

Distribuzione dei PFAS nelle acque italiane: i risultati del progetto

Stefano POLESELLO
IRSA-CNR, Brugherio
polesello@irsa.cnr.it



Bacini studiati:

- I principali fiumi
 - Po e tributari
 - Adige
 - Tevere
 - Arno
- Bacini con elevate pressioni antropiche
 - Brenta
 - Lambro
- Aree di transizione
 - Laguna di Venezia
 - Delta del Po

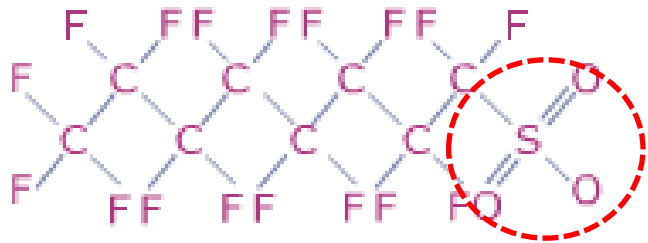
Matrici analizzate:

- Acque superficiali
- Acque sotterranee
- Acque potabili
- Acque di scarico
- Sedimenti
- Mitili (cozze e vongole)



Acidi perfluoroalchilici

Perfluoroalchil solfonati



PFOS (Perfluorooctane sulfonate)

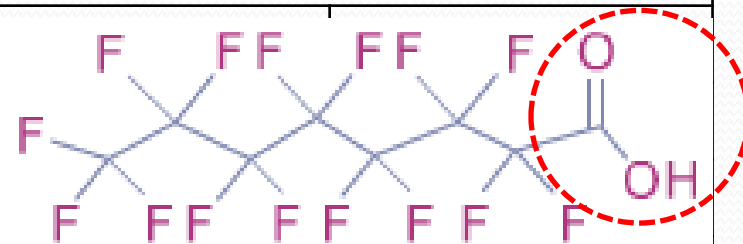
PFSA acidi perfluorosolfonici
(PFBS+PFH_xS+PFOS)

PFOA acido perfluoroottanoico

PFCAs_{short} acidi perfluorocarbossilici a catena corta
(PFBA+PFPeA+PFH_xA)

PFCAs_{long} acidi perfluorocarbossilici a catena lunga
(PFHpA+PFNA+PFDA+PFUnDA+PFDoDA)

Perfluoroalchil carbossilati



PFOA (Perfluorooctanoic acid)

PFOA	$C_7F_{15}COOH$
------	-----------------

PFNA	$C_8F_{17}COOH$
------	-----------------

PFDA	$C_9F_{19}COOH$
------	-----------------

PFUnDA	$C_{10}F_{21}COOH$
--------	--------------------

PFDoDA	$C_{11}F_{23}COOH$
--------	--------------------

Il metodo analitico

Poichè il progetto prevedeva il campionamento ed analisi di un elevato numero di campioni prelevati in un territorio vasto è stato necessario mettere a punto un metodo analitico automatizzato che:

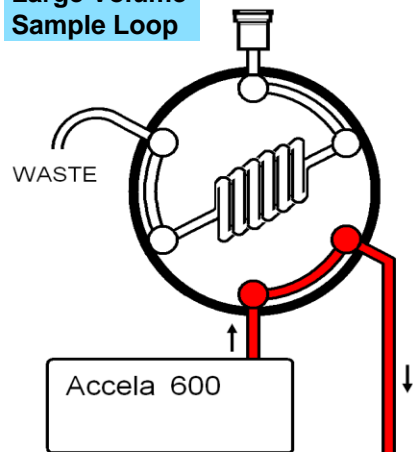
- *permettesse un alta produttività*
- *riducesse il volume di campione necessario*

➔ on-line SPE-UHPLC-MS-MS

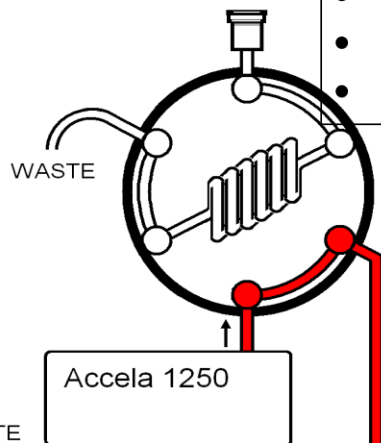
Estrazione On line : sistema Thermo EQUAN



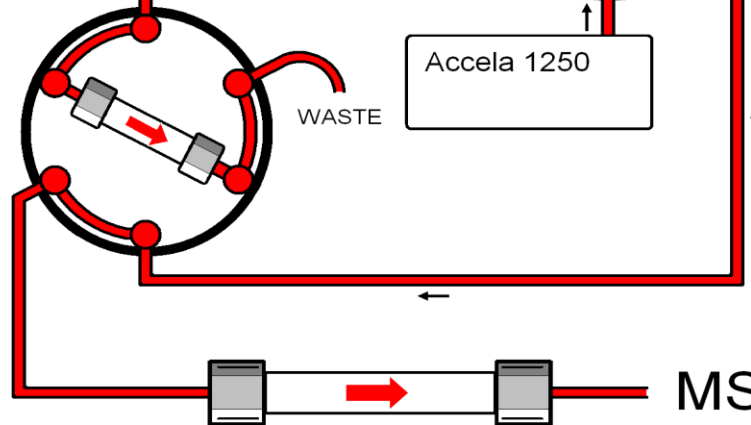
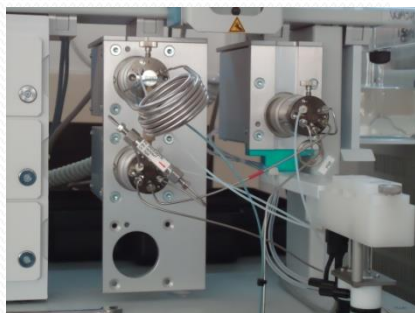
Large Volume Sample Loop



Conventional Volume Sample Loop



Preconcentration Column



On-line Extraction of PFCs: Conditions

- Column: 20x2.1 mm (12 μ m) Thermo GOLD aQ
- Mobile Phase: 2mM NH_4OAc +5%MeOH
- Flow Rate = 1200 $\mu\text{L}/\text{min}$
- Column Temperature: ambient
- Sample injection volume = 1-5 mL
- Gradient elution



TSQ Quantum Access MAX triple stage quadrupole mass spectrometer

Caratteristiche del metodo on-line

- Ridotto volume di campione (5 mL) (minor problemi in campionamento, trasporto e conservazione)
- Minimo trattamento del campione: centrifugazione e acidificazione
- Riduzione del tempo analitico totale (20 min)
- *Green Chromatography*

Il metodo da noi sviluppato e validato è in corso di pubblicazione:

istituto di ricerca sulle acque - cnr

NOTIZIARIO DEI METODI ANALITICI

ISSN:1974-8345

Analisi multiresiduale LC-MS mediante arricchimento in linea del campione (on-line SPE/UHPLC-ESI-MS/MS) per la determinazione di acidi perfluoroalchilcarbossilati e perfluoroalchilsolfonati nelle acque dolci naturali

A cura di Sara Valsecchi, Michela Mazzoni e Stefano Polesello



I principali risultati del monitoraggio chimico

Il Bacino del fiume Tevere: impatto urbano

6 stazioni nel tratto urbano a Roma

Σ PFAS in acque superficiali

< LOD - 1 ng/L

anche a valle di WWTP



Il Bacino del fiume Adige

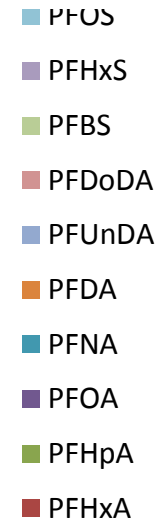
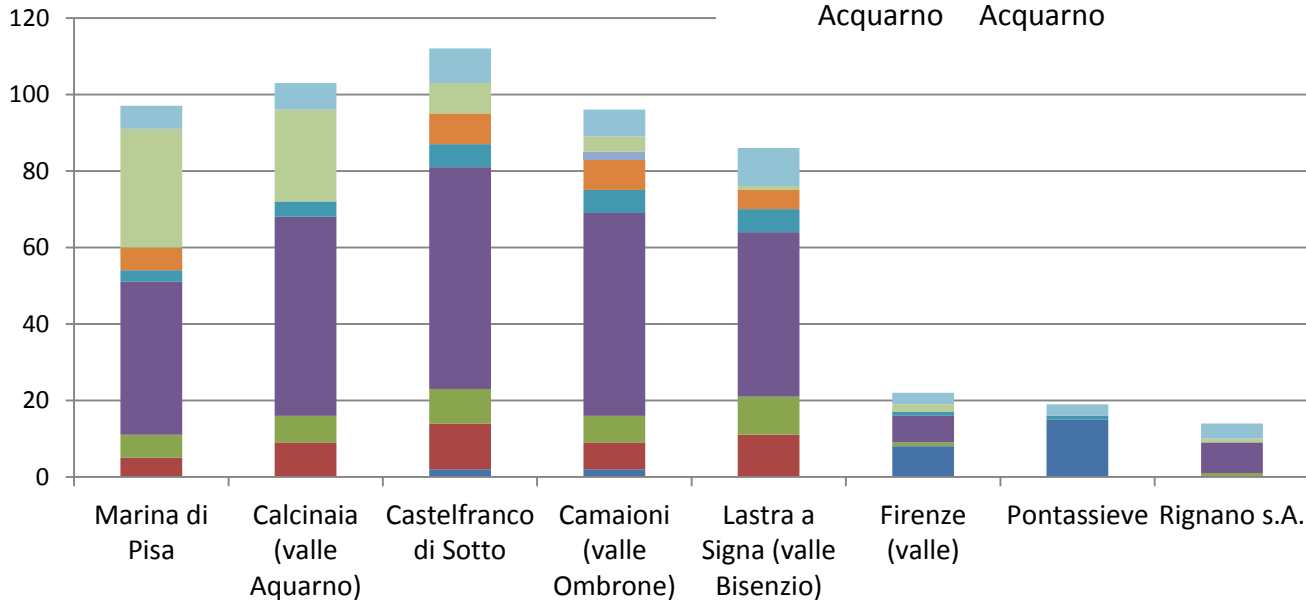
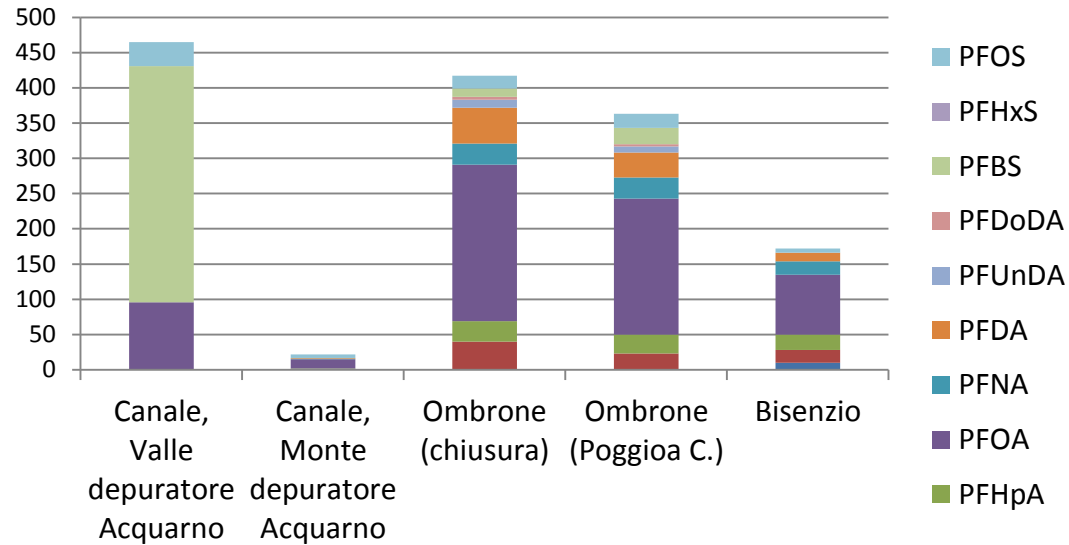
Adige: 4 stazioni nel tratto di chiusura del bacino:
Impatto agricolo
 Σ PFAS in acque superficiali
< LOD - 4 ng/L

Chiampe: 2 stazioni (Monte e Valle Alpone):
Distretto conciarario
 Σ PFAS in acque superficiali
< LOD - 22 ng/L

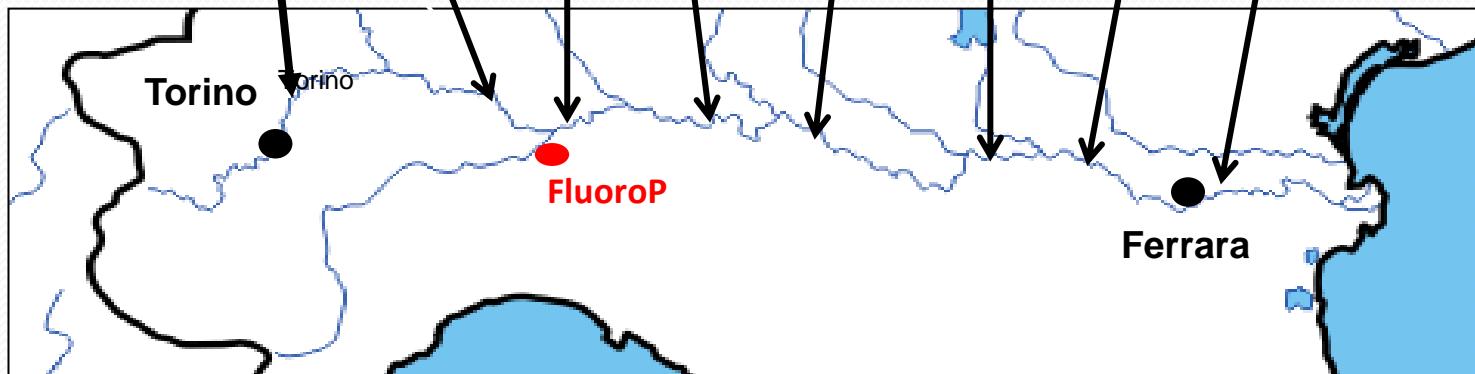
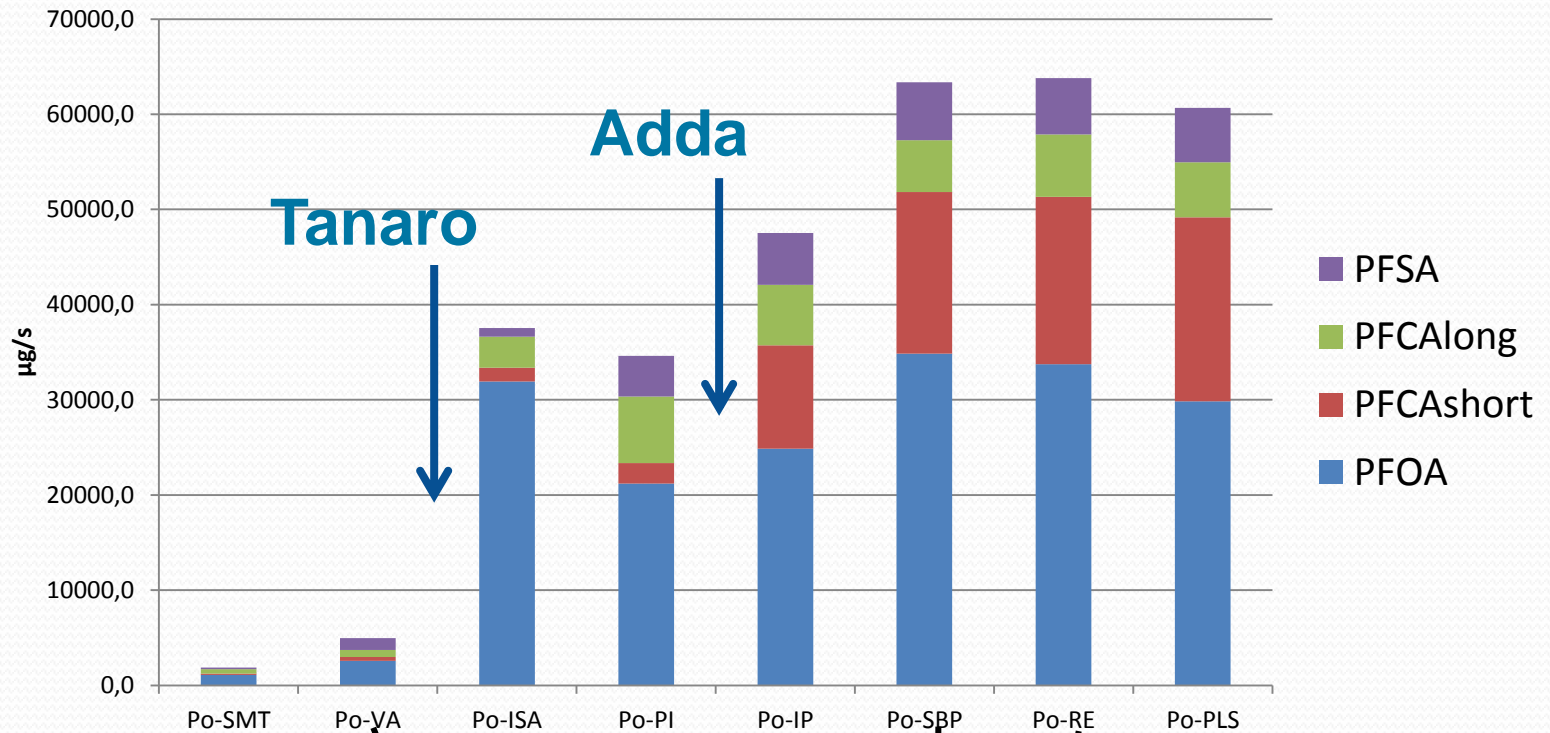


Il Bacino del fiume Arno: I distretti tessile e conciario

Acque potabili:
tutte < LOD
tranne a Poggio a C.,
max PFOA 20 ng/L

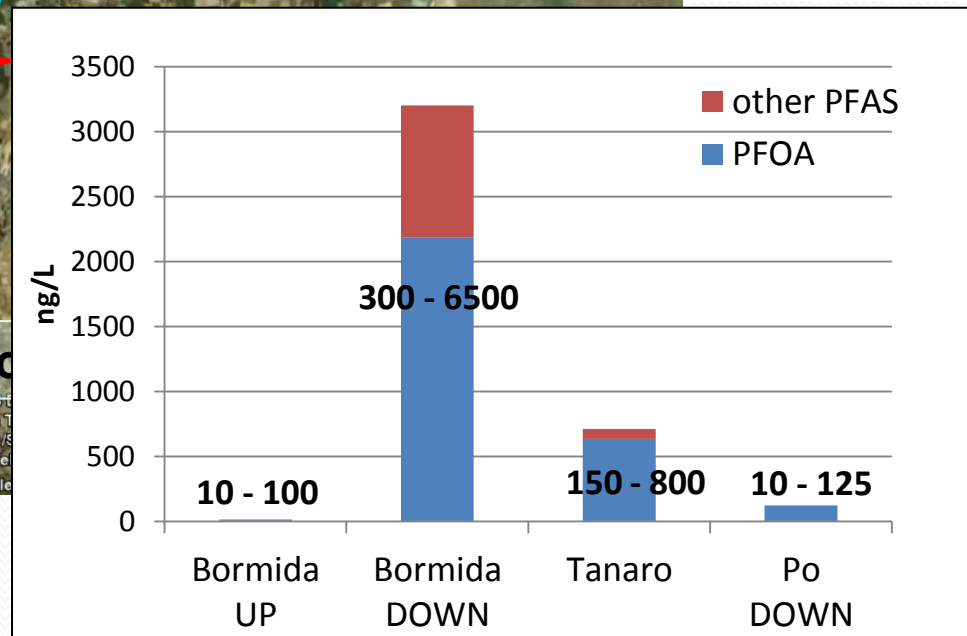
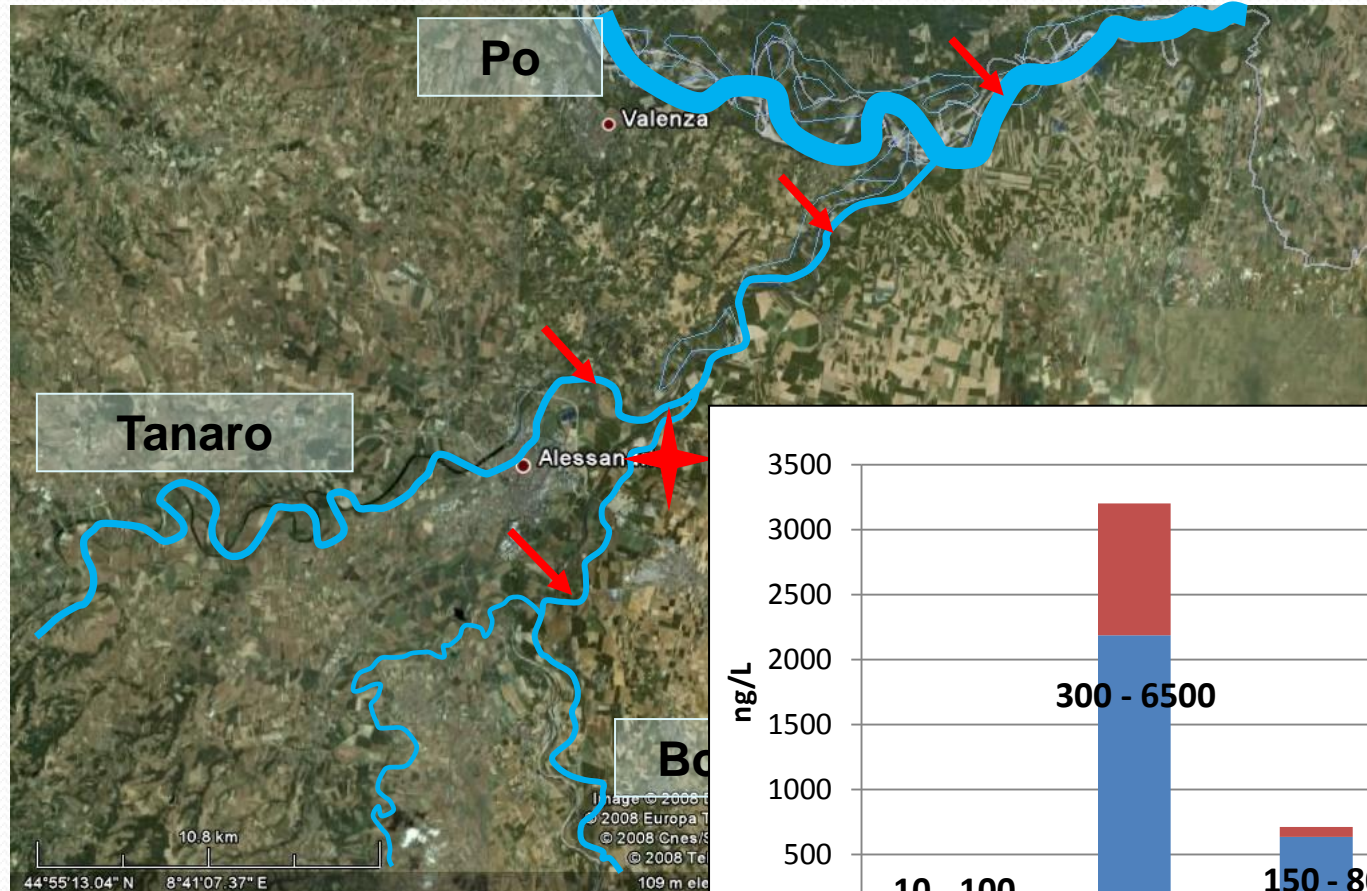


Carichi lungo l'asta del fiume Po



Fiume Bormida

Impianto fluoropolimeri



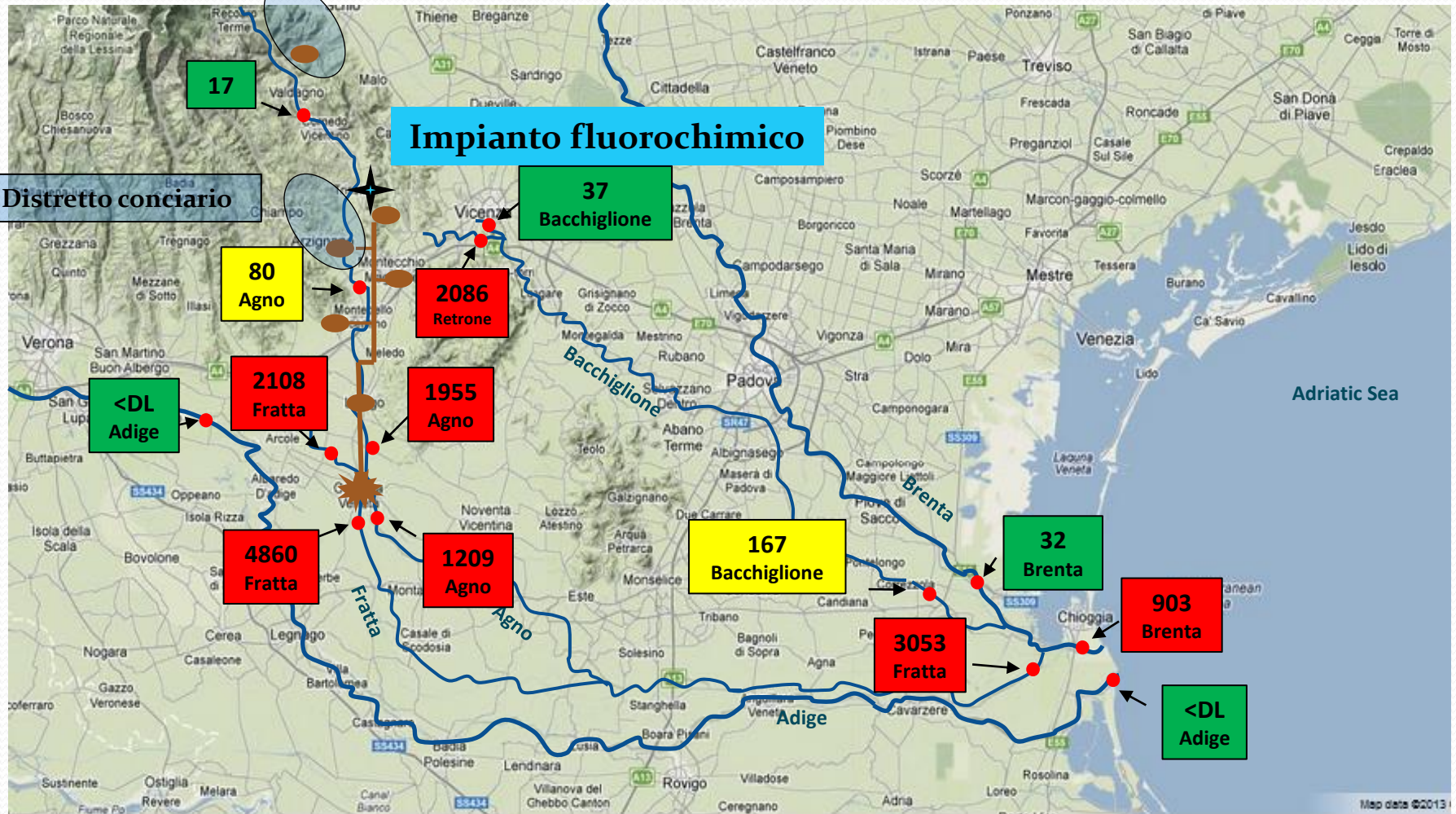
VENETO: Il bacino del Brenta

Acque superficiali (Σ PFAS ng/L)

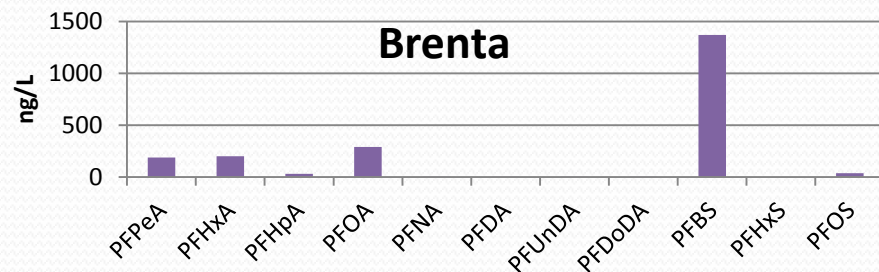
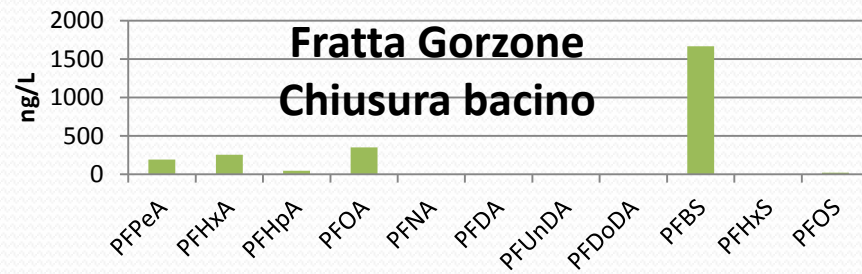
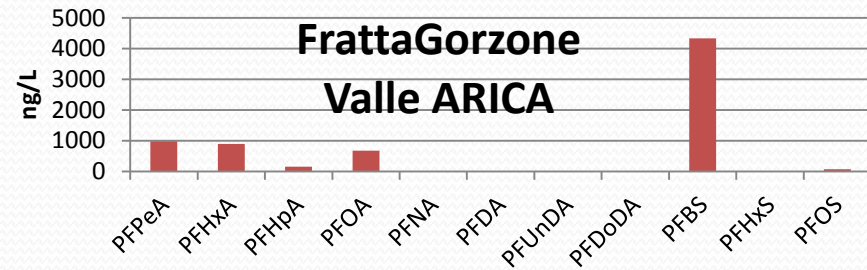
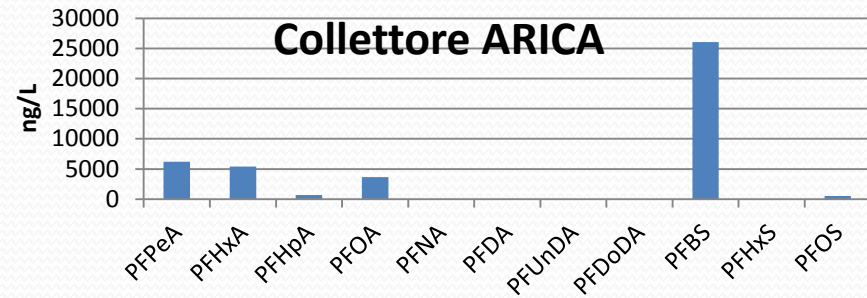
Distretto tessile

Impianto fluorochimico

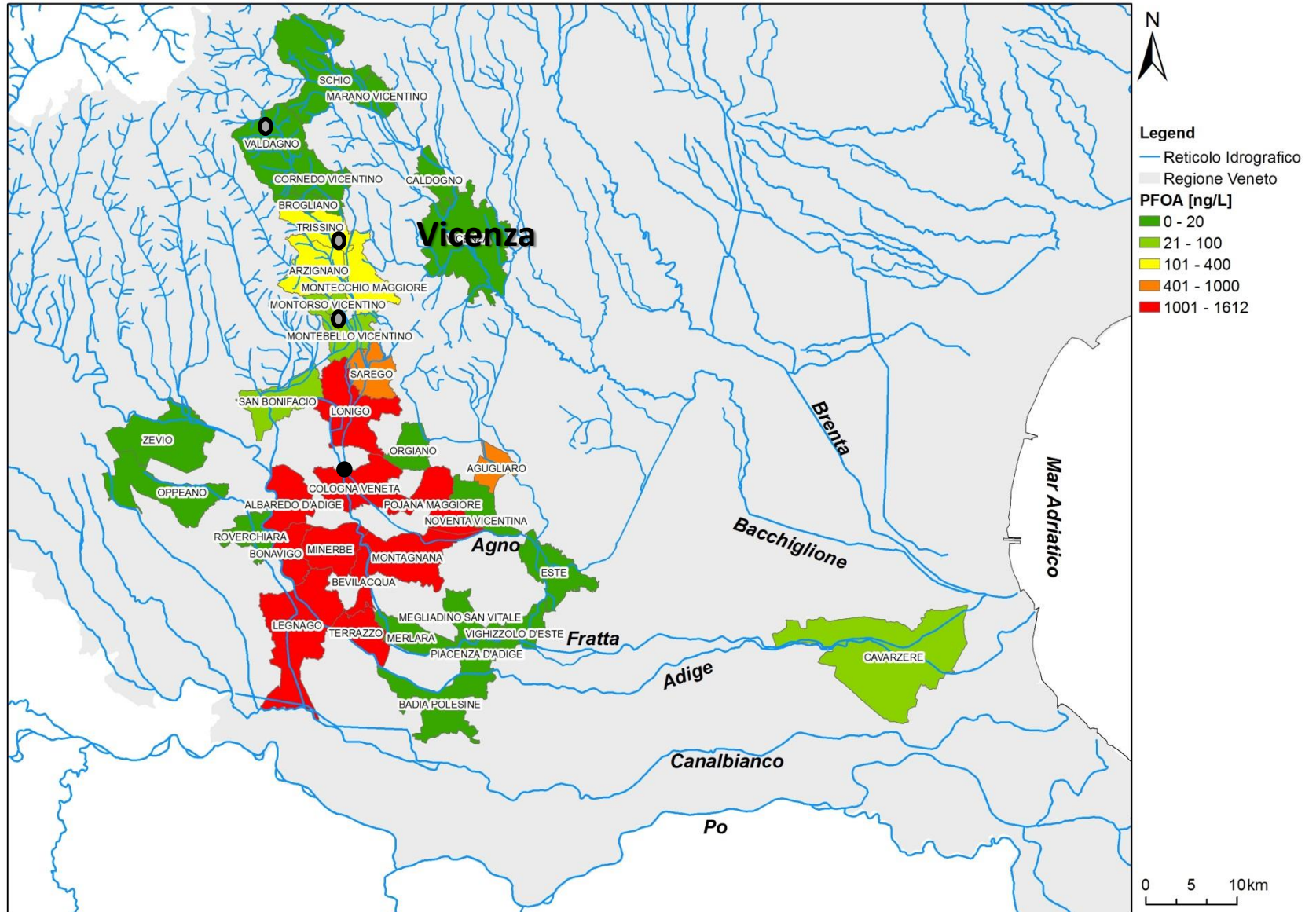
Distretto conciario



Acque superficiali maggio2011



Veneto: Acque potabili: PFOA (ng/L)



Concentrazioni di Σ PFAS in ng/L

**Acque Superficiali
ng/L**

**Acque Potabili
ng/L**

<LOD - 1

Bacino Tevere

<LOD

<LOD - 22

Bacino Adige

<LOD

14 - 465

Bacino Arno

<LOD - 4

< LOD - 6500

Bacino Tanaro

< LOD - 10

10 - 890

Bacino Lambro

<LOD - 330

**13 - 167
303 - 7253**

Bacino Brenta

**<LOD - 241
889 - 3354**

PFOA

Acque superficiali

- Le maggiori fonti di **PFOA** sono gli impianti chimici di Trissino e Spinetta Marengo
- L'uso o la produzione di questa sostanza è in corso di eliminazione



PFPeA e PFHxA

Acque superficiali

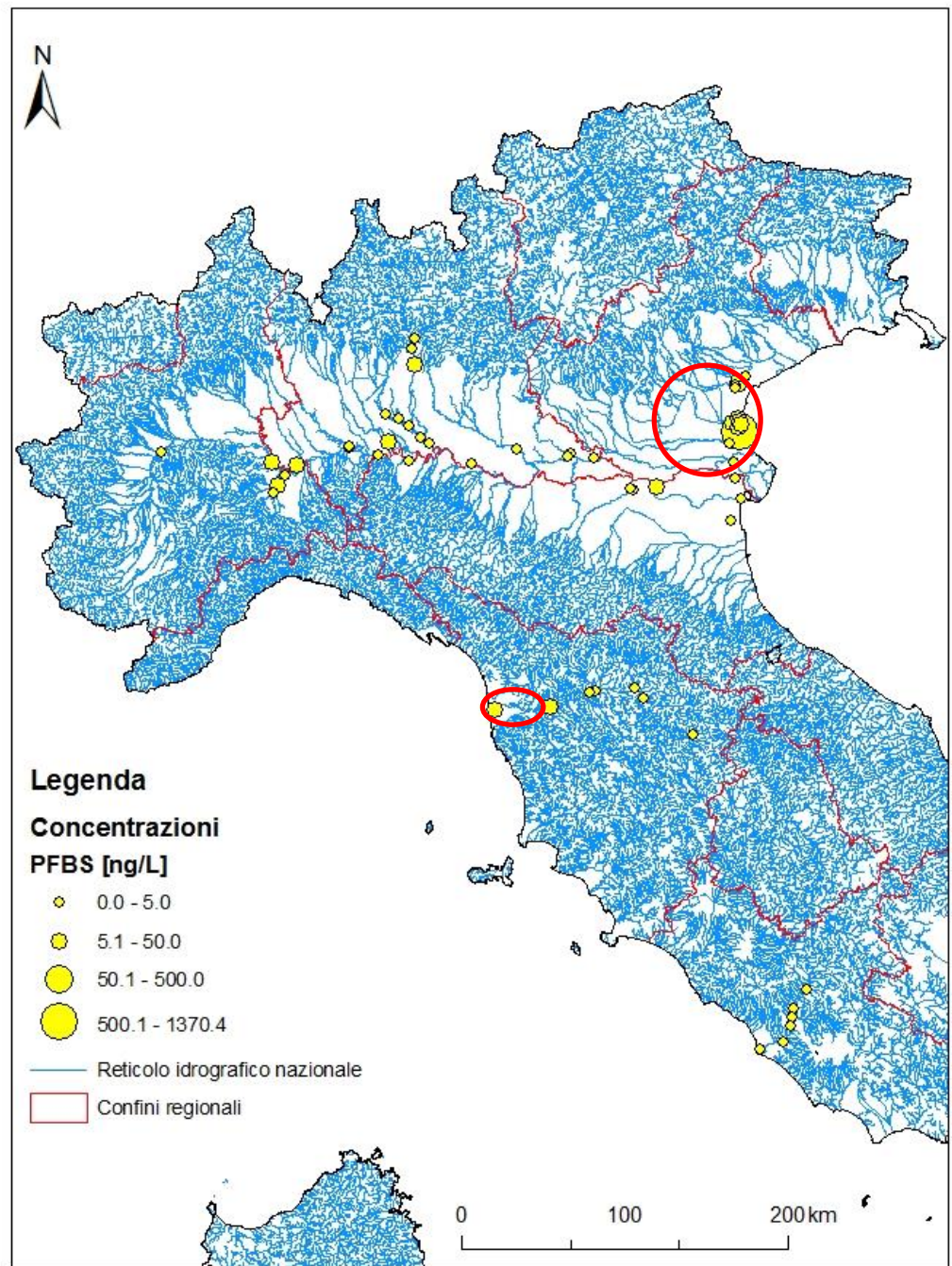
- Le maggiori fonti di **PFCAs** short sono gli impianti fluorochimici legati all'uso e produzione di PFOA
- La sorgente più significativa per il bacino del Po, ancora da individuare, è nel sottobacino Adda-Serio



PFBS

Acque superficiali

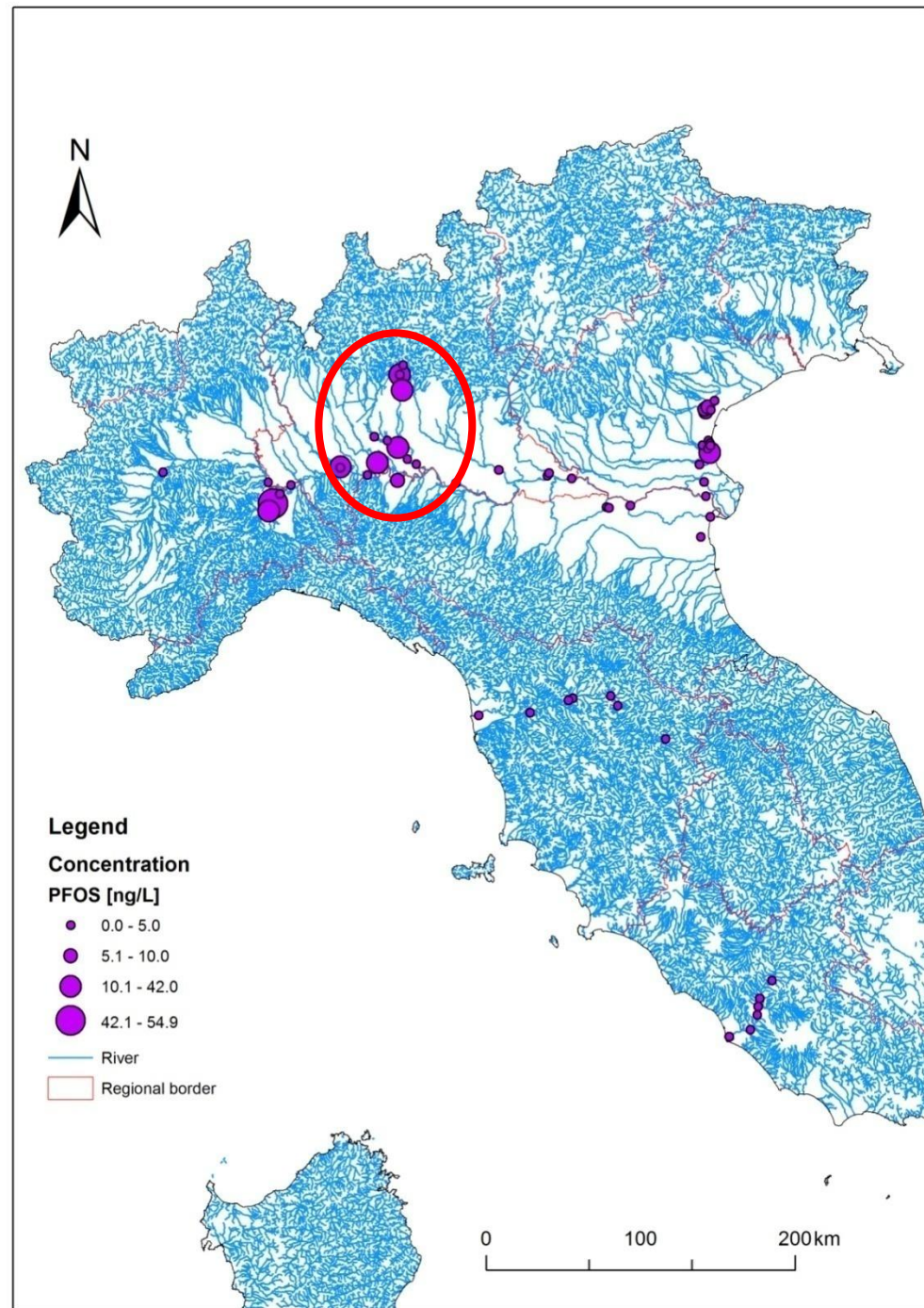
- La maggior sorgente di **PFBS** è l'impianto fluorochimico di Trissino
- Un'altra sorgente significativa è il depuratore conciario di S. Croce sull'Arno



PFOS

Acque superficiali

- **PFOS** è generalmente presente a basse concentrazioni (<10 ng/l) che riflettono le limitazioni d'uso imposte dalla Direttiva 2006/122/EC.
- Concentrazioni più alte nelle aree con sorgenti industriali (Bormida, Fratta-Gorzone /Brenta), dove PFOS è presente come probabile by-product di altri PFAS.
- Le concentrazioni massime (max 50 ng/l) sono state misurate nel bacino del Lambro.

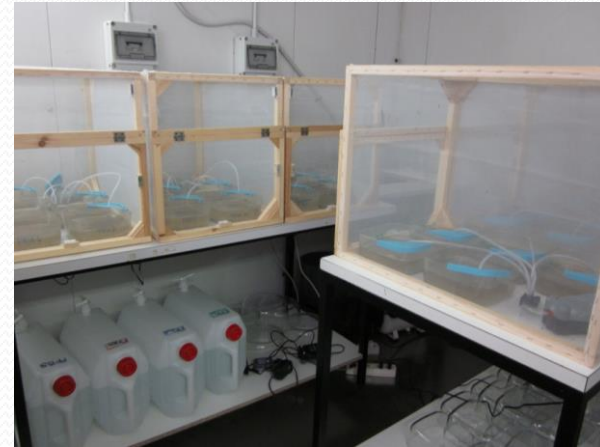


Attività 4: Effetti ecotossicologici e ecologici

- **Schede con proprietà chimico-fisiche e dati ecotossicologici per**
 - *acido perfluorooctanoico (PFOA)*
 - *acido perfluoropentanoico (PFPeA)*
 - *acido perfluoroesanoico (PFHxA)*
 - *acido perfluorobutansolfonico (PFBS)*
 - *acido perfluoroesansolfonico (PFHxS)*
 - *acido perfluorooctansolfonico (PFOS)*
- **Test di bioaccumulo con organismi bentonici per**
 - *acido perfluorooctanoico (PFOA)*
 - *acido perfluorobutansolfonico (PFBS)*
 - *acido perfluorooctansolfonico (PFOS)*

Attività 4: Effetti ecotossicologici e ecologici

- **Studi in LABORATORIO con organismo modello (*Chironomus riparius*) per**
 - *acido perfluorooctanoico (PFOA)*
 - *acido perfluorobutansolfonico (PFBS)*
 - *acido perfluorooctansolfonico (PFOS)*
- **Studi in CAMPO sul fiume Bormida per valutare gli effetti ecologici su comunità e popolazione residenti**



Attività già in corso

- Costruzione di un database georeferenziato (GIS) che possa essere aggiornato in futuro con altre sostanze emergenti (in collaborazione con MT-SEM)
- Gruppo di studio congiunto con ISS e ISPRA per la fissazione di limiti per queste sostanze
- Utilizzo delle schede sui PFAS per la proposta di SQA per tabella 1/B dell'All. 1 DLgs 152/06

Prospettive future

- Integrazione del nostro database con DB regionali o nazionali
- Prioritizzazione degli inquinanti specifici di bacino
- Interazione con le attività REACH
- Integrazione con database europeo EMPODAT del network NORMAN dei laboratori di riferimento per le sostanze emergenti
- Altre proposte?

Si ringraziano

AiPo

Autorità di Bacino del Fiume Po

ARPA Emilia Romagna Servizio Idro-Meteo-Clima

ARPA Piemonte Dip. Provinciale di Alessandria

ARPA Piemonte Sistema Informativo Ambientale e Dipartimento Sistemi Previsionali

ARPA Lombardia Settore Tutela delle Risorse e Rischi Naturali

ARPA Veneto Dip. Provinciale di Vicenza

SAL Lodi

MM Milano

HERA Ferrara

ACEA Roma

Mario Negri Dip. Ambiente e Salute

DICA Politecnico di Milano

Università di Padova, Dipartimento di Biologia

Istituto Superiore di Sanità

ISPRA

JRC

Norman Network of Reference Laboratories on emerging pollutants

MT-SEM

Thermo Fisher