



MINISTERO DELL'AMBIENTE
E DELLA TUTELA DEL TERRITORIO E DEL MARE

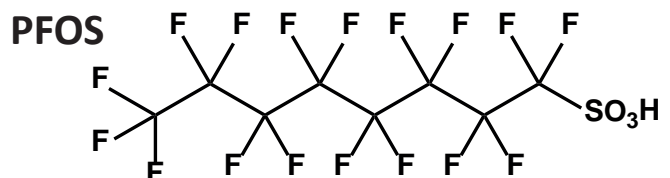
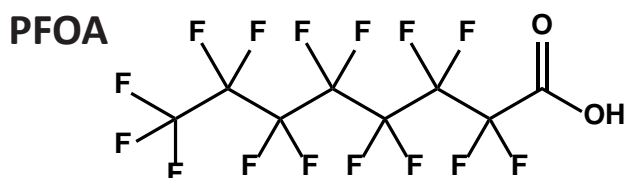


Convenzione tra
Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare
Direzione Generale per le Valutazioni Ambientali
e
CNR-IRSA Istituto di Ricerca sulle Acque
per la

Realizzazione di uno studio di valutazione del Rischio Ambientale e Sanitario associato alla contaminazione da sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) nel Bacino del Po e nei principali bacini fluviali italiani

Cosa sono i composti perfluorurati?

Le sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) sono composti organici formati da una catena alchilica di lunghezza variabile (in genere da 4 a 14 atomi di carbonio) totalmente fluorurata e da un gruppo funzionale idrofilico, generalmente un acido carbossilico o solfonico. Le molecole più utilizzate e studiate di questa famiglia sono l'acido perfluorooctanoico (PFOA) e l'acido perfluorooctansolfonico (PFOS).



La presenza di numerosi legami carbonio-fluoro conferisce particolari caratteristiche fisico-chimiche come la repellenza all'acqua e ai grassi, la stabilità termica e la tensioattività che le rendono molto utili in un ampio campo di applicazioni industriali e prodotti di largo consumo.

I PFAS sono stati quindi utilizzati a partire dagli anni '50 come emulsionanti e tensioattivi in prodotti per la pulizia, nella formulazione di insetticidi, rivestimenti protettivi, schiume antincendio e vernici. Sono impiegati anche nella produzione di capi d'abbigliamento impermeabili, in prodotti per stampanti, pellicole fotografiche e superfici murarie, in materiali per la microelettronica.

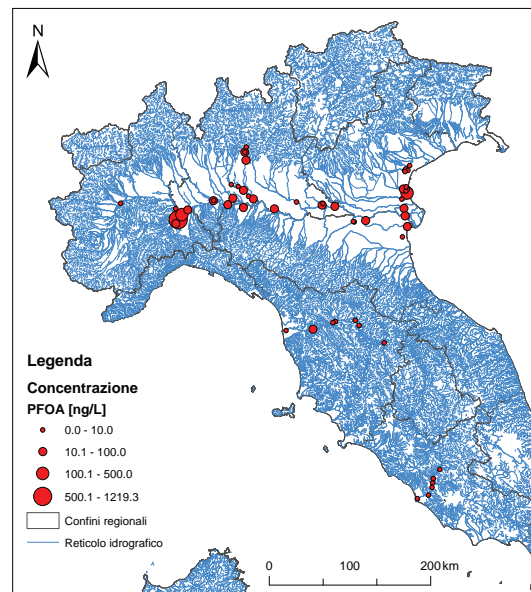
I composti perfluoroalchilici vengono usati inoltre nei rivestimenti dei contenitori per il cibo, come ad esempio quelli dei "fast food" o nei cartoni delle pizze d'asporto, nella produzione di PTFE (dalle note proprietà antiaderenti) e di nuovi materiali che hanno trovato applicazione in numerosi campi come quello tessile. Come conseguenza dell'estensiva produzione e uso dei PFAS e delle loro peculiari caratteristiche fisico-chimiche, questi composti sono stati spesso rilevati in concentrazioni significative in campioni ambientali e in organismi viventi, incluso esseri umani.

La genesi del progetto

Nel 2006 il progetto europeo PERFORCE avviò un'indagine per stabilire la presenza di perfluoroderivati nelle acque e sedimenti dei maggiori fiumi europei, dalla quale risultò che il fiume Po presentava le concentrazioni massime di acido perfluorottanoico (PFOA) tra tutti i fiumi europei. Questa scoperta iniziale venne confermata e approfondita da successive indagini sperimentali in altre zone del bacino del Po effettuate da istituti di ricerca come il Joint Research Centre di Ispra e l'IRSA-CNR. L'evidenza di una situazione di potenziale rischio ecologico e sanitario nel bacino del fiume Po ha portato nel 2011 alla stipula di una convenzione tra il Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare e l'Istituto di Ricerca sulle Acque del CNR per la realizzazione di uno studio del Rischio Ambientale e Sanitario associato alla contaminazione da sostanze perfluoro-alchiliche (PFAS) nel Bacino del Po e nei principali bacini fluviali italiani. Tale progetto, della durata di due anni e terminato nel 2013, ha rappresentato il primo studio completo sulla distribuzione e le sorgenti dei composti perfluorurati nei principali bacini idrici italiani e gli eventuali rischi connessi alla loro presenza.

Gli obiettivi di questo studio sono stati:

- Studio della distribuzione di PFAS nei principali bacini fluviali italiani
- Identificazione delle sorgenti
- Valutazione del rischio per il consumatore (acqua potabile e mitili)
- Stima degli effetti ecotossicologici e ecologici



Studio delle concentrazioni e della distribuzione di composti perfluorurati nei principali bacini fluviali italiani; identificazione delle sorgenti

L'obiettivo di questa attività è stata la misura delle concentrazioni e, quando possibile, dei carichi di 12 composti perfluoroalchilici nei principali corsi d'acqua italiani.

Nel corso della Convenzione sono state effettuate campagne di raccolta campioni sull'intera asta fluviale del fiume Po e sui principali tributari alla chiusura del bacino, prima dell'immissione nel Po. Inoltre sono stati monitorati con continuità i fiumi Bormida e Tanaro su cui grava un importante impianto di fluoropolimeri. Campagne specifiche sono state dedicate al monitoraggio del bacino meridionale dell'Adda e del Serio, suo tributario, per l'individuazione di sorgenti di composti perfluorurati a corta catena.

Sono state inoltre condotte campagne di monitoraggio di alcuni dei maggiori fiumi italiani non tributari del fiume Po (Tevere, Arno, Adige e Brenta), del Delta del fiume Po e della Laguna di Venezia, sia in aree con pressioni urbane e industriali sia in aree di allevamento.

L'analisi dei risultati ha fornito un quadro conoscitivo esauriente della contaminazione da PFAS dei principali bacini idrici italiani.

Per quanto riguarda l'acido perfluorottansolfonico (PFOS), esso è generalmente presente a concentrazioni basse (< 10 ng/l) che rispecchiano le restrizioni agli usi regolate dalla Direttiva 2006/122/EC. Le aree dove si misurano sporadicamente concentrazioni più alte sono quelle direttamente interessate da scarichi industriali (Bormida, Fratta Gorzone-Brenta), dove il PFOS è probabilmente presente come impurezza di altri prodotti fluorurati. La Pianura Padana presenta nei suoi fiumi concentrazioni mediamente più alte, tipiche di un inquinamento urbano diffuso.

Il PFOA è ancora presente specie nel bacino del Po ma in progressiva diminuzione. Lo stabilimento di fluoropolimeri di Spinetta Marengo (AL) è la sorgente principale di PFOA nel fiume Po, ma le concentrazioni misurate nel Po alla chiusura di bacino non sono così elevate (la media è circa 20 ng/l) come nei primi studi.



Nel bacino Fratta Gorzone e fiume Brenta il composto dominante è PFBS (acido perfluorobutansolfonico), probabilmente usato in sostituzione del PFOS perché con un minor rischio ambientale e sanitario, che raggiunge concentrazioni nelle acque superficiali dell'ordine di $\mu\text{g/L}$. L'origine dei perfluorocomposti nel fiume Brenta è imputabile principalmente alla presenza di uno stabilimento di molecole fluorurate in provincia di Vicenza.

Tra i fiumi non tributari del fiume Po, Tevere e Adige mostrano concentrazioni di PFAS pari ai livelli di fondo anche a valle di grossi insediamenti urbani come la città di Roma.

Il fiume Arno nel suo tratto iniziale è scarsamente contaminato. Le concentrazioni di perfluorurati aumentano però dopo l'immissione dei fiumi

Bisenzio e Ombrone, che attraversano la zona di Prato raccogliendo gli scarichi delle industrie tessili, e a valle della città di S. Croce sull'Arno, importante distretto conciario.

La Laguna di Venezia è moderatamente contaminata da composti perfluorurati. Il sito industriale di Marghera non sembra essere una sorgente di contaminazione. I siti maggiormente contaminati sono risultati quelli che ricevono reflui di depurazione, che però sono lontani dalle aree di allevamento di bivalvi.

Valutazione del rischio per il consumatore (acqua potabile e mitili)

Nei bacini fluviali, dove sono state campionate le acque superficiali, sono stati effettuati anche prelievi di acque potabili, in genere da punti di erogazione pubblici (fontanelle). Per quanto riguarda Ferrara, la presenza di PFOA nelle acque del fiume Po a Pontelagoscuro (circa 20 ng/l come media) porta ad avere le medesime concentrazioni nell'acqua potabile di Ferrara, livelli comunque inferiori ai limiti attualmente disponibili per le acque potabili in campo internazionale.

Sono state inoltre condotte campagne di misura su acque potabili provenienti da falde nella zona lombarda della pianura padana nelle province di Varese, Como, Bergamo, Lodi, Monza e Milano, per avere un quadro della contaminazione diffusa della falda in una zona densamente urbanizzata e industrializzata. I campioni prelevati da comuni dell'hinterland milanese, in particolare nella zona nord-est, provenienti da acque sotterranee, presentano concentrazioni di qualche decina di ng/L di PFOA e PFOS. Negli altri campioni, pur prelevati nel bacino dei fiumi Lambro e Olona, non sono state misurate concentrazioni superiori al limite di rivelabilità (LOD). Molto interessante è la mappatura delle acque potabili di Milano, sempre provenienti da falde sotterranee. Osservando le concentrazioni delle acque grezze prima dei trattamenti, si può notare che quasi tutti i campioni hanno concentrazioni misurabili di PFOA e PFOS, comunque mai superiori a 20 ng/L. Le acque provenienti dagli stessi pozzi, dopo il trattamento di potabilizzazione, presentano concentrazioni praticamente sempre < LOD, indicando una buona efficacia dei trattamenti.

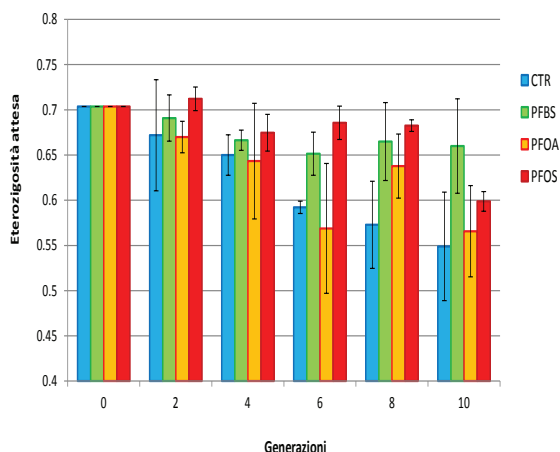


Per quanto riguarda gli altri bacini, nei campioni raccolti a Roma e nel bacino del fiume Arno non vi sono evidenze di contaminazione, con campioni praticamente tutti inferiori al limite di rivelabilità.

Una situazione preoccupante è stata invece evidenziata, per quanto riguarda le acque potabili, in alcune zone del bacino del Brenta e dell'Adige. La maggior parte delle acque potabili, provenienti da falde nei bacini dell'Adige (riva destra) e del Bacchiglione non presentano quantità rilevabili di PFAS, mentre nel bacino di Agno-Fratta Gorzone sono state misurate concentrazioni crescenti da nord a sud, con valori di PFOA superiori a 1000 ng/L e di PFAS totale superiori a 2000 ng/L. Questa evidenza ha portato ad un immediato intervento da parte degli enti competenti e delle aziende erogatrici per il contenimento della contaminazione delle acque destinate al consumo umani.

Per quanto riguarda il rischio dovuto a consumo di bivalvi allevati nell'area deltizia del Po, il monitoraggio dell'area deltizia del Po ha evidenziato che PFOA è il congenere predominante sia in acqua (media 13 ng/L), sia nei sedimenti (media 0,7 ng/g). L'analisi di vongole, allevate in aree del delta per il consumo umano, rivela concentrazioni basse o moderate (< 4 ng/g p.f. di PFOA), che non destano allarme per la salute dei consumatori. La stima dell'assunzione di PFOA, associato al consumo di vongole provenienti dagli allevamenti situati nell'area del Delta del Po, ha prodotto valori molto inferiori ai limiti previsti dall'Autorità Europea di Sicurezza Alimentare (EFSA).

Studi ecotossicologici a livello di popolazione e comunità di macroinvertebrati bentonici



Questa attività progettuale ha avuto lo scopo di verificare se i composti perfluorurati, in particolare quelli presenti a maggiore concentrazione nel comparto acquatico, possano indurre effetti tossicologici rilevabili nelle comunità naturali locali a macroinvertebrati, in seguito a esposizione per la maggior parte della durata della vita o per generazioni successive (esposizione cronica)

A questo scopo è stata condotta una attività sperimentale in campo nel sito chiave interessato da inquinamento da PFAS (il sito industriale di Spinetta Marengo, sul fiume Bormida), ed in laboratorio, con esposizione di organismi selezionati (*Chironomus riparius*) a determinati composti perfluorurati, PFOA, PFOS e PFBS, individuati nelle campagne di misura effettuate sui principali bacini idrici italiani.

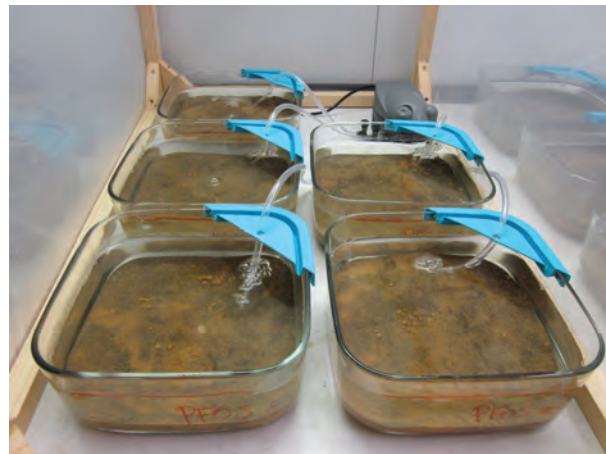
La valutazione degli effetti indotti dalla contaminazione sulle popolazioni e comunità native di macroinvertebrati è stata effettuata confrontando

le situazioni a monte e a valle del sito industriale di Spinetta Marengo. Sono stati effettuati tre campionamenti di macroinvertebrati in diverse stagioni utilizzando substrati artificiali sospesi nella colonna d'acqua per un mese e retini da benthos.

Il calcolo delle metriche STAR_ICMi a livello di famiglia non ha evidenziato differenze significative tra i due siti, come atteso sulla base della classificazione effettuata da ARPA Alessandria, che colloca i due tratti fluviali in classe sufficiente. Tuttavia l'analisi multivariata a livello di famiglia/genere ha evidenziato una maggiore diversità nel sito di monte e la presenza di taxa maggiormente sensibili alle alterazioni ambientali (Efemerotteri, Tricotteri). Nel sito di valle le densità sono risultate nettamente superiori rispetto a monte, determinate dalle elevate abbondanze di gammaridi, organismi resistenti. Emerge quindi una differenza nella composizione della comunità di valle, che può suggerire la presenza di una pressione. Ciò può essere imputabile alla presenza dello scarico, ma non si può escludere l'influenza dello sbarramento immediatamente presente nelle vicinanze del punto di campionamento di valle.

Similmente, sono state identificate differenze significative fra le popolazioni di monte e di valle del tricottero *Hydropsyche modesta* sulla base del confronto fra i genotipi ottenuti tramite analisi Amplified Fragment Length Polymorphism. Anche in questo caso, oltre alla presenza di fenomeni selettivi, alla base di tale osservazione non si può tuttavia escludere un eventuale effetto legato all'isolamento per distanza, o alle differenti caratteristiche ambientali delle due stazioni.

Parallelamente sono state condotte indagini in laboratorio per indagare gli effetti tossici a lungo termine di PFOS, PFOA e PFBS su organismi bentonici modello. A questo scopo, è stato allestito un test multigenerazionale (10 generazioni) su *Chironomus riparius* (Insetti, Ditteri, Chironomidi) per indagare i possibili effetti su parametri di life-traits, ossia sopravvivenza, crescita, sviluppo e riproduzione. In parallelo sono state studiate anche le risposte a livello genetico, mediante analisi di microsatelliti, per valutare la possibile alterazione della variabilità provocata da erosione genetica, fenomeni di selezione o alterazione del tasso di mutazione.



PFOS e PFOA hanno evidenziato la capacità di ridurre la crescita e lo sviluppo di *C. riparius*, mentre non sono stati osservati effetti sui parametri di riproduzione. A seguito di esposizione per più generazioni, gli effetti del PFOS sui life-traits sono risultati meno marcati, mentre si è evidenziata maggiore sensibilità al PFBS.

Tutti i parametri genetici indagati indicano il mantenimento di una più elevata variabilità genetica per il PFOS e, in parte, per il PFBS rispetto ai controlli. Ciò può essere giustificato da un incremento del tasso di mutazione dei loci microsatelliti causato dai contaminanti.

L'analisi congiunta di parametri di life-traits e genetici nell'arco delle dieci generazioni ha messo in luce la pericolosità del PFOS, anche a concentrazioni potenzialmente riscontrabili in ambiente. In aggiunta, la risposta dei life-traits al PFOA si è rivelata in alcuni casi simile a quella per il PFOS, con riduzione della crescita e del tasso di sviluppo, ma non dei parametri di riproduzione. Ciò risulta congruente con l'assenza di effetti chiaramente visibili a livello genetico, ma mette in evidenza la potenziale capacità del PFOA di alterare il metabolismo. Per quanto riguarda il PFBS, l'analisi genetica ha mostrato un andamento simile al PFOS, seppur di minore entità, mentre l'analisi dei life-traits indica un effetto dopo molte generazioni, in concomitanza con lo stress di allevamento; pertanto la sostanza potrebbe rappresentare un fattore di rischio per popolazioni naturali esposte a lungo termine o già fortemente stressate da altre pressioni.

Infine, si sottolinea che una comunità naturale è composta da specie a diverso livello di sensibilità agli stress, pertanto la presenza dei PFAS potrebbe indurre effetti anche più rilevanti rispetto a quanto rilevato per *C. riparius*.

Partecipanti al progetto

Stefano Polesello, Laura Marziali, Marianna Rusconi, Fabrizio Stefani, Sara Valsecchi (IRSA-CNR, Brugherio)

Romano Pagnotta, Luisa Patrolecco, Nicoletta Ademollo (IRSA-CNR, Roma)

Con la collaborazione di

Federica Rosignoli, Michela Mazzoni, Alessio Fumagalli, Simone Bardine

Per maggiori informazioni

Stefano Polesello, IRSA Istituto di Ricerca sulle Acque-CNR, Via del Mulino 19, 20861 Brugherio (MB)

e-mail: polesello@irsa.cnr.it