN VENETO: INQUINAMENTO SOTTO CONTROLLO?

## PFAS IN VENETO: INQUINAMENTO SOTTO CONTROLLO?

Marzo 2017

Nel febbraio 2017 Greenpeace ha raccolto campioni di acqua in un'area, tra le province di **Vicenza, Verona e Padova**, nota per la contaminazione da **PFAS** (sostanze perfluoroalchiliche). Si tratta di un'emergenza ambientale senza precedenti, almeno per l'Italia, che sta interessando una vasta zona del Veneto, abitata da più di **350 mila persone**. I fiumi e l'acqua potabile di numerosi comuni sono inquinati da PFAS, sostanze chimiche di sintesi pericolose per l'ambiente e per l'uomo. Questi composti possono causare seri danni al sistema riproduttivo e ormonale e alcuni sono collegati a numerose patologie gravi come il cancro. I PFAS fanno parte del più ampio gruppo dei PFC (composti poli- e per-fluorurati), sostanze di cui Greenpeace chiede l'eliminazione sin dal 2011 con la campagna Detox.

I risultati di analisi chimiche effettuate da Greenpeace su questi campioni, raccolti nelle vicinanze di scarichi industriali, evidenziano non solo che **l'inquinamento è tutt'ora in atto** ma che **non tutte le fonti di contaminazione sono state individuate**. In tutti i campioni analizzati da Greenpeace, dallo scarico del collettore ARICA nel fiume Fratta, a quello in prossimità del depuratore del distretto conciaro di Arzignano fino alle acque di scarico raccolte nelle vicinanze di alcune aziende (sia tessili che conciarie) è stata riscontrata la presenza di PFAS. Confrontando i risultati dei campionamenti di Greenpeace con i dati ARPAV (Agenzia Regionale per la Protezione e Prevenzione Ambientale del Veneto), relativi ad acque superficiali o di falda nelle immediate vicinanze, è emerso che, almeno per alcuni PFAS, la concentrazione era più alta rispetto alla contaminazione di fondo (acque sotterranee o superficiali).

Nello scarico del collettore ARICA i risultati hanno mostrato alte concentrazioni elevate di PFAS e in particolare di un composto (6:2 FTS) **non ancora individuato** nelle analisi delle autorità locali. Relativamente al distretto conciaro di Arzignano, i risultati hanno evidenziato elevate concentrazioni di PFAS e, per almeno tre composti (PFBS, PFBA e PFHxA), le concentrazioni erano più elevate rispetto alle acque sotterranee circostanti indicando la presenza di **altre fonti di contaminazione nel distretto di Arzignano**. Anche i campioni raccolti all'altezza dell'azienda tessile Marzotto SPA di Valdagno, hanno rivelato la presenza di PFAS, seppur in concentrazioni molto più basse rispetto ad aree del Veneto più inquinate, indicando comunque il possibile utilizzo di PFAS in lavorazioni industriali nelle immediate vicinanze, ovvero **in zone non ancora prese in esame dalle autorità regionali**.

Questi risultati, seppur relativi a pochi campioni, indicano la necessità e l'urgenza di individuare tutte le fonti di contaminazione oltre a quelle già identificate. È grave che le istituzioni regionali non

abbiano ancora effettuato indagini sistematiche su tutte le attività industriali che concorrono ad accrescere la contaminazione, rendendo pubblici i risultati.

I successi recenti della campagna Detox di Greenpeace dimostrano che i PFC e i PFAS possono essere sostituiti con alternative più sicure per l'ambiente e per l'uomo. Gli standard Detox, che prevedono tra l'altro l'eliminazione di PFC e PFAS, sono stati infatti adottati da numerose aziende: dalle piccole aziende tessili del distretto di Prato a multinazionali come Gore Fabrics (produttore del famoso Gore-Tex). È arrivato il momento anche per le realtà produttive venete che utilizzano queste sostanze pericolose di eliminarle immediatamente per non aggravare una situazione ambientale già gravissima che è all'origine di un'emergenza sanitaria senza precedenti.

## CAMPIONAMENTI

Nel febbraio 2017 Greenpeace ha raccolto campioni di acqua in Veneto, nell'area nota per la contaminazione da PFAS. In tutti i campioni di acqua raccolti è stata analizzata la presenza di 38 PFC appartenenti ai gruppi dei PFAS (tra cui Acidi Carbossilici Perfluoroalchilati e Perfluorosulfonamidi PFSA) e dei Fluorotelomeri. Per l'elenco dei composti analizzati e le metodologie analitiche si veda l'appendice 1.

**Tabella 1. Punti di campionamento**

Nome Campione	Provincia	Comune	Descrizione
S1	VI	Valdagno	Campione acqua di scarico raccolto all'altezza dell'industria tessile Marzotto SPA e che immette direttamente nel torrente Agno.
S2	VI	Trissino	Campione acqua di scarico raccolto in prossimità dell'industria conciaria Veneta Conciaria Valle Agno e che immette direttamente nel torrente Poscola.
F1	VI	Arzignano	Campione acqua di scarico in uscita dal depuratore della zona industriale di Arzignano.
A1, A2	VR	Cologna Veneta	Campione acqua di scarico prelevato all'immissione del collettore ARICA nel Fiume Fratta.
S3	VR	Cologna Veneta	Campione acqua di scarico raccolto in prossimità di una piccola area industriale nel Fiume Fratta.
S4	VR	Cologna Veneta	Campione acqua di scarico raccolto all'altezza dell'industria conciaria SIRP e che immette direttamente nel Fiume Fratta.

## RISULTATI

I risultati (Appendice 1) hanno evidenziato la presenza di PFC in tutti i campioni analizzati, sia nei comuni di Cologna Veneta (VR) e Trissino (VI), fino al comune di Valdagno (VI), circa quindici chilometri più a nord dell'area principalmente indicata dalle autorità competenti come fonte principale della contaminazione. Per tutti i campioni i risultati sono stati confrontati con i livelli di contaminazione di fondo (acque superficiali e/o potabili) disponibili sul database di ARPAV<sup>1</sup> e relativi al 2016 (per tutti i campioni) o 2013-2014 (per il solo campione di Valdagno) (Figura 1).

<sup>1</sup> <http://www.arpa.veneto.it/dati-ambientali/open-data/idrosfera/concentrazione-di-sostanze-perfluoroalchiliche-pfas-nelle-acque-prelevate-da-ARPAV>



The screenshot shows a web browser window with the URL [www.arpa.veneto.it/dati-ambientali/open-data/idrosfera/concentrazione-di-sostanze-perfluoroalchiliche-pfas-nelle-acque-prelevate-da-arpa](http://www.arpa.veneto.it/dati-ambientali/open-data/idrosfera/concentrazione-di-sostanze-perfluoroalchiliche-pfas-nelle-acque-prelevate-da-arpa). The page title is "Concentrazione di sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) nelle acque prelevate da ARPAV Anni 2013-2016". The main content area includes sections for "Dato", "Licenza" (Creative Commons Attribution 3.0 Unported), "Tipo di file" (Open document), "Download" (Scarica i dati), and "Informazioni sul dato" (Descrizione). The description states that concentrations in ng/L of PFAS compounds were measured on water samples from 02/07/2013 to 23/11/2016. A sidebar on the left lists various environmental data categories, with "Concentrazione di sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) nelle acque prelevate da ARPAV" highlighted. A right sidebar contains a search icon and the text "Informazioni ambientali - ricerca avanzata".

**Figura 1 Database ARPAV utilizzato per effettuare i confronti per i livelli di contaminazione**

### Valdagno

Nel campione di acqua prelevato a Valdagno, da uno scarico che immette direttamente nel torrente Agno all'altezza dell'industria tessile Marzotto SPA, è stato riscontrato un quantitativo totale di PFAS pari a 82,7 ng/l. I composti presenti in maggiori concentrazioni erano il PFOA (Acido perfluorooctanoico 22,8 ng/l), il PFHpA (Acido perfluoroeptanoico 20,8 ng/l) e il PFHxA (Acido perfluoroesanoico 13,9 ng/l). Questi livelli di contaminazione, seppur indicando un possibile uso di queste sostanze in lavorazioni industriali nelle immediate vicinanze, sono molto più bassi rispetto a quelli riscontrati nelle aree del Veneto più contaminate. Tuttavia la presenza di PFAS più a Nord, in un'area dove queste sostanze non sono state mai riscontrate nelle analisi effettuate da ARPAV nel triennio 2013-2016, eccezion fatta per un solo campione di acque sotterranee raccolto nel comune di Cornedo Vicentino (VI) nel 2013 (PFOA 24 ng/l), può indicare la presenza di altre fonti di contaminazione rispetto a quelle finora indagate.

### Trissino

Nel campione di Trissino, prelevato in corrispondenza di un canale di scolo in prossimità dell'industria conciaria Veneta Conciaria Valle Agno, la concentrazione totale di PFAS era pari a 931,1 ng/l. I composti presenti in maggiori concentrazioni erano il PFBA (Acido perfluorobutanoico, 450,2 ng/l), il PFOA (287,8 ng/l) e il PFHxA (116,8 ng/l). Visti gli elevati livelli di contaminazione registrati nelle acque sotterranee di Trissino da ARPAV nel triennio 2013-2016, è molto difficile individuare se da questo scarico ci siano immissioni nell'ambiente di PFAS rispetto a i livelli di contaminazione di fondo. Solo un'analisi contemporanea della presenza di PFAS sulle acque in ingresso e in uscita potrebbe chiarire l'eventuale immissione di queste sostanze nell'ambiente

### Cologna Veneta

Il campione raccolto in prossimità di uno scarico nel fiume Fratta proveniente da un'area industriale di Cologna Veneta (VR) è risultato quello meno contaminato (somma totale di PFAS pari a 76,2 ng/l). Di tutti i composti analizzati il PFBA era presente in concentrazioni più elevate (73,9 ng/L) rientrando

però nell'intervallo di valori misurati da ARPAV nel 2016 nelle acque superficiali di Cologna Veneta (escluso lo scarico del collettore ARICA).

Viceversa un ulteriore campione raccolto a Cologna Veneta (VR), a poco più di 500 metri di distanza dal primo, ha mostrato concentrazioni totali di PFAS fino a dodici volte più alte. Infatti le analisi effettuate su questo campione, prelevato da uno scarico che immette direttamente nel fiume Fratta all'altezza dell'industria conciaria SIRP, hanno evidenziato una concentrazione totale di PFAS pari a 943,2 ng/l. I composti presenti in maggiori concentrazioni erano il PFHxA (583,1 ng/l), il PFOA (199,7 ng/l) e il PFBS (Perfluorobutan Sulfonato, 122,1 ng/l). La concentrazione di PFHxA era più del triplo rispetto ai valori massimi registrati da ARPAV nel 2016 in campioni di acque superficiali relativi al comune di Cologna Veneta (valore massimo 161 ng/l). Tale confronto può suggerire che la presenza di questo composto sia dovuta a processi produttivi che impiegano il PFHxA o un suo precursore nelle immediate vicinanze. È noto infatti che il 6:2 FTOH<sup>2</sup> (6:2 Alcool Fluorotelomero), un PFC volatile che appartiene al gruppo dei fluorotelomeri e che, secondo stime recenti dal Ministero dell'Ambiente Danese<sup>3</sup> viene impiegato, per il 50% della sua produzione mondiale, proprio nell'industria del tessile, una volta immesso nell'ambiente può trasformarsi in PFHxA.

### *Arzignano*

I risultati delle analisi effettuate su un campione di acqua proveniente dal depuratore del distretto conciario di Arzignano prima della sua immissione nel collettore ARICA, hanno evidenziato elevate concentrazioni di PFAS (somma 865 ng/l). I composti presenti in maggiori concentrazioni erano il PFBS (413,1 ng/l), il PFBA (208,6 ng/l), il PFOA (92,3 ng/l) e il PFHxA (65,9 ng/l). Confrontando questi valori con quelli registrati da ARPAV nelle acque sotterranee del comune di Arzignano relativi al 2016 si evince che i livelli di PFBS, PFBA e PFHxA erano, rispettivamente, fino a 5,3, 4 e 1,3 volte più elevati rispetto ai valori massimi riscontrati nelle acque sotterranee. Questo confronto indica la possibile presenza di altre fonti di inquinamento, localizzate nel distretto di Arzignano, che immettono le loro acque reflue nel depuratore. Si può giungere a conclusioni analoghe confrontando i dati contenuti nel rapporto ARPAV<sup>4</sup> (2016), e relativi alla presenza di PFAS nelle acque di scarico del depuratore di Arzignano nei mesi del 2016, con quelle registrate nelle acque sotterranee del comune di Arzignano. Per il PFBS i valori misurati da ARPAV erano compresi tra 1256 e 2810 ng/l e per il PFHxA tra 107 e 211 ng/l, valori fino a 36 e 4,3 volte più alti rispetto alle concentrazioni massime registrate per PFBS (78 ng/l) e PFHxA (49 ng/l) nelle acque sotterranee del comune di Arzignano nel corso del 2016.

### *Collettore ARICA*

I risultati relativi alla presenza di PFC nelle acque di scarico del collettore ARICA nel fiume Fratta a Cologna Veneta hanno mostrato concentrazioni totali fino a 3598 ng/l, valori che ricadono nello stesso intervallo pubblicati da ARPAV e relativi al 2016<sup>5</sup>. I nostri dati confermano l'assenza di superamenti dei valori limite individuati dai provvedimenti recenti per ogni PFAS.

---

<sup>2</sup> Liu, J., Wang N., Szostek B., Buck, R.C., Panciroli, P.K., Folsom, P.W., Sulecki, L.M. and Bellin, C.A. (2010). 6-2 Fluorotelomer alcohol aerobic biodegradation in soil and mixed bacterial culture, *Chemosphere*, 78(4), 437-444.

<sup>3</sup> Danish Ministry of Environment (2013). Survey of PFOS, PFOA and other perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances, part of the LOUS-review, 29-04-2013, Environmental Project No, No, 1475, 2013; p,58 <http://mst.dk/service/publikationer/publikationsarkiv/2013/apr/survey-of-pfospfoa-and-other-perfluoroalkyl-and-polyfluoroalkyl-substances---part-of-the-lous-review/>

<sup>4</sup> ARPAV. Relazione Tecnica (2016). Sostanze perfluoro-alchiliche. Analisi sulle fonti di pressione Ambientale. Collettore consortile ARICA. Sistema dei cinque depuratori. Ditta MITENI S.p.A.

[http://www.arpa.veneto.it/ARPAV/paginegeneriche/documenti/Relazione PFAS 2013 2016.pdf](http://www.arpa.veneto.it/ARPAV/paginegeneriche/documenti/Relazione%20PFAS%202013%202016.pdf)

<sup>5</sup> ARPAV op. cit.

I campioni analizzati nel corso della nostra indagine hanno evidenziato la presenza, in concentrazioni molto rilevanti (comprese tra 1730 e 2702 ng/l) di 6:2 FTS (6:2 FTSA o H4PFOS6-2), che da solo rappresenta circa il 70% del totale dei PFAS misurati in questi campioni. Tale composto non è mai stato identificato in precedenza da ARPAV pertanto non è possibile effettuare alcun confronto con altri dati disponibili. Stando alle informazioni disponibili sul sito dell'ECHA<sup>6</sup> (agenzia Europea per le sostanze chimiche), il 6:2 FTS è una sostanza pericolosa e sospettata per essere persistente e bioaccumulabile. Ad oggi è noto che il 6:2 FTS ha rimpiazzato il PFOS in alcune applicazioni industriali (ad esempio produzione di schiume antincendio o nella cromatura dei metalli) e che le emissioni nell'ambiente possono essere dovute ai processi produttivi o al suo impiego in lavorazioni industriali. Inoltre, in base alla recente letteratura scientifica, tale sostanza può, una volta immesso nell'ambiente, può trasformarsi abbastanza velocemente in PFAS a catena più corta come il PFPeA e PFHxA<sup>7</sup>, contribuendo alla presenza di questi due composti.

## CONCLUSIONI

I risultati evidenziati nel presente rapporto, seppur relativi a pochi campioni, indicano la necessità e l'urgenza di individuare tutte le fonti di contaminazione da PFAS oltre a quelle già identificate. È paradossale che, in una situazione di inquinamento nota da tempo, le istituzioni regionali abbiano approvato solo a fine 2016 un provvedimento atto a censire tutti gli scarichi per individuare le immissioni di PFAS. I risultati contenuti nel presente rapporto, effettuati con una disponibilità di risorse limitata, hanno mostrato la presenza in alcuni scarichi del 6:2 FTS, in concentrazioni estremamente elevate (fino a 2702 ng/l), **un composto non ancora individuato nelle analisi delle autorità regionali**. In aggiunta la presenza di PFAS pericolosi nel comune di Valdarno, in un'area non ancora presa in esame dalle autorità regionali, **indica chiaramente che non tutte le fonti di contaminazione sono state identificate**. In una situazione così grave è necessario agire con urgenza per individuare tutte le fonti di inquinamento al fine di adottare le misure necessarie per tutelare la salute e l'ambiente.

Le aziende che usano queste sostanze non hanno più scuse poiché alternative ai PFAS esistono e sono già disponibili sul mercato. Lo dimostrano i successi nella sostituzione ottenuti da piccole realtà produttive tessili del distretto di Prato<sup>8</sup> impegnate nella campagna Detox di Greenpeace o impegni seri e credibili presi, proprio recentemente da Gore Fabrics<sup>9</sup> (produttore del famoso Gore-Tex), verso l'eliminazione dei PFC pericolosi.

È arrivato il momento anche per le realtà produttive venete, che utilizzano questi composti nei finissaggi e nei processi di impermeabilizzazione, di eliminare subito queste sostanze, per evitare che intenzionalmente si aggravi una situazione già compromessa.

---

<sup>6</sup> <https://echa.europa.eu/it/information-on-chemicals/annex-iii-inventory/-/dislist/details/AIII-100.044.149>;  
<https://echa.europa.eu/it/substance-information/-/substanceinfo/100.044.149>

<sup>7</sup> S, Zhang, X. Lu, N. Wang, R.C. Buck (2016). Biotransformation potential of 6:2 fluorotelomer sulfonate (6:2 FTSA) in aerobic and anaerobic sediment. Chemosphere 154, 224-230.

<sup>8</sup> [https://www.confindustriatoscananord.it/media/DETOX/CTN\\_CaseStudyPFC\\_07\\_2016\\_.pdf](https://www.confindustriatoscananord.it/media/DETOX/CTN_CaseStudyPFC_07_2016_.pdf)

<sup>9</sup> <http://www.gore-tex.com/en-us/experience/responsibility/environmental/fluorochemicals>



Perfluoro N-metilottansolfonammide (N-Me-FOSA)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Perfluoro N-etilottansolfonammide (N-EtFOSA)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
1H,1H,2H,2H-Perfluorododecil acrilato (10:2 FTA)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Acido Perfluoro-3,7-dimetilottanoico (H2PFDA)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Acido 7H-Perfluoroeptanoico (HPFHpA)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Acido 2H,2H,3H,3H-Perfluoroundecanoico (HPFUaA)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Acido 1H,1H,2H,2H-Perfluoro ottan solfonico (6:2 FTS o 6:2 FTSA)	1730,5	2702,9	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	10,32
Acido 7H-Perfluoro dodecan eptano (7H-DoFHpA)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Acido 2H,2H-Perfluorodecano (2H-PFDeA)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Acido 1H,1H,2H,2H-Perfluoro ottan solfonico (1H-2H-PFOS)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
1H,1H,2H,2H-Perfluoro decan sulfonato (8:2 FTS)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Acido 2H,2H-Perfluorodecanoico (H2PFDeA)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Perfluoro-1-ottansolfonil fluoruro (POSF)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
<b>SOMMA</b>	<b>2626,28</b>	<b>3598,88</b>	<b>82,7</b>	<b>931,16</b>	<b>76,28</b>	<b>943,23</b>	<b>865,07</b>

### Metodologie Analitiche

Le bottiglie contenenti i campioni di acqua da analizzare sono state pesate e trasferite in un nuovo contenitore; la bottiglia vuota è stata pesata nuovamente e, per differenza, è stato determinato il volume di acqua da analizzare. Gli analiti sono stati estratti tramite cartuccia SPE: la cartuccia è stata condizionata in sequenza con 5mL di una soluzione di ammoniaca in metanolo 0,1%, seguiti da 5mL di metanolo e 5mL di acqua. Al campione di acqua sono stati aggiunti gli standard interni e quindi il campione è stato lasciato fluire sulla cartuccia. Al termine è stata asciugata la cartuccia per 5 minuti per passaggio di aria, quindi è stata lavata con 5mL di una soluzione 0,025M di tampone acetato scartando l'eluato. Si è provveduto ad eluire il tutto con 5mL di metanolo e 5mL di soluzione di ammoniaca in metanolo 0,1% raccogliendo poi l'eluato. L'eluato è stato fatto evaporare sotto flusso di azoto, ripreso con 100µL di metanolo e poi analizzato in LC-MSMS - LC-QTOF.

Per l'analisi dei telomeri un determinato volume di acqua (500 – 1000mL) è stato estratto in imbuto separatore con solvente organico. Il solvente è stato fatto evaporare fino a secco, ripreso con 100µL di metanolo e analizzato in GC-MSMS

Strumenti analitici utilizzati:

- Agilent Triple Quadrupole 6495 LC-MS
- Agilent Triple Quadrupole 7010C GC-MS
- Agilent 6545-LC-QTOF



#### Parametri generali QA/QC

- Bianchi reagenti analizzati ogni lotto di analisi ed al minimo ogni 10 campioni
- Bianchi fortificati analizzati ogni lotto ed al minimo ogni 10 campioni
- Standard interni usati (anche per valutazione del recupero):
  - Perfluoro-n-[1,2-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>]hexanoic acid 20µg/L
  - Perfluoro-n-[1,2,3,4-<sup>13</sup>C<sub>4</sub>]octanoic acid 20µg/L
  - Perfluoro-n-[1,2-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>]dodecanoic acid 20µg/L
  - Perfluoro-n-[1,2,3,4-<sup>13</sup>C<sub>4</sub>]octanesulfonic acid 20µg/L
  - N-deuteriomethyl-perfluoro-1-octanesulfonamidoacetic acid 20µg/L
- Calibrazione eseguita ad ogni lotto di analisi
- Due standard di controllo della curva di taratura (preparati in maniera indipendente dagli standard di taratura) analizzati per ogni lotto di analisi

# GREENPEACE

Greenpeace è un'organizzazione globale indipendente che sviluppa campagne e agisce per cambiare opinioni e comportamenti, per proteggere e preservare l'ambiente e per promuovere la pace.

**Per maggiori informazioni contattare:**  
[info.it@greenpeace.org](mailto:info.it@greenpeace.org)