

A photograph of a stream flowing over large, grey and brown rocks. The water is dark blue and turbulent. A piece of reddish-brown plastic is floating in the water, partially submerged. The background shows more rocks and some dry twigs.

INQUINAMENTO DA PFAS

IN TOSCANA

Salute e ambiente sono al sicuro?

Marzo 2024

GREENPEACE

INQUINAMENTO DA PFAS IN TOSCANA

REPORT DI GREENPEACE ITALIA

Sintesi

Nel 2013 un'indagine¹ del CNR-IRSA aveva evidenziato diverse criticità sulla contaminazione ambientale da PFAS (composti poli e perfluoroalchilici) in Toscana. Già più di dieci anni fa erano emerse contaminazioni rilevanti riconducibili al distretto tessile (Prato) e conciario (provincia di Pisa). I monitoraggi periodici effettuati dall'Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale della Toscana (ARPAT) negli anni successivi non solo hanno confermato i dati rilevati dal CNR, ma anche permesso di ricostruire quanto e dove la contaminazione nella regione sia diffusa. Stando ai dati raccolti nel 2022 da ARPAT, i PFAS erano presenti nel 76% delle acque superficiali, nel 36% delle acque sotterranee e nel 56% dei campioni di biota (animali) monitorati.

Per provare ad approfondire la situazione e soprattutto provare a individuare l'impatto dei vari distretti industriali come fonti di contaminazione da PFAS, nel gennaio 2024 Greenpeace Italia ha eseguito campionamenti indipendenti nei distretti tessile, conciario, cuoio, cartario e florovivaistico della regione (Figura 1). I campionamenti hanno interessato diversi corsi d'acqua e, nella quasi totalità dei casi, sono stati effettuati prelievi a monte e a valle degli impianti di depurazione industriale: consorzio Torrente Pescia e Aquapur (distretto carta); i depuratori dei distretti conciario (depuratore Aquarno, che scarica nell'Usciana) e del cuoio (depuratore Cuoio-Depur, che scarica nel Rio Malucco, un affluente dell'Arno), i fiumi Ombrone e Bisenzio (distretto tessile) e il torrente Brana (florovivaistico).

¹ https://www.mase.gov.it/sites/default/files/archivio/allegati/reach/progettoPFAS_ottobre2013.pdf; Valsecchi S, Rusconi M, Mazzoni M, Viviano G, Pagnotta G, Pagnotta R, Zaghi C, Serrini G, Polesello S (2015). Occurrence and sources of perfluoroalkyl acids in Italian river basins. *Chemosphere* 129, 126–134. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.07.044>

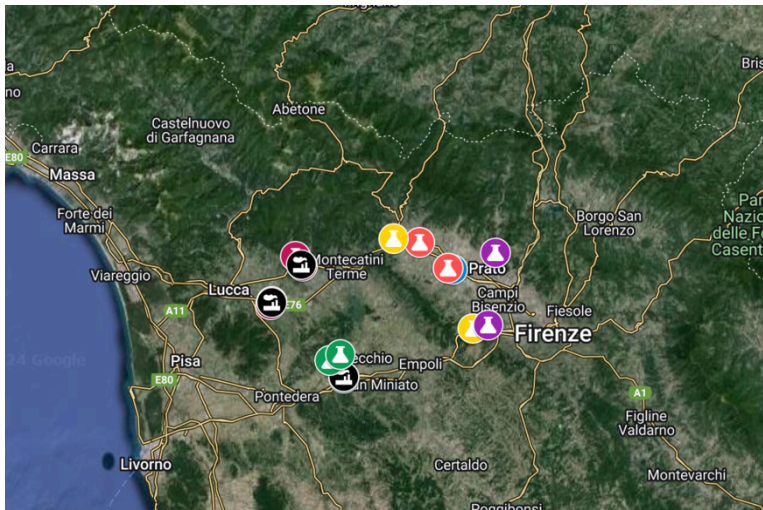


Figura 1. Punti di prelievo dei campioni lungo i vari distretti oggetto d'indagine (tessile, conciario, cuoio, cartario e florovivaistico)

I campioni sono stati sottoposti a due differenti tipi di analisi in laboratorio:

- analisi “target”, che permette di misurare la concentrazione di 57 singole molecole;
- analisi di PFAS totale, che utilizza una tecnica analitica (*Adsorbable Organic Fluoride - AOF*) e consente di misurare la presenza di fluoro organico e quindi, con buon grado di approssimazione, una stima di tutti i PFAS (complessivamente oltre 10 mila molecole) non misurabili singolarmente, oltre ad altri composti organofluorurati.

I risultati dell'analisi target hanno mostrato le concentrazioni più elevate nel Rio Malucco, a monte e a valle del depuratore Cuoio-Depur (290,9 nanogrammi/litro e 223,8 nanogrammi/litro rispettivamente per la somma di tutti i PFAS monitorati), e nel Fosso Calicino a Prato che riceve i reflui di uno dei depuratori ubicati nel distretto tessile (quello di Calice, 241 nanogrammi/litro). Anche i quantitativi misurati nel fiume Ombrone a Carmignano, a valle del distretto tessile, mostrano concentrazioni elevate: 116,5 nanogrammi/litro. Piuttosto sorprendentemente i livelli misurati nel Rio Frizzone a Porcari (distretto cartario) sono paragonabili: a valle dello scarico del depuratore Aquapur le concentrazioni sono pari a 107,6 nanogrammi/litro.

Dal confronto degli esiti dei campionamenti effettuati a monte e a valle dell'immissione degli scarichi degli impianti di depurazione consortili o dei distretti industriali sono spesso emersi notevoli incrementi di contaminazione a parte il depuratore Depur. Nel fiume Ombrone la concentrazione a valle del distretto tessile risulta circa 20 volte superiore rispetto a monte, mentre nel Rio Frizzone a valle del depuratore Aquapur la presenza di PFAS aumenta di circa 9 volte rispetto a monte. Incrementi significativi si registrano anche a valle del depuratore Aquarno che si immette nel canale Usciana. Variazioni di minore entità invece sono state evidenziate nel Fiume Bisenzio (distretto tessile) e nella Pescaia di Collodi (depuratore consorzio torrente Pescaia).

I risultati delle analisi dei PFAS totali (AOF) confermano generalmente i dati precedenti: non solo per quel che riguarda le differenze tra punti di campionamento a monte e a valle degli scarichi di depuratori e distretti industriali ma, in larga parte, anche in termini di livelli di inquinamento.

Nello specifico le contaminazioni più elevate sono state riscontrate nel Fosso Calicino a valle del depuratore di Calice a Prato (4800 nanogrammi/litro), seguito dal canale Usciana a valle del depuratore Aquarno (4500 nanogrammi/litro) e nel Rio Frizzone a valle del depuratore Aquapur (3900 nanogrammi/litro) a Porcari.

I risultati dell'indagine sulla contaminazione ambientale, seppur necessitino di ulteriori approfondimenti, confermano quanto già riscontrato da ARPAT e CNR-IRSA negli anni scorsi: l'inquinamento da PFAS è diffuso in numerose zone della Toscana e risulta riconducibile sia al distretto conciario che a quelli del tessile e del cuoio. A queste fonti note di contaminazione si aggiunge l'apporto significativo del distretto cartario lucchese e, nel caso specifico, delle acque reflue del depuratore Aquapur. Anche nel torrente Brana, che attraversa il settore florovivaistico si registra la presenza di PFAS che, sebbene non raggiunga i livelli registrati in altre aree, è comunque da attenzionare.

Di fronte a un quadro ambientale non certo privo di rischi è necessario che la Regione Toscana si attivi immediatamente non solo per estendere i monitoraggi ambientali ad altre sostanze del gruppo dei PFAS, ma si doti, nel più breve tempo possibile, anche di un provvedimento che vada a limitare le immissioni inquinanti dei numerosi settori industriali coinvolti. Parallelamente è necessario che la stessa regione attivi i propri organi sanitari (ASL) per avviare al più presto indagini sulle acque potabili, soprattutto nelle aree in cui si registrano elevati livelli di contaminazione ambientale.

PFAS in Toscana: i dati del 2013 del CNR

Gli esiti dell'indagine del CNR-IRSA diffusi nel 2013 fornirono, per la prima volta in Italia, una panoramica sulla contaminazione da PFAS (composti poli e perfluoroalchilici) nella nostra penisola. Lo studio non solo rivelò la gravità della situazione ambientale e sanitaria per alcune province del Veneto – ancora oggi uno degli epicentri della contaminazione dell'intero continente europeo - ma anche numerose criticità rilevate nei corsi d'acqua e, in alcuni casi, anche nelle acque potabili in numerose regioni italiane, principalmente del centro nord (Piemonte, Lombardia ed Emilia-Romagna). Anche in Toscana, regione a forte vocazione manifatturiera, il quadro non risultò rassicurante.

I dati dei monitoraggi condotti dal CNR-IRSA sul fiume Arno nel 2011 (Tabella 1) rivelarono livelli di contaminazione bassi e prossimi a limiti di rivelabilità nel tratto iniziale del corso d'acqua, a monte della città di Firenze. A valle della città capoluogo veniva però registrato un lieve incremento dei livelli di PFOA, PFHpA, PFNA, PFDA e PFBS, la cui concentrazione restava elevata fino a Marina di Pisa (PI). A valle di Firenze risultavano significativi ulteriori contributi in termini di inquinamento del fiume Ombrone, che attraversa la zona di Prato raccogliendo gli scarichi delle industrie tessili. Anche nella zona di Santa Croce sull'Arno, le concentrazioni di PFPeA nell'Arno risultavano significative e pari a centinaia di nanogrammi per litro: quantità paragonabili a quelle misurate allora in fiumi a valle di reflui fognari di depurazione nelle aree più contaminate del Veneto.

Tabella 1. Concentrazione (esprese in nanogrammi per litro) di PFAS misurate da CNR-IRSA nei campioni prelevati nel 2011 durante la campagna di monitoraggio dei principali fiumi italiani. Le concentrazioni sono espresse in nanogrammi per litro. Fonte https://www.mase.gov.it/sites/default/files/archivio/allegati/reach/progettoPFAS_ottobre2013.pdf

Data	Fiume	Località	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnA	PFDoA	PFBS	PFOS
02/05/11	Arno	Castelluccio (Ar)	<0,2	<0,1	<0,1	<0,1	0,4	0,5	0,1	0,3	<0,5	<2,0
02/05/11	Arno	Rignano/Pontassieve (FI)	<0,2	<0,1	<0,1	<0,1	0,4	0,5	<0,1	0,2	<0,5	<2,0
02/05/11	Arno	Rosano (FI)	<0,2	<0,1	<0,1	<0,1	0,3	0,5	0,3	<0,1	<0,5	<2,0
02/05/11	Arno	Lastra a Signa (FI)	<0,2	0,6	1,3	8,0	1,8	2,5	0,7	0,2	2,5	<2,0
02/05/11	Arno	Valle Ombrone	434	<0,1	1,2	7,9	3,1	3,6	0,7	0,1	<0,5	<2,0
02/05/11	Arno	S. Croce sull'Arno (PI)	469	<0,1	1,0	11,2	3,6	4,4	0,8	0,4	7,4	<2,0
02/05/11	Arno	Marina di Pisa (PI)	137	0,3	1,3	5,1	1,6	2,1	0,4	<0,1	11,4	<2,0

I monitoraggi negli anni successivi nell'ambito della stessa ricerca della CNR (Tabella 2) non solo confermarono l'impatto del distretto tessile pratese (fiume Ombrone) ma anche di quello conciario, in particolare del depuratore Aquarno che scarica nel canale Usciana, un affluente dell'Arno.

Tabella 2 Concentrazione di PFAS misurate nei campioni prelevati lungo l'asta del fiume Arno e di alcuni tributari. Le concentrazioni sono espresse in nanogrammi per litro.

Per ulteriori dettagli si veda la tabella 1. Fonte https://www.mase.gov.it/sites/default/files/archivio/allegati/reach/progettoPFAS_ottobre2013.pdf

Data	Località	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA	PFBS	PFHxS	PFOS
23/07/2013	S. Clemente (Reggello)-Rignano	32	<LOD	<LOD	1	8	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	1	<LOD	4
23/07/2013	Pontassieve - Rosano	79	15	<LOD	<LOD	<LOD	1	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	3
24/07/2013	Firenze	10	8	<LOD	1	7	1	<LOD	<LOD	<LOD	2	<LOD	3
24/07/2013	Lastra a Signa	17	<LOD	11	10	43	6	5	<LOD	<LOD	1	<LOD	10
24/07/2013	Camaioni	14	2	7	7	53	6	8	2	<LOD	4	<LOD	7
24/07/2013	Castelfranco di Sotto	21	2	12	9	58	6	8	<LOD	<LOD	8	<LOD	9
24/07/2013	Calcinaia	31	<LOD	9	7	52	4	<LOD	<LOD	<LOD	24	<LOD	7
25/07/2013	Marina di Pisa	22	<LOD	5	6	40	3	6	<LOD	<LOD	31	<LOD	6
24/07/2013	Signa	10	10	18	22	85	19	12	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	6
24/07/2013	Poggio a Caiano	46	<LOD	23	27	193	30	35	9	3	23	<LOD	20
24/07/2013	Signa	40	<LOD	40	29	222	30	51	11	4	12	<LOD	18
24/07/2013	Canale Usciana, Monte depuratore Aquarno	18	1	<LOD	1	13	1	1	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	5
24/07/2013	Canale Usciana, Valle depuratore Aquarno	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	96	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	335	<LOD	34

Relativamente alle acque potabili, i pochi campioni analizzati all'epoca e relativi ai comuni di Firenze, Poggio a Caiano (PO), Castelfranco di Sotto (PI), Calcinaia (PI), Cascina (PI) e Marina di Pisa (PI) non rilevarono la presenza di PFAS, eccezion fatta per Poggio a Caiano, in provincia di Prato, dove venne rilevata la presenza di 20 nanogrammi per litro di PFOA e di pochi nanogrammi di PFNA, PFDA, PFHxA e PFHpA.

Le analisi di ARPAT negli anni successivi

Negli anni successivi, l'Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente della Toscana (ARPAT) ha effettuato periodiche campagne di monitoraggio relative alle acque (acque superficiali, sotterranee) e al biota (organismi). Negli anni è stata più volte registrata la presenza di PFAS e le concentrazioni misurate sono state confrontate con gli Standard di Qualità Ambientale (SQA), ovvero la concentrazione di un particolare inquinante o gruppo di inquinanti nelle acque, nei sedimenti e organismi che non deve essere superata, per tutelare la salute umana e l'ambiente. Lo SQA non è un limite di legge ma è da considerarsi una sorta di indicatore, calcolato come media annuale di una serie di misure mensili, che serve ad accertare il buono stato chimico di un corpo idrico (si veda appendice 1).

Nell'ambito della valutazione degli SQA (si veda appendice 1) in Toscana vengono abitualmente monitorare solo le molecole incluse nei decreti vigenti in Italia (PFBA, PFBS, PFHxA, PFPeA, PFOS, PFOA) nonostante i laboratori dell'agenzia abbiano capacità analitico-strumentali che consentirebbero di spingersi ben oltre queste analisi di routine ed effettuare indagini molto più approfondite allargando il numero di PFAS da investigare². Inoltre, dato il quadro di contaminazione diffusa, localmente non di lieve entità, dovrebbero scattare dei "meccanismi di sicurezza" di cui non pare esserci traccia. Stante questa situazione non sorprende che la Regione non abbia ancora fissato limiti allo scarico dei PFAS nell'ambiente nonostante le numerose criticità ambientali note da tempo. A tal proposito sia il Piemonte che il Veneto, sebbene manchi una norma nazionale, si sono dotate di regolamentazioni regionali che, seppur discutibili per via dei livelli di inquinamento da PFAS consentiti, rappresentano comunque un chiaro segnale di indirizzo politico.

Stante questo scenario non sorprende che nelle rilevazioni effettuate da ARPAT tra il 2018 e 2022 per le acque sotterranee, le percentuali di stazioni in cui ogni anno sono stati rilevati i PFAS oscillava tra il 30 e l'86% anche se in nessun caso sono stati superati i valori di SQA. Per le acque superficiali, invece, i campioni positivi su base annua oscillano tra il 70 e il 100% con superamenti degli SQA compresi tra il 31 e l'87%. Per il biota invece (e quindi solo per il PFOS), le positività registrate ogni anno sono comprese tra il 43 e il 100% con superamenti dello SQA che raggiungono il 14% solo nel 2019 (negli altri anni questa percentuale è dello 0%). Limitando le valutazioni ai soli dati del 2022 emerge che ARPAT ha rilevato PFAS nel 76% delle acque superficiali, nel 36% delle acque sotterranee e nel 56% dei campioni di biota³ monitorati (tabella 3).

² Si veda ad esempio lo studio condotto su alcuni cetacei spiaggiati dal personale Arpat in cui le indagini di laboratorio hanno incluso molte più molecole rispetto a quelle incluse nel D. Lgs. 172/2015 e nel DM 6 luglio 2016.

<https://www.arpat.toscana.it/notizie/arpatnews/2022/104-22/prima-indagine-sulla-presenza-di-pfas-negli-esemplari-di-stenella-striata-spiaggiati-lungo-le-coste-toscane>

³ <https://issuu.com/Arpatoscana/docs/annuario-dati-ambientali-toscana-2023/42>

Tabella 3. Percentuale delle stazioni di monitoraggio delle acque (superficiali e sotterranee) e del biota con residui di PFAS negli anni 2018-2022 (fonte: <https://www.Arpat.toscana.it/datiemappe/dati/percentuale-stazioni-monitoraggio-acque-con-residui-di-pfas>)

Acque superficiali e sotterranee - PFAS - 2018-2022

	Percentuale stazioni di monitoraggio PFAS sul totale delle stazioni di monitoraggio					Percentuale stazioni con residui superiori al limite di quantificazione sul totale delle stazioni monitorate					Percentuale stazioni con residui superiori allo standard di qualità ambientale sul totale delle stazioni monitorate				
	2018	2019	2020	2021	2022	2018	2019	2020	2021	2022	2018	2019	2020	2021	2022
Acque sotterranee	13%	20%	32%	33%	44%	86%	94%	73%	30%	36%	0%	0%	0%	0%	0%
Acque superficiali	7%	8%	33%	36%	68%	100%	100%	87%	70%	76%	87%	65%	39%	37%	31%
Biota	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	43%	100%	56%	0%	14%	0%	0%	0%

Nelle acque superficiali della regione è quindi presente una contaminazione diffusa, che tocca anche le acque sotterranee. È quanto ha confermato già nel 2020⁴ l'allora direttore tecnico di ARPAT, Guido Spinelli, nel corso di un'audizione alla Commissione parlamentare di inchiesta sulle attività illecite connesse al ciclo dei rifiuti e su illeciti ambientali ad esse correlati, la cosiddetta Commissione ecomafie. Come riportano i verbali dell'audizione, Spinelli spiega che il monitoraggio dei PFAS in Toscana è iniziato nel 2017, prima concentrato sull'asta dell'Arno e poi ampliato nel tempo ad altre aree. Secondo l'ex direttore tecnico ARPAT, il maggiore apporto di PFAS nella regione deriva dagli effluenti del distretto tessile pratese, di quello vivaistico pistoiese (per la presenza di PFAS nei fitofarmaci), e del distretto conciario tra le province di Pisa e Firenze. Stando a quanto dichiarato allora, ARPAT ha svolto un monitoraggio delle specie ittiche anche in mare, rilevando la presenza della molecola PFOS in quasi tutti i campioni.

Gli esiti delle indagini periodiche di ARPAT sono consultabili online⁵. Tra le aree in cui sono note criticità c'è il Canale Usciana a Castelfranco di Sotto (PI), già attenzionato dall'indagine del CNR del 2013. In base alle informazioni fornite da ARPAT⁶ l'impianto di depurazione Aquarno, che scarica nel canale Usciana, tratta principalmente i reflui di origine industriale conferiti via fognatura da tutta l'area del Distretto Conciario Toscano situata sulla riva destra dell'Arno⁷. Le analisi effettuate da ARPAT nel 2021⁸ hanno mostrato un impatto significativo dello scarico del depuratore con un aumento delle concentrazioni di alcuni PFAS (a valle dello scarico) soprattutto nei mesi estivi. Gli incrementi interessavano diverse molecole monitorate, nell'ordine delle decine o centinaia di nanogrammi per litro per i composti PFBS, PFPeA, PFHxA e PFOA. Discorso a parte merita il PFBA, per il quale, nel settembre 2021, fu registrato un incremento record di oltre 8600 nanogrammi per litro a valle dello scarico. I monitoraggi del 2022 hanno confermato i dati del 2021 e più in generale l'impatto dell'impianto di depurazione, con incrementi complessivi che raggiungono alcune centinaia di nanogrammi, soprattutto nei mesi estivi⁹. Dalla consultazione del database ARPAT¹⁰ emerge una costanza di criticità

⁴https://documenti.camera.it/leg18/resoconti/commissioni/stenografici/html/39/audiz2/audizione/2020/01/27/indice_stenografico.0057.html

⁵ <https://sira.Arpat.toscana.it/sira/acqua.php>

⁶<https://www.Arpat.toscana.it/notizie/Arpatnews/2021/097-21/esiti-dei-controlli-Arpat-allo-scarico-finale-del-depuratore-aquarno-a-santa-croce-sullarno-pisa/>

⁷ Agli scarichi del distretto conciario si aggiungono gli scarichi di origine civile (provenienti dai comuni di Santa Croce sull'Arno, Fucecchio, Castelfranco di Sotto e Santa Maria a Monte), quelli di alcune installazioni industriali (AIA HASI S.p.A. ex Waste Recycling, Ideaverde Srl, Cromochim S.p.A. e Gruppo Mastrotto S.p.A) e i reflui derivanti dalle operazioni di pulizia dei collettori fognari interni alle aziende e il percolato proveniente dalle discariche esaurite della zona.

⁸<https://www.Arpat.toscana.it/notizie/Arpatnews/2021/097-21/esiti-dei-controlli-Arpat-allo-scarico-finale-del-depuratore-aquarno-a-santa-croce-sullarno-pisa/>

⁹ <https://www.Arpat.toscana.it/notizie/2023/controllo-aia-impianto-di-depurazione-aquarno/tabella-usciana-2022.pdf>

¹⁰ <https://sira.Arpat.toscana.it/sira/acqua.php> consultato il 27 febbraio 2024.

riscontrate negli ultimi cinque anni sia sul canale Usciana che nell'Arno a Fucecchio. Ad esempio, la concentrazione più elevata di PFOS è stata registrata nel campione prelevato il 30 marzo 2023 nell'Arno a Fucecchio (444 nanogrammi/litro), mentre la concentrazione più alta di PFBS è stata riscontrata nell'Usciana il 30 settembre 2019 (441 nanogrammi/litro).

Le indagini di ARPAT hanno di recente monitorato l'impatto dell'impianto di depurazione Cuio-Depur, situato in località San Romano nel comune di San Miniato (PI), e deputato alla depurazione delle acque reflue conciarie e del cuoio delle aziende ubicate in riva sinistra dell'Arno¹¹. I monitoraggi degli scarichi¹² effettuati nel 2022 hanno previsto i campionamenti delle acque superficiali nel fiume Arno, a monte e a valle dell'immissione del rio Malucco, oltre che a monte e a valle dell'immissione dello scarico finale dell'impianto. Per la prima volta, a partire dal mese di dicembre 2022, nell'acqua superficiale del Rio Malucco e del fiume Arno, sono state ricercati i PFAS (PFBA, PFBS, PFPeA, PFHxA, PFOS e PFOA). Da quanto emerge i PFAS, seppure presenti, hanno mostrato valori a monte e valle dello scarico inferiori agli SQA.

Relativamente agli altri distretti industriali toscani non emergono monitoraggi con focus specifici su impianti di depurazione del distretto cartario lucchese, sebbene i dati riportati dall'inchiesta europea "Forever Pollution Project"¹³, coordinata dal quotidiano francese Le Monde, mostrino più di qualche criticità. A titolo di esempio, nel 2021, lungo l'asta del Fiume Serchio a Lucca - sia nella zona di Ponte San Quirico che nella località Piaggione - in esemplari di Cavedano europeo furono registrate concentrazioni rilevanti di PFOS. Per il distretto tessile di Prato, i campionamenti effettuati negli ultimi anni hanno spesso confermato quanto già evidenziato dal CNR nel 2013, con valori elevati per numerosi PFAS nel fiume Ombrone (nelle stazioni di Carmignano e Poggio a Caiano).

L'indagine di Greenpeace Italia

Per provare a capire quale fosse il reale impatto di alcuni distretti industriali, nel mese di gennaio 2024 Greenpeace Italia ha eseguito dei campionamenti in alcuni fiumi della Toscana, ubicati in aree interessate dagli scarichi del distretto tessile, conciario, cuoio, cartario e florovivaistico (si veda la Tabella 4 per ulteriori informazioni). Nella maggior parte dei casi, i campioni sono stati raccolti nei corsi d'acqua sia a monte che a valle dello scarico dei depuratori o di distretti industriali.

In ogni sito oggetto d'indagine il campione è stato prelevato con l'ausilio di una bottiglia d'acciaio, precedentemente sciacquata con acqua demineralizzata. I campioni raccolti sono stati trasferiti in bottiglie e, data l'alta volatilità delle sostanze da monitorare, le bottiglie sono state colmate fino all'orlo per evitare spazio di testa. Una volta raccolti, i campioni di acqua sono stati conservati a basse temperature sia nel trasporto che nella fase precedente le analisi. L'analisi dei campioni è stata condotta da un laboratorio indipendente certificato.

La ricerca di sostanze poli e perfluoroalchiliche (PFAS) nella analisi di laboratorio è avvenuta in due modi: tramite l'analisi target sono state quantificate singolarmente 57 molecole, mentre con

¹¹ A cui si aggiungono le acque reflue, prevalentemente scarichi domestici, provenienti dagli agglomerati urbani di Montopoli in Val d'Arno (PI), San Miniato (PI) e relative frazioni.

¹² <https://www.Arpato.toscana.it/notizie/2023/controllo-depuratore-cuoio-depur-2023/depuratore-consorzio-cuoio-depur-spa-a-san-romano-esiti-del-controllo-aia/>

¹³ https://www.lemonde.fr/en/les-decodeurs/article/2023/02/23/forever-pollution-explore-the-map-of-europe-s-pfas-contamination_6016905_8.html

la quantificazione di PFAS totale mediante metodo del AOF (*Adsorbable Organic Fluoride*) è stata eseguita un'analisi aspecifica. Ulteriori dettagli sono forniti in appendice (2 e 3).

Tabella 4. Località di campionamento. Per ulteriori dettagli si vedano le figure successive.

Località	Settore industriale	Data	Comune	Coordinate
Fiume Bisenzio (monte)	Tessile	23/01/2024	Prato (PO)	43.9044247 N 11.1169946 E
Fiume Bisenzio (valle)	Tessile	23/01/2024	Signa (FI)	43.7826131 N 11.1009014 E
Fosso Calicino	Tessile	23/01/2024	Prato (PO)	43.8769997 N 11.0181606 E
Torrente Brana (monte)	Florovivaistico	24/01/2024	Pistoia (PT)	43.9207385 N 10.9413656 E
Torrente Brana (valle)	Florovivaistico	24/01/2024	Agliana (PT)	43.8779451 N 11.0086790 E
Bacino Ombrone (Vincio di Montagnana, monte distretto tessile)	Tessile	24/01/2024	Pistoia (PT)	43.9268453 N 10.8822189 E
Bacino Ombrone (Ombrone, valle distretto tessile)	Tessile	25/01/2024	Carmignano (PO)	43.7770319 N 11.0648900 E
Pescia di Collodi (Monte Depuratore Consorzio Torrente Pescia)	Cartario	24/01/2024	Collodi (LU)	43.8967667 N 10.6548305 E
Pescia di Collodi (Valle Depuratore Consorzio Torrente Pescia)	Cartario	24/01/2024	Collodi (LU)	43.8822874 N 10.6698033 E
Consorzio Aquapur (Monte), Rio Frizzone	Cartario	24/01/2024	Porcari (LU)	43.8215625 N 10.5985045 E
Consorzio Aquapur (Valle), Rio Frizzone	Cartario	24/01/2024	Porcari (LU)	43.8174130 N 10.5961955 E
Consorzio Cuoio Depur (Monte), Rio Malucco	Cuoio/conciario	25/01/2024	San Miniato (PI)	43.6943687 N 10.7679091 E
Consorzio Cuoio Depur (Valle), Rio Malucco	Cuoio/conciario	25/01/2024	San Miniato (PI)	43.6950746 N 10.7668161 E

Canale Usciana (Monte depuratore Aquarno)	Conciario	25/01/2024	Santa Croce sull'Arno (PI)	43.7343400 N 10.7594843 E
Canale Usciana (Valle depuratore Aquarno)	Conciario	25/01/2024	Castelfranco di Sotto (PI)	43.7233547 N 10.7340878 E

Risultati

L'analisi target ha permesso di rilevare la presenza dei PFAS in tutti i campioni analizzati, seppur con differenti livelli di contaminazione e compresi tra 5,8 e 290,9 nanogrammi/litro. Viceversa, l'applicazione della quantificazione di PFAS totale (AOF) ha permesso di individuare valori superiori al limite di rilevabilità solo in alcuni campioni proprio a causa dell'elevato limite di rilevabilità strumentale di questa tecnica (1000 nanogrammi/litro o 1 microgrammo/litro). Tutti i dettagli sono disponibili in appendice 4.

I risultati dell'analisi target hanno mostrato le concentrazioni più elevate nel Rio Malucco sia a monte (290,9 nanogrammi/litro come somma dei 57 PFAS analizzati) che a valle del depuratore Cuoio-Depur (223,8 nanogrammi/litro, somma di PFAS).

Anche nel Fosso Calicino a Prato, che riceve i reflui di uno dei depuratori ubicati nel distretto tessile (quello di Calice), sono state rilevate concentrazioni elevate (241 nanogrammi/litro, somma di PFAS). Anche i quantitativi misurati nel fiume Ombrone a Carmignano, a valle del distretto tessile, e nel Rio Frizzone, a valle dello scarico del depuratore Aquapur di Porcari, mostrano concentrazioni elevate (rispettivamente 116,5 nanogrammi/litro e 107,6 nanogrammi/litro come somma di PFAS). I valori più bassi per il parametro somma di PFAS sono stati riscontrati nel Vincio di Montagnana (5,8 nanogrammi/litro), nel Torrente Pescia a monte del depuratore (8,3 nanogrammi/litro) e nel Rio Frizzone a monte del depuratore Aquapur (11,7 nanogrammi/litro).

I valori più elevati vengono in larga parte confermati anche dall'analisi dei PFAS totali (AOF). Nello specifico i livelli di contaminazione più elevati sono emersi nel Fosso Calicino a valle del depuratore di Calice a Prato (4800 nanogrammi/litro), seguito dal canale Usciana a valle del depuratore Aquarno (4500 nanogrammi/litro) e nel Rio Frizzone a valle del depuratore Aquapur (3900 nanogrammi/litro). Questi dati, insieme a quelli dell'analisi target, evidenziano un chiaro impatto dello scarico dei depuratori.

Distretto Tessile (Fiumi Bisenzio e Ombrone)

Gli esiti dei campionamenti effettuati lungo l'asta del fiume Bisenzio a monte della città di Prato e del distretto tessile mostrano valori piuttosto bassi (15,1 nanogrammi/litro per la somma di PFAS) (Figura 2). Delle 57 molecole prese in esame nelle indagini di laboratorio il PFBA e il 6:2 FTS sono presenti in maggiori quantità (7,5 e 6,5 nanogrammi/litro rispettivamente). Al contrario, il valore del parametro somma di PFAS, nel campione di Signa a valle del distretto tessile, pur non essendo molto elevato, raddoppia: è infatti pari a 32,2 nanogrammi/litro poco prima della confluenza del fiume in Arno. In questo campione le singole molecole più abbondanti sono risultate il PFBA (21,6 nanogrammi/litro) e il 6:2 FTS (7,4 nanogrammi/litro). L'analisi tramite AOF invece fornisce informazioni più esaustive: a valle del distretto è pari a 3800 nanogrammi/litro, una concentrazione quasi tripla rispetto a monte (1300 nanogrammi/litro).

Nel bacino del Fiume Ombrone (Figura 2) si riscontrano differenze più marcate, con il parametro somma di PFAS che risulta più di 20 volte superiore a valle rispetto a monte del distretto tessile pratese. Nel Vincio di Montagnana, la somma di PFAS è pari a 5,8 nanogrammi/litro (il valore più basso in assoluto riscontrato nella campagna di monitoraggio di Greenpeace Italia), mentre nel campione prelevato a valle del distretto, nel comune di Carmignano e prima della confluenza in Arno, la somma totale di PFAS è pari a 116,5 nanogrammi/litro. In quest'ultimo sito i PFAS più presenti sono risultati il PF4OPeA (50,4 nanogrammi/litro), il 4:2 FTS (14,2 nanogrammi/litro), il PFHpA e il PFODA (entrambi alla concentrazione di 12,8 nanogrammi/litro) e il PFNS (12,1 nanogrammi/litro): si tratta di molecole non rilevate nel campione prelevato a monte. L'analisi tramite AOF ha invece rilevato concentrazioni inferiori al limite di quantificazione in entrambi i campioni.

Discorso a parte merita il Rio Calicino (Figura 2), corso d'acqua afferente al bacino dell'Ombrone, in cui confluiscono i reflui di uno dei depuratori del distretto tessile di Prato (quello di Calice). In questo campione la somma di PFAS è risultata tra le più elevate (241 nanogrammi/litro), con elevate concentrazioni di PFBA e PFBS (superiori ai 50 nanogrammi/litro), PFHxA e PFOA.

Gli elevati livelli di contaminazione sono confermati anche dall'analisi AOF: qui sono stati individuati i livelli più alti dell'intera indagine di Greenpeace Italia (4800 nanogrammi/litro).

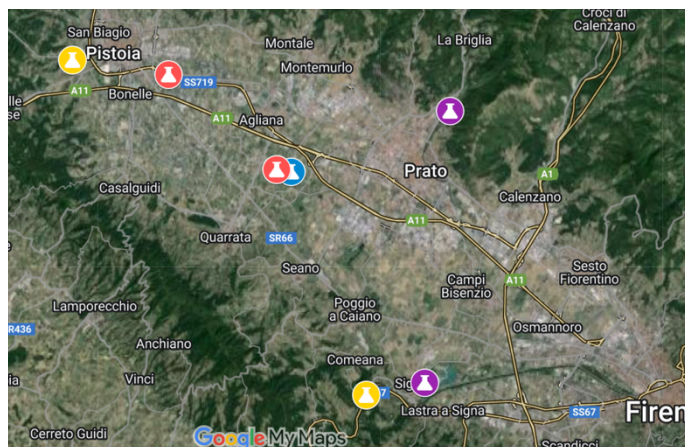


Figura 2. Punti di prelievo dei campioni lungo il fiume Bisenzio (icone Viola), Calice (icona blu), Ombrone-Vincio di Montagnana (icone gialle) e Torrente Brana (icone rosse)

Distretto Florovivaistico

Le indagini effettuate lungo l'asta del torrente Brana (Figura 2) mostrano concentrazioni in linea con quelle registrate da ARPAT negli anni scorsi. I campioni mostrano livelli di PFAS più elevati nel punto di campionamento vicino alla città di Pistoia (Brana Monte, 85,9 nanogrammi/litro per la somma di PFAS) mentre a valle, prima della confluenza nel fiume Ombrone, si registra una contaminazione inferiore, pari a 47,3 nanogrammi/litro. Le differenze di contaminazione sono riconducibili principalmente al PFPeA (differenza tra monte e valle: 24,4 nanogrammi/litro), al PFOA e al PFBA. Quest'ultimo composto risulta tra i più abbondanti in entrambi i campioni (29,8 nanogrammi/litro a monte e 22,3 nanogrammi/litro a valle). Sono però necessarie ulteriori indagini per spiegare le differenze di contaminazione tra valle e monte, e la loro eventuale riconducibilità alla presenza di fonti inquinanti locali o alla

vicinanza del depuratore di Pistoia. Il parametro AOF invece mostra valori inferiori ai limiti di rilevabilità analitica in entrambi i campioni.

Distretto Cartario (Pescia di Collodi e depuratore Aquapur)

Lungo l'asta della Pescia di Collodi (Figura 3) sono stati effettuati due campionamenti: a monte e a valle dello scarico del depuratore del consorzio Torrente Pescia. Mentre a monte i valori sono bassi (8,3 nanogrammi/litro per la somma di PFAS), a valle dello scarico i livelli di contaminazione sono pari a 21,1 nanogrammi/litro (somma di PFAS). In quest'ultimo campione il 6:2 FTS è il composto più presente (11 nanogrammi/litro). Il parametro AOF conferma questo risultato: risulta pari a 1100 nanogrammi/litro a valle del depuratore mentre a monte risulta inferiore ai limiti di rilevabilità strumentale.

Il quadro è ben diverso per il Rio Frizzone dove confluiscono gli scarichi del depuratore Aquapur (Figura 3). Nel campione prelevato a valle del depuratore la quantità totale di PFAS è di 107,6 nanogrammi/litro per il parametro somma di PFAS: circa 9 volte superiore rispetto al campione prelevato nello stesso fiume a monte dello scarico del depuratore. I PFAS più abbondanti sono risultati il PFBA, il 6:2 FTS e il PFHpA. A monte invece il parametro somma di PFAS è in linea con i campioni meno contaminati individuati in questa indagine (11,7 nanogrammi/litro per la somma di PFAS).

Queste osservazioni sono confermate anche dalla misurazione del parametro AOF: a monte risulta inferiore al limite di rilevabilità analitica, mentre a valle è pari a 3900 nanogrammi litro, un valore in linea con quelli registrati nei siti di campionamento più contaminati del distretto tessile e conciario.

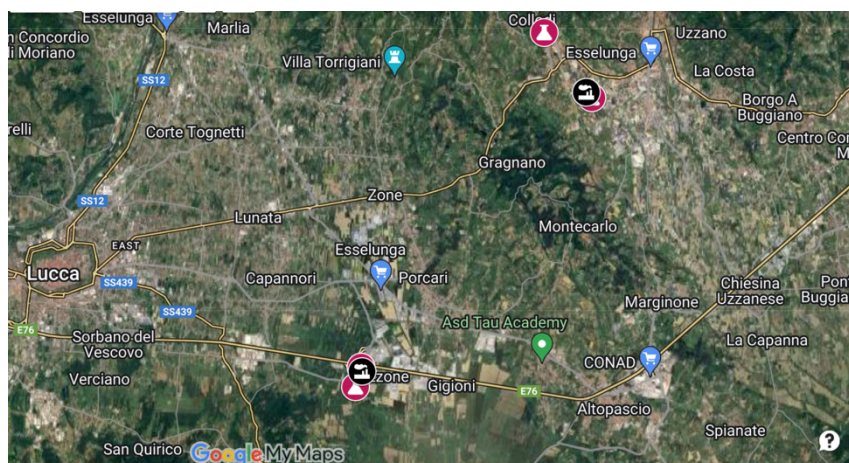


Figura 3. Punti di prelievo dei campioni (icone rosse) a monte e a valle di due depuratori del distretto cartario (consorzio Torrente Pescia a Collodi e Aquapur a Porcari).

Distretto conciario e del cuoio

Le indagini effettuate lungo il canale Usciana (Figura 4) mostrano differenze rilevanti prima e dopo l'immissione dei reflui del depuratore Aquarno. Mentre a monte il parametro somma di PFAS risulta pari a 44,8 nanogrammi/litro, a valle risulta quasi il doppio (81 nanogrammi/litro). I PFAS più presenti e che incrementano maggiormente le concentrazioni dopo l'immissione dello scarico del depuratore Aquarno sono il PFBS e il 6:2 FTS. L'aumento dei livelli di inquinanti è confermato anche dall'analisi AOF: mentre a monte risulta inferiore al limite di

rilevabilità analitica, a valle del depuratore Aquarno raggiunge uno dei valori più elevati (4500 nanogrammi/litro).



Figura 4. Punti di prelievo dei campioni (icone verdi) lungo il canale Usciana, a monte e a valle del depuratore Aquarno.

Una situazione differente caratterizza il Rio Malucco prima e dopo l'immissione dello scarico del depuratore Cuoio-Depur (Figura 5). Mentre a valle il parametro somma di PFAS è pari a 223,8 nanogrammi/litro, a monte risulta superiore (290,9 nanogrammi/litro). Anche il parametro AOF mostra la stessa tendenza: a monte risulta maggiore rispetto a valle dello scarico (3,4 e 1,3 nanogrammi/litro rispettivamente). È verosimile che i valori elevati registrati prima dello scarico del depuratore siano riconducibili alla presenza di altre fonti di contaminazione che insistono nell'area. Ciò è confermato anche dalle differenze nella concentrazione di alcuni PFAS nei due campioni. Mentre nel campione prelevato prima dello scarico il PFBS era il composto più abbondante (200,9 nanogrammi/litro) seguito dal PFOA (18,3 nanogrammi/litro), a valle invece le concentrazioni e le tipologie di alcuni dei composti rilevati cambiano radicalmente. Il più abbondante risulta il PFHpA (42,7 nanogrammi/litro), seguito da PFHxA (30 nanogrammi/litro) e PFBA 28,1 (nanogrammi/litro). Questi ultimi dati, pur necessitando di ulteriori conferme, evidenziano un apporto significativo di PFAS da parte dello scarico del depuratore Cuoio-Depur nel Rio Malucco.

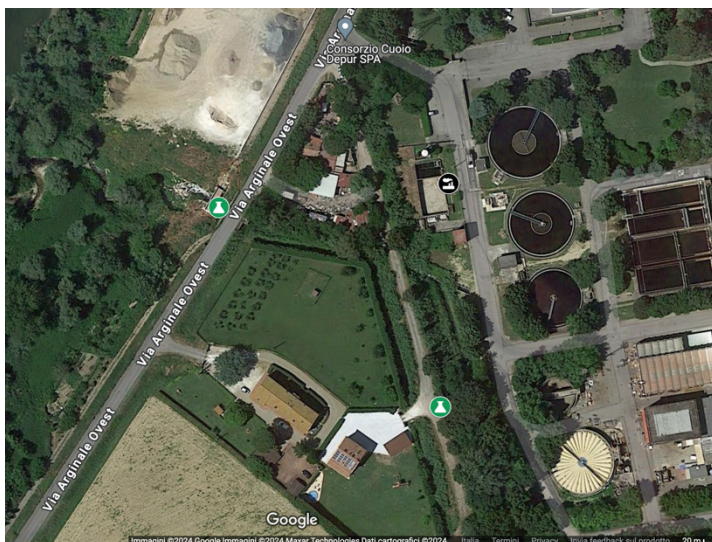


Figura 5. Punti di prelievo dei campioni (icone verdi) lungo il Rio Malucco, a monte e a valle del depuratore Cuoio-Depur.

Conclusioni

I risultati dell'indagine di Greenpeace Italia confermano quanto già noto dai dati del CNR del 2013 e dai successivi dati ARPAT. In Toscana esistono alcuni siti e distretti produttivi che contribuiscono alla contaminazione da PFAS delle acque superficiali. Ai già noti distretti conciario e tessile, e in misura minore florovivaistico, si aggiungono quello del cuoio e della carta. Il settore della carta, come il tessile e il conciario, è noto per utilizzare PFAS in alcune fasi produttive. Partendo da alcuni dati della Food and Drug Administration degli Stati Uniti è stato stimato che una cartiera può emettere tra 40 e 100 chilogrammi di PFAS al giorno¹⁴. Uno studio recente condotto in Norvegia ha evidenziato come queste molecole siano presenti in diversi prodotti in carta, sia vergine che riciclata¹⁵.

In questo settore, soprattutto per gli imballaggi a contatto con gli alimenti, esistono già numerose alternative ai PFAS come dimostrano i dati dell'OECD¹⁶ e le recenti iniziative legislative in Danimarca¹⁷.

Il tessile e conciario rappresentano altri due settori in cui è già possibile fare a meno di queste sostanze come dimostrano numerosi casi di aziende virtuose. Partendo dalla tracciabilità delle filiere e implementando la gestione del rischio chimico nelle varie fasi produttive, numerose realtà hanno eliminato l'uso dei PFAS. A tal proposito è doveroso citare l'impegno di alcune decine di piccole e medie imprese aderenti al Consorzio Italiano Detox¹⁸ con sede a Prato che, già dal 2015, facendo propri i principi della campagna Detox di Greenpeace, hanno adottato sistemi virtuosi di gestione e monitoraggio oltre alla sostituzione dei PFC/PFAS con alternative più sicure¹⁹.

¹⁴ Paper mills as a significant source of PFAS contamination, but who's watching?

<http://blogs.edf.org/health/2018/05/21/pfas-paper-mills/>

¹⁵ H.A. Langber et al. (2024). Recycling of paper, cardboard and its PFAS in Norway. Journal of Hazardous Materials Letter, Vol 5, 100096

¹⁶ <https://www.oecd.org/chemicalsafety/portal-perfluorinated-chemicals/PFASs-and-alternatives-in-food-packaging-paper-and-paperboard.pdf>

¹⁷ <https://www.oecd.org/chemicalsafety/portal-perfluorinated-chemicals/countryinformation/denmark.htm>

¹⁸ <https://consorziodetox.it/>

¹⁹ https://www.confindustriatoscaneanord.it/media/DETOX/CTN_CaseStudyPFC_07_2016_.pdf

I composti poli e perfluoroalchilici trovano ampio impiego anche in pesticidi e fitofarmaci, pertanto, non sorprende trovare queste molecole nelle acque del torrente Brana, che attraversa un'area fortemente impattata da attività florovivaistiche. Secondo un report²⁰ di *Pesticide Action Network* e *Generations futures* il 12% dei principi attivi dei fitofarmaci autorizzati nell'Unione Europea sono PFAS. Si tratta di sostanze che vengono deliberatamente spruzzate sui campi, contaminando acqua e ambiente. I livelli di contaminazione riscontrati nel Brana, seppur inferiori rispetto a quelli registrati nei corsi d'acqua vicini a distretti tessili, conciario, cuoio e cartario, necessitano comunque di essere attenzionati.

Le richieste di Greenpeace

L'indagine condotta in Toscana conferma come la contaminazione da PFAS sia diffusa con picchi di inquinamento in aree prossime a distretti produttivi noti per utilizzare queste molecole, come tessile e conciario. A questi comparti produttivi già noti, si aggiunge il rilevante contributo anche del distretto cartario, e nello specifico degli scarichi del depuratore Aquapur. Il quadro di contaminazione, in teoria noto alle autorità regionali sin dalla pubblicazione del CNR-IRSA del 2013, è confermato anche dai dati ARPAT degli ultimi anni. La stessa agenzia, peraltro, nel 2022 rivela la presenza di queste molecole in numerosi siti monitorati (nel 76% delle acque superficiali, nel 36% delle acque sotterranee e nel 56% dei campioni di biota). Nonostante la situazione sia nota e tutt'altro che rassicurante, le autorità locali, in primo luogo la Regione, non hanno ancora messo in atto interventi che affrontino seriamente il problema. Sebbene ARPAT esegua periodiche indagini, le capacità analitico-strumentali dell'agenzia vengono sfruttate solo in parte per attività di monitoraggio efficaci volte a individuare le fonti inquinanti.

La Toscana, già al centro di numerosi casi di inquinamento emblematici (si veda lo scandalo KEU²¹ o quello delle balle di Piombino²² ad esempio), deve affrontare seriamente un problema noto da molti anni.

Un buon primo passo potrebbe essere fissare limiti allo scarico dei PFAS nell'ambiente per arginare le numerose criticità ambientali note da tempo. Sia il Piemonte che il Veneto, in assenza di provvedimenti nazionali, si sono dotate di regolamentazioni regionali che, seppur discutibili per via dei livelli di inquinamento ancora oggi consentiti, rappresentano comunque un segnale di indirizzo politico.

Di fronte a un inquinamento di vasta portata, confermato anche dai dati di Greenpeace, è doveroso che la Regione Toscana si occupi seriamente del problema senza perdere altro tempo. Per questo Greenpeace chiede alle istituzioni regionali di:

- avviare subito una campagna estensiva di monitoraggio sugli scarichi industriali tramite il suo braccio operativo ARPAT. Risulta non più rinviabile definire ancora meglio il quadro di contaminazione, ad esempio con approfondite indagini nel distretto cartario, e individuare tutte le fonti inquinanti per bloccarle e fermare a monte l'inquinamento;
- farsi promotrice di un piano di riconversione industriale di tutti quei processi produttivi responsabili dell'immissione di PFAS nell'ambiente, anche considerando la forte vocazione manifatturiera della regione, con alcune lavorazioni che rappresentano eccellenze del Made in Italy;

²⁰ <https://www.pan-europe.info/press-releases/2023/11/new-report-exposes-hidden-threat-pfas-presence-pesticides>

²¹ <https://www.editorialedomani.it/fatti/inchiesta-keu-ndrangheta-impreditori-indagati-smaltimento-rifiuti-toscana-r15p51i6>

²² <https://www.iltirreno.it/piombino/cronaca/2020/06/26/news/ecoballe-il-giallo-della-fideiussione-esposto-di-greenpeace-contro-il-presidente-rossi-1.39012591>

- attivare al più presto i propri organi sanitari (ASL) per avviare indagini capillari volte a ricercare i PFAS nelle acque potabili, soprattutto nelle aree dove già oggi (e da anni) si registrano elevati livelli di contaminazione ambientale.

Appendice 1

Con la Direttiva 2013/39/UE, il PFOS è stato inserito nella lista delle sostanze pericolose prioritarie per le acque. La normativa italiana (D. Lgs. 172/2015) ha stabilito per i PFAS standard di qualità ambientale (SQA) non solo per il PFOS ma anche per altre 5 molecole (PFBA, PFPeA, PFHxA, PFBS e PFOA) nelle acque superficiali, nonché valori di riferimento per la qualità delle acque sotterranee (D.M. del 6 luglio 2016) per 5 molecole PFAS (PFPeA, PFHxA, PFBS, PFOA e PFOS). Se prendiamo come unità di misura il nanogrammo per litro (ng/l), il PFOS deve rispettare il valore di 0,65 medi annui nelle acque superficiali, 30 medi annui nelle acque sotterranee e 9100 ng/kg peso umido negli organismi (biota). Gli altri PFAS invece hanno limiti medi annui che vanno dai 100 ng/l del PFOA ai 7.000 ng/l del PFBA nelle acque sotterranee e superficiali ma non per il biota (si veda Tabella 5). Per altri PFAS monitorati da diverse agenzie regionali non sono disponibili valori di SQA, così come non esiste un parametro di riferimento per tutte le altre molecole che appartengono al gruppo dei PFAS (oltre 10 mila sostanze).

Tabella 5 Standard di Qualità ambientale (SQA) fissati in Italia nelle acque superficiali e sotterranee (per ulteriori dettagli si vedano il D. Lgs. 172/2015 e il DM 6 luglio 2016). Le concentrazioni sono espresse in nanogrammi pe litro.

Sostanza	SQA-Media Annua acque superficiali	SQA-Media Annua acque sotterranee
PFBA	7000	
PFPeA	3000	3000
PFHxA	1000	1000
PFBS	3000	3000
PFOA	100	500

Appendice 2

L'analisi target di ricerca di sostanze PFAS è la tecnica tradizionale di elezione per la verifica e la quantificazione di possibili contaminazioni delle acque riconducibili a processi antropici. Si basa su un principio di interazione fra i PFAS e una fase solida funzionalizzata che garantisce un processo di arricchimento delle sostanze contaminanti, le quali possono essere successivamente eluite per la successiva indagine di quantificazione. La tecnica SPE (*solid phase extraction*) è la base di moltissimi metodi ufficiali di indagine per la ricerca e quantificazione di molecole PFAS in matrice acquosa (es. metodi EPA 537.1, EPA 1633): partendo da un volume di acqua di 500 ml, si esegue un processo di arricchimento mediante aspirazione

dell'acqua in un sistema da vuoto; terminata la fase di arricchimento, si esegue un processo di lavaggio e purificazione al termine del quale si esegue un processo di eluizione per la successiva fase di quantificazione strumentale. L'approccio target ha garantito nel corso degli anni il monitoraggio dei PFAS presenti nell'ambiente a seguito di inquinamento antropico. A causa dei continui aggiornamenti di formulazioni chimiche, i laboratori sviluppano continuamente aggiornamenti dei metodi di prova per garantire una copertura delle nuove sostanze PFAS introdotte nei processi produttivi. È tuttavia evidente che oggi l'approccio target da solo non basta: le aziende chimiche ricorrono sempre più a nuove formulazioni e a molecole ignote.

È infatti noto che all'ampio gruppo dei PFAS appartengono oltre 10 mila molecole, molte delle quali non note e altre di difficile quantificazione analitica. Recentemente numerosi approcci analitici sono stati proposti per provare a determinare, in modo più esaustivo, la presenza di composti organofluorurati, di cui i PFAS fanno parte, in campioni d'acqua di scarico e di fiumi. Tra questi figurano la misurazione del fluoro organico estraibile (EOF), alcuni metodi basati sull'ossidazione e, appunto, la quantificazione del fluoro organico adsorbibile (AOF). Questo metodo di indagine permette di ottenere una caratterizzazione ad ampio spettro della possibile presenza e/o contaminazione da PFAS nelle acque, seppur in modo aspecifico. La quantificazione del AOF si basa sul principio di adsorbimento dei contaminanti chimici su cartucce di carbone attivo, le quali sono successivamente sottoposte ad un processo di conversione termica ossidativa, i cui prodotti sono raccolti per successiva quantificazione dello ione fluoruro mediante cromatografia ionica. Il metodo di prova adottato dal laboratorio per la verifica del AOF è basato sul metodo di prova EPA 1621²³, il quale richiede una concentrazione di un volume di acqua (pari a 100 ml) attraverso una doppia cartuccia di carbone (cartuccia principale per misurazione quantitativa del AOF, cartuccia di sicurezza per verifica di saturazione della cartuccia principale). Le due cartucce vengono analizzate in sequenza e il contenuto di AOF risultante dalla doppia quantificazione è sommato per l'ottenimento del dato complessivo della presenza di AOF nel campione in esame. Lo studio del parametro AOF, pur non garantendo gli stessi limiti di quantificazione delle tradizionali tecniche di investigazione cromatografica basati sull'analisi target, permette di ampliare lo spettro di ricerca a molecole di PFAS che non sono attualmente monitorate (nuovi composti emergenti), oligomeri e polimeri di prodotti perfluorurati (ad esempio AFFF -*aqueous film forming foam*), non verificabili con altre tecniche investigative.

Appendice 3

La verifica della presenza di PFAS target è stata condotta su aliquota di acqua preventivamente concentrata con tecnica SPE (solid phase extraction) e successivamente analizzata con tecniche cromatografiche quali LC-MS/MS e HS-GC-MS per la presenza di PFCA e FTOH rispettivamente. La concentrazione in SPE è stata effettuata utilizzando colonne WAX (Weak Anion Exchange - nello specifico colonna Bond Elut PFAS WAX SPE contenenti 200mg di fase assorbente) in accordo alle metodiche di preparazione previste dai metodi EPA 533, EPA 1633 e ISO 21675, utilizzando un volume iniziale di 250ml; in seguito al processo di concentrazione, l'eluato finale concentrato e utilizzato per l'analisi è pari a 1ml. Al fine di verificare il recupero ed eventuale effetto della matrice durante la fase di indagine, l'aliquota iniziale è stata additivata di standard interni di PFAS marcati.

²³ <https://www.epa.gov/system/files/documents/2024-01/method-1621-for-web-posting.pdf>

La verifica quantitativa di PFCA è stata eseguita in cromatografia liquida con spettrometria di massa a triplo quadrupolo (LC-MS/MS), mentre la verifica di FTOH e FTA è stata eseguita mediante analisi gascromatografica in spazio di testa (HS-GC-MS).

La verifica del contenuto di AOF è stata eseguita in conformità al metodo di prova EPA 1621, utilizzando la strumentazione combustion ion chromatography (CIC) come metodo di quantificazione della presenza di fluoro. La preparazione del campione per l'analisi quantitativa consiste nella concentrazione di un volume di 100ml di acqua attraverso una doppia cartuccia di carbone attivo da 50mg – la funzione della doppia cartuccia (prima cartuccia definita cartuccia principale, la seconda definita sicurezza) è finalizzata a valutare possibili effetti di saturazione del carbone attivo della cartuccia principale, evitando fenomeni di incorretta quantificazione della presenza di PFAS. La stazione automatizzata di preparazione, a seguito della concentrazione del volume di acqua, esegue un ciclo di risciacquo con soluzione di nitrito di sodio per eliminare la presenza di fluoruri inorganici, eliminando così problemi di falsi positivi o sovrastima del contenuto di fluoruro. La determinazione quantitativa della presenza di PFAS è eseguita mediante combustione ossidativa delle cartucce di carbone: durante il processo di combustione ossidativa, le molecole di PFAS sono convertite in acido fluoridrico, il quale è assorbito in modo automatico su una soluzione di acqua ultrapura e successivamente iniettato in cromatografia liquida per la sua quantificazione. La misurazione del contenuto totale di AOF è data dalla somma dei contributi di fluoruro di entrambe le cartucce esaminate.

Appendice 4

Nelle tabelle sono riportate le concentrazioni delle singole sostanze individuate tramite analisi target, la loro somma (somma di PFAS) e la misurazione del parametro AOF. Tutte le concentrazioni sono espresse in nanogrammi litro. I valori risultati inferiori al limite di rilevabilità analitica sono indicati come <LOQ (il LOQ per le analisi target è pari 1 nanogrammo/litro, mentre per analisi AOF è pari 1000 nanogrammi/litro). Per tutti gli altri dettagli si vedano le sezioni precedenti.

Sito	Fiume Bisenzio (monte)	Fiume Bisenzio (valle)	Fosso Calcinone	Torrente Brana (valle)	Torrente Brana (monte)	Bacino Ombrone (Vincio di Montagnana, monte distretto tessile)	Bacino Ombrone (Ombrone, valle distretto tessile)
10:2 FTOH	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
8:2 FTI	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
10:2 FTS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ

4:2 FTS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
6:2 FTS	6,5	7,4	<LOQ	6,5	<LOQ	<LOQ	14,2
8:2 FTS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
FTA 8-2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
FTA 10-2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
FTA 6-2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
N-EtFOSE	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
N-MeFOSE	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
4:2 FTOH	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
6:2 FTOH	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
8:2 FTMAC	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
8:2 FTOH	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFDS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
HFPO-DA / GenX	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
HPFUnA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
HPFHpA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PF5OHxA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFNS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFBS	<LOQ	<LOQ	54,5	2,2	2,8	<LOQ	12,1
PFHpS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFHpA	<LOQ	<LOQ	24,8	1,1	3,3	<LOQ	7,8
PFHxA	1,1	1,8	44,3	2,3	4,1	<LOQ	12,8
3,6-OPFHpA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
H2PFDA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PF4OPeA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFBA	7,5	21,6	53,8	22,3	29,8	5,8	50,4
PFDA	<LOQ	<LOQ	4,3	<LOQ	1,7	<LOQ	1,5

PFD _o A	<LOQ	<LOQ	1,7	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFD _o S	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFH _x DA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFH _x S	<LOQ	<LOQ	2,3	<LOQ	1	<LOQ	<LOQ
PFES	<LOQ	<LOQ	18,1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	4,9
PFMS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1,6	<LOQ	<LOQ
PFNA	<LOQ	<LOQ	1,6	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFODA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFOA	<LOQ	1,4	32,7	1,9	7,3	<LOQ	12,8
PFOS	<LOQ	<LOQ	2,9	1,1	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFPeA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	9,9	34,3	<LOQ	<LOQ
PFPeS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFTA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFTArA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFUnA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFOAMe	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
N-EtFOSA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
N-MeFOSA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFOSA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFOI	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
9Cl-PF3OUdS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
9Cl-PF3ONS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFEESA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
8:2 PAP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
6:2 PAP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
8Cl-PFOS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
NaDONA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
SOMMA PFAS	15,1	32,2	241	47,3	85,9	5,8	116,5

AOF-PFAS totale	1300	3800	4800	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
-----------------	------	------	------	-------	-------	-------	-------

Sito	Pescia di Collo di (Monte Depuratore Consorzio Torrente Pescia)	Pescia di Collodi (Valle Depuratore Consorzio Torrente Pescia)	Consorzio Aquapuro (Monte), Rio Frizzone	Consorzio Aquapuro (Valle), Rio Frizzone	Consorzio Cuoio Depuratore (Monte), Rio Malucco	Consorzio Cuoio Depuratore (Valle), Rio Malucco	Canale Usciana (Monte depuratore Aquarno)	Canale Usciana (Valle depuratore Aquarno)
10:2 FTOH	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
8:2 FTI	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
10:2 FTS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
4:2 FTS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
6:2 FTS	<LOQ	11	1,1	18,4	18,2	17,8	9,6	16,5
8:2 FTS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
FTA 8-2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
FTA 10-2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
FTA 6-2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
N-EtFOSE	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
N-MeFOSE	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ

4:2 FTOH	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
6:2 FTOH	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
8:2 FTMAC	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
8:2 FTOH	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFDS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
HFPO-DA / GenX	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
HPFUnA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
HPFHpA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PF5OHxA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFNS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFBS	<LOQ	<LOQ	1,2	9,2	200,9	86,8	2,2	20,2
PFHpS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFHpA	1,7	<LOQ	<LOQ	16,5	14,8	42,7	1,3	4,7
PFHxA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	15,1	30	2,9	7,8
3,6-OPFHpA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
H2PFDA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PF4OPeA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFBA	5,4	5,8	6,2	41,3	<LOQ	28,1	19,1	20,8
PFDA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2,3	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFDoA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFDoS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFHxDA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFHxS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	11,3	7,6	5,7	<LOQ
PFES	1,2	1,2	3,2	6,3	<LOQ	1,1	2,7	2,9
PFMS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFNA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	8,2	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFODA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ

PFOA	<LOQ	1,8	<LOQ	8,7	18,3	7,6	1,3	6,4
PFOS	<LOQ	1,3	<LOQ	7,2	1,8	2,1	<LOQ	1,7
PFPeA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFPeS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFTA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFTArA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFUnA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFOAMe	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
N-EtFOSA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
N-MeFOSA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFOSA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFOI	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
9Cl-PF3OUdS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
9Cl-PF3ONS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFEESA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
8:2 PAP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
6:2 PAP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
8Cl-PFOS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
NaDONA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
SOMMA PFAS	8,3	21,1	11,7	107,6	290,9	223,8	44,8	81
AOF-PFAS totale	< LOQ	1100	< LOQ	3900	3400	1300	< LOQ	4500