



Convenzione tra

Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare

e

Istituto di Ricerca sulle Acque – CNR

per la

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

Relazione finale

Data di inizio: 10/01/2011

Durata: 24 mesi

Autori: Stefano Polesello (IRSA-CNR, Brugherio)
Romano Pagnotta (IRSA-CNR, Roma)
Laura Marziali (IRSA-CNR, Brugherio)
Luisa Patrolecco (IRSA-CNR, Roma)
Marianna Rusconi (IRSA-CNR, Brugherio)
Fabrizio Stefani (IRSA-CNR, Brugherio)
Sara Valsecchi (IRSA-CNR, Brugherio)

Con la collaborazione di

Federica Rosignoli
Michela Mazzoni
Alessio Fumagalli
Simone Bardine

INDICE

	Pag.
Sommario esecutivo primo anno di attività	4
Sommario esecutivo secondo anno di attività	6
RELAZIONE PRIMO ANNO DI ATTIVITA'	13
Introduzione	13
Relazione sulle attività del primo anno di Convenzione	21
Attività 1: Sorgenti e distribuzione nel territorio	21
<i>Selezione dei siti di campionamento</i>	21
<i>Materiali e Metodi</i>	35
<i>Risultati</i>	39
Macrodescrittori fisico-chimici	39
Composti perfluorurati	47
Attività 2: Studi ecotossicologici	66
<i>Materiali e metodi</i>	66
<i>Risultati</i>	71
<i>Discussione</i>	87
<i>Conclusioni dell'Attività 2</i>	92
Conclusioni del primo anno di attività	93
Ringraziamenti	101
RELAZIONE SECONDO ANNO DI ATTIVITA'	102
Attività 3: Valutazione delle fonti di esposizione per l'uomo con particolare riferimento ad aree contaminate da PFAS	
3.1 Verifica dei livelli presenti nelle acque destinate al consumo umano	102
3.1.1 Acqua potabile prodotta da acque potenzialmente non contaminate da PFAS	102
3.1.2 Acqua potabile prodotta da acque potenzialmente contaminate da PFAS	124
3.2 Molluschi bivalvi allevati per il consumo umano nella zona deltizia del fiume Po	138

3.3 Approfondimenti sulle sorgenti di PFAS nel territorio italiano	150
3.3.1 Distribuzione dei PFAS nel bacino del fiume Po	182
3.3.2 Il caso di studio della provincia di Vicenza e zone limitrofe	184
Attività 4: Studi ecotossicologici a livello di popolazione e comunità a macroinvertebrati bentonici	
4.1 Ricerca bibliografica per la definizione del “profilo ecotossicologico” e gli effetti indotti dagli PFAS a catena corta sugli organismi	193
4.2 Indagini in laboratorio: valutazione degli effetti ecologici e genetici di specifiche sostanze su <i>Chironomus riparius</i> , organismo modello	193
4.3 Indagini in situ: valutazione delle risposte sito-specifiche alla contaminazione da parte di macroinvertebrati bentonici	237
Attività 5: Coordinamento con altre attività scientifiche in corso, diffusione dei risultati e proposte operative per la soluzione di problemi evidenziati dalla ricerca	
5.1 Coordinamento delle attività e della stesura dei rapporti	251
5.2 Organizzazione di un convegno finale	257
 Bibliografia	 260
 Allegato 1: Elenco dei partecipanti al Convegno del 22 ottobre 2013	 271
Allegato 2: Schede sui PFAS	282
Allegato 3: Rendicontazione economico finanziaria primo anno di attività	331
Allegato 4: Rendicontazione economico finanziaria secondo anno di attività	340

Sommario esecutivo primo anno di attività

Attività 1

Sorgenti e distribuzione nel territorio

Nel corso del primo anno della Convenzione sono state effettuate tre campagne di raccolta campioni sull'intera asta fluviale del fiume Po (attività 1.1) e sui principali tributari alla chiusura del bacino, prima dell'immissione nel Po (attività 1.2). Inoltre è stata monitorata in tre campagne l'area dello stabilimento Solvay Solexis di Spinetta Marengo (fiumi Bormida e Tanaro)(attività 1.3.1). Due 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 (attività 1.2 e 1.3).

E' stata condotta una campagna di monitoraggio estensivo della Laguna di Venezia, sia in aree con pressioni urbane e industriali (attività 1.3.2) sia in aree di allevamento (attività 1.4), del Delta del fiume Po (attività 1.4), di 4 importanti fiumi non tributari del fiume Po (Tevere e Arno in più stazioni lungo l'asta fluviale, mentre Adige e Brenta in chiusura di bacino) (attività 1.5), nonché di corpi idrici superficiali e reflui industriali e di depurazione del reticolo idrografico della valle del Chiampo dove è ubicato lo stabilimento di produzione di composti fluorurati della Miteni spa (attività 1.3.3).

Sono stati inoltre raccolti campioni di acque potabili, sia di origine superficiale (Ferrara) sia di origine sotterranea (prevalentemente provenienti dalla Pianura Padana) per un'indagine preliminare delle concentrazioni di queste sostanze nelle acque potabili di aree con diverso grado di inquinamento (attività 3.1, preliminare al secondo anno)

Su tutti i campioni raccolti sono state condotte misure in campo (temperatura e contenuto di ossigeno disciolto) e misure di laboratorio di macrodescrittori fisico-chimici di base per la caratterizzazione dei campioni a supporto dell'individuazione delle fonti di bacino. Sui campioni sono stati successivamente determinati 8 acidi perfluorocarbossilici (PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnA e PFDoA) e di 3 acidi perfluorosolfonici (PFBS, PFHxS e PFOS).

L'elaborazione preliminare dei risultati ha permesso di descrivere un primo quadro conoscitivo della contaminazione di aree italiane finora mai studiate, riassunto nelle mappe georeferenziate riportate in fondo a questa relazione (Mappe 1-4).

Per quanto riguarda le singole molecole, il PFOS (Mappa 1) è generalmente presente a concentrazioni molto 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 by-product di altri prodotti fluorurati. La Pianura Padana presenta concentrazioni mediamente più alte nei suoi fiumi (in particolare Ticino, Lambro, Adda e Serio), tipiche di un inquinamento urbano diffuso.

Il PFOA (Mappa 2) è ancora presente specie nel bacino del Po ma in continua diminuzione. Lo stabilimento di fluoropolimeri a Spinetta Marengo (AL) si è confermato la sorgente principale di PFOA nel fiume Po, con un carico annuo di circa una tonnellata, come da autorizzazione provinciale.

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, ponendo un rischio, comunque molto limitato, al consumatore. Infatti i limiti alle acque potabili, adottati in paesi europei o Stati degli USA, sono in genere dell'ordine di 500 ng/l.

Per quanto riguarda i composti a catena più corta: PFPeA (acido perfluoro pentanoico) e PFHxA (acido perfluoro esanoico) (Mappa 3) e PFBS (acido perfluorobutansolfonico) (Mappa 4), alla stazione di chiusura di bacino a Pontelagoscuro sono stati misurati a concentrazioni significative il PFBS, usato in sostituzione del PFOS perché con un minor rischio ambientale e sanitario, PFPeA e PFHxA. PFPeA e PFHxA, la cui

fonte è da ricercarsi nel tratto terminale del fiume Adda, sono omologhi a catena corta del PFOA e risultano, allo stato attuale delle conoscenze, meno tossici e accumulabili del PFOA.

Nel bacino Fratta Gorzone e fiume Brenta il PFBS (acido perfluorobutansolfonico) è il composto dominante e raggiunge concentrazioni nelle acque superficiali dell'ordine di $\mu\text{g/L}$. Questa molecola viene forse utilizzata in sostituzione del PFOS (acido perfluorooctansolfonico), soggetto a restrizioni di uso.

I composti rinvenuti a maggior concentrazione alla foce del Brenta sono PFBS, PFOA, PFPeA e PFHxA (gli stessi che prevalgono nel fiume Po). L'origine di perfluorocomposti nel fiume Brenta è imputabile principalmente allo scarico dello stabilimento della Miteni spa a Trissino: questo stabilimento è risultato una fonte puntiforme di composti perfluorurati (PFBS, PFPeA, PFHxA e PFOA) nel sistema idrografico del fiume Fratta-Gorzone anche se è stata riscontrata la presenza di altre fonti di inquinamento di PFOA nel bacino idrografico. Successive indagini sono necessarie per l'individuazione della precisa localizzazione di queste sorgenti.

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

Il Brenta alla chiusura di bacino, prima della sua confluenza nel mar Adriatico, risulta significativamente contaminato a causa della confluenza con il Fratta-Gorzone che riceve le acque del comprensorio Vicentino del consorzio ARICA.

Il fiume Arno nel suo tratto iniziale è scarsamente contaminato e paragonabile all'Adige e al Tevere. Le concentrazioni di perfluorurati aumentano però dopo la confluenza degli scarichi della città di Firenze ma soprattutto dopo l'immissione del fiume Ombrone, che attraversa la zona di Prato raccogliendo gli scarichi delle industrie tessili, e che veicola nell'Arno consistenti carichi del perfluorocarbossilato a 5 atomi di carbonio (PFPeA). L'origine di queste molecole, probabilmente attribuibili a produzione legate ad attività industriali tessili, sarà oggetto di uno studio apposito nel secondo anno del progetto.

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

Attività 2

Studi ecotossicologici

Sono state eseguite le seguenti attività sperimentali:

- *Test acuti preliminari per la determinazione del valore di LC50 a 96h e 168h (tale sperimentazione è tesa a definire condizioni di esposizione subletali da utilizzare nei test successivi)*
- *Esposizioni di lunga durata a PFOA di esemplari di bivalvi per valutare i pattern di accumulo e disaccumulo nei diversi tessuti*
- *Esposizioni a PFOS e a PFOA di esemplari di bivalvi e successiva valutazione dei seguenti biomarker biochimici, cellulari e fisiologici, allo scopo di individuare quali siano quelli più significativi da applicare in future attività di biomonitoraggio:*
 - o *Biomarker biochimici: livelli di proteine vitellogenina-like in emolinfa e ghiandola digestiva, per valutare possibili effetti estrogenici dei due composti;*
 - o *Biomarker cellulari: numero di emociti circolanti, stabilità delle membrane lisosomiali, attività di enzimi idrolitici: questi biomarker evidenziano la risposta immunologica e*

detossificante di questa specie esposta ad una sostanza xenobiotica e potrebbero essere usati per valutare gli effetti espositivi della stessa specie in ambiente reale.

I risultati ottenuti hanno permesso di evidenziare l'assenza di un'attività neurotossica del PFOS, anche se rimangono da verificare le possibili alterazioni a carico di altri neurotrasmettitori. Sono invece emersi significativi effetti di distruzione endocrina, con un'inibizione della sintesi delle Vg, evidente in particolare nelle femmine esposte al contaminante. Gli immunomarker hanno dimostrato che il PFOS può indurre una marcata alterazione delle risposte funzionali degli emociti, suggerendo una riduzione dell'immunosorveglianza. In generale, strategie di difesa allo stress ossidativo risultano attuate, seppure con diverse modalità all'aumentare della concentrazione di PFOS.

Per quanto riguarda il PFOA, i parametri immunologici misurati in questo studio hanno evidenziato che questa molecola può indurre alterazioni delle risposte funzionali degli emociti, analogamente a quanto già osservato per il PFOS. Seppur preliminari, i dati ottenuti possono essere considerati un valido punto di partenza per la valutazione dei rischi per le biocenosi acquatiche legati alla presenza di queste sostanze negli ecosistemi acquatici.

Complessa è risultata l'interpretazione del grado di bioaccumulo di PFOA nei diversi tessuti. Si può affermare che i bivalvi considerati sono in grado di accumulare PFOA nei loro tessuti ma in maniera differente dagli altri contaminanti organici persistenti. I valori massimi di BAF calcolati (circa 2000 L/Kg) permettono di classificare il PFOA come potenzialmente bioaccumulativo in accordo con i criteri normativi (REACH 2006). Utilizzando questo valore come upper limit, considerando una concentrazione media di 20 ng/L di PFOA nella zona deltizia del fiume Po, si può stimare una concentrazione massima di 40 ng/g (wet weight) nei molluschi allevati in questa zona. Questo valore può essere confrontato solo con uno standard di qualità proposto dall'UE per il biota per il PFOS di 9.1 ng/g (European Commission, 2011). Si ritiene perciò opportuno condurre nel secondo anno di progetto una apposita campagna di misura sui bivalvi allevati in questa area per poter giungere ad una stima del rischio effettivo per il consumatore.

Sommario esecutivo secondo anno di attività

Attività 3

3.1 Acqua potabile prodotta da acque potenzialmente contaminate da PFAS

Nei bacini fluviali, dove sono state campionate le acque superficiali, sono stati effettuati anche prelievi di acque potabili, in genere da abitazioni private o punti di erogazione pubblici (fontanelle). Per quanto riguarda i 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.

Sono state condotte alcune campagne di misura su acque potabili nella zona lombarda della pianura padana, prodotte da acque sotterranee, 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, presentano concentrazioni di qualche decina di ng/L di PFOA e PFOS (comunque molto inferiori ai limiti disponibili per le acque potabili), con massimi di 47 e 30 ng/L rispettivamente di PFOA e PFOS a Cologno Monzese. Gli altri campioni, pur prelevati nel bacino dei fiumi Lambro e Olona, non hanno concentrazioni superiori a LOD. Tutte queste acque potabili provengono da acque di falda.

Molto interessante è la mappatura delle acque potabili di Milano, sempre provenienti da falde sotterranee, effettuata grazie alla collaborazione nei prelievi di Metropolitane Milanesi.

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 non superiori a 20 ng/L. Le

acque provenienti dagli stessi pozzi, dopo il trattamento di potabilizzazione, prelevati dai rubinetti d'igiene, hanno concentrazioni praticamente sempre $< LOD$, a parte il PFBA, indicando una buona efficacia dei trattamenti.

Un caso particolare è la zona urbana di Lodi, dove in circa un terzo della città sono state misurate concentrazioni di PFOS superiori a 100 ng/l, concentrazione che comincia a destare qualche preoccupazione. I dati sono stati ottenuti sia campionando utenze private che fontanelle pubbliche. L'area di Lodi in cui è stato riscontrato è quella nord-orientale, parallela alla riva destra del fiume Adda in direzione verso la via Emilia. L'andamento della falda suggerisce la presenza di una sorgente nell'hinterland sud-est di Milano, in particolare nella periferia nord-ovest di Lodi. Indagini condotte in collaborazione con SAL non sono riuscite comunque ad identificare la causa dell'inquinamento, che tuttora persiste nella città di Lodi.

3.2 Molluschi bivalvi allevati per il consumo umano nella zona deltizia del fiume Po

Il monitoraggio dell'area deltizia del Po ha evidenziato che PFOA è il congenere predominante, presente con concentrazioni di $13,3 \pm 1,8$ ng/L nell'acqua e vicine ai limiti di rivelabilità ($0,7 \pm 0,1$ ng/g) nei sedimenti. L'analisi di vongole, allevate in aree del delta per il consumo umano, rivela concentrazioni basse o moderate ($3,6 \pm 1,6$ ng/g p.f. di PFOA), che non destano allarme per la salute dei consumatori.

E' stato infatti stimato il rischio sanitario che può essere associato al consumo di vongole provenienti dagli allevamenti situati nell'area del Delta del Po. Per gli abitanti della laguna otteniamo un contributo medio di $4 \cdot 10^{-4}$ µg/kg p.c. di PFOS e di $1,8 \cdot 10^{-3}$ µg/kg p.c. di PFOA. I valori ottenuti risultano molto inferiori ai limiti previsti dall'Autorità Europea di Sicurezza Alimentare (EFSA), che sono 0,15 µg/kg p.c./die per il PFOS e 1,5 µg/kg p.c./die per il PFOA, per cui si può affermare che il rischio sanitario di questi composti associato al consumo di vongole è molto basso.

3.3 Approfondimenti sulle sorgenti di PFAS nel territorio italiano

Per approfondire e confermare l'analisi delle sorgenti di perfluorurati individuate sul territorio italiano nel corso del primo anno di progetto, sono state condotte campagne di prelievo di campioni di acqua superficiale nel reticolo idrografico intorno al Polo industriale di Spinetta Marengo, nel bacino meridionale dell'Adda e del Serio, nel sistema idrografico Adige-Chiampo e in quello dei fiumi Agno, Fratta-Gorzone, Bacchiglione e Brenta. Inoltre sono stati raccolti campioni lungo l'asta del fiume Arno e nei suoi tributari che ricevono acque da distretti industriali e lungo l'asta del fiume Lambro e nei principali corsi d'acqua dell'area metropolitana Milanese.

Per quanto riguarda lo stabilimento di Spinetta Marengo, oggetto di un monitoraggio intensivo nel corso del primo anno del progetto, si conferma che lo stabilimento è una sorgente importante di PFAS per l'intero bacino del Po, anche se il fattore di diluizione nel Po dà luogo ad un massimo di concentrazione nel Po di 125 ng/L.

E' stato effettuato un campionamento nel nodo Adda-Serio che ha confermato la presenza di sostanze perfluorurate a catena corta (PFPeA e PFHxA), ma non è stato risolutivo per localizzare la sorgente. Questi composti sono stati infatti misurati in concentrazioni significative nell'Adda sia a monte sia a valle dell'immissione del Serio, ma sono state misurate anche nel Serio stesso. E' stata invece esclusa come sorgente il canale Muzza.

Per quanto riguarda il bacino del fiume Arno, la campagna di monitoraggio ha avuto lo scopo di verificare l'impatto di due distretti industriali ben definiti come quello tessile di Prato e quello conciario di S.Croce sull'Arno. L'analisi del Bisenzio e dell'Ombro, che scorrono nel territorio di Prato, raccogliendo le acque di alcuni depuratori come quello di Baciacavallo, mostra che essi sono una sorgente di PFAS, in particolare PFOA (intorno a 200 ng/L), PFOS e congeneri a catena più corta (PFHxA e PFHpA). Questo contributo innalza la concentrazione del fiume Arno intorno ai 50 ng/L di PFOA. Una seconda sorgente di PFOA (96 ng/L), PFBS (335 ng/L) e PFOS (34 ng/L) è rappresentato dal canale che raccoglie le acque di scarico del

depuratore conciaro di AQUARNO, a S.Croce sull'Arno. Questo contributo è però limitato dal punto di vista del carico anche se fa sì che le concentrazioni di PFOA dell'Arno rimangano pressoché costanti fino alla foce.

Il bacino del Lambro, che attraversa una zona ad alta densità abitativa e industriale, è stata oggetto di una campagna estensiva che ha interessato anche i principali affluenti (Seveso, Lura, Antiga, Olona, Lambro meridionale). Nel bacino del Lambro possono essere individuate sorgenti specifiche come il Lura e l'Antiga dove recapitano le acque di depuratori industriali e civili, con un significativo contributo del comparto tessile e chimico. Lungo l'asta principale del fiume Lambro non vi sono sorgenti significative, ma le concentrazioni mediamente alte sono rappresentative di un impatto diffuso dovuto alla pressione antropica anche urbana: il composto maggiormente presente è il PFOA; ma vi è ancora un significativo contributo di PFOS, con concentrazioni fino a 40 ng/L, derivante dagli usi residui permessi di questa sostanza (Direttiva 2006/122/CE) o da inquinamento storico.

3.3.1 Distribuzione dei PFAS nel bacino del fiume Po

Gli acidi perfluorosolfonici (PFBS, PFHxS e PFOS) sono generalmente presenti a basse concentrazioni lungo tutta l'asta del fiume, con valori di carico che non mostrano variazioni significative tra la sorgente e la foce. Per il PFOS i risultati sono confrontabili con quelli misurati da Loos et al, alla foce del Po (Loos et al., 2008) e riflettono le restrizioni agli usi regolate dalla Direttiva 2006/122/EC. Il PFBS è l'acido perfluorosolfonico con il carico maggiore ed è probabilmente il sostituto del PFOS in molte applicazioni industriali, ma non è possibile trovarne un'origine precisa.

I composti perfluorocarbossilici costituiscono circa il 90% del carico totale dei PFAS misurati alla stazione di chiusura di bacino Po-PLS. Di questa percentuale, la maggior parte è composta da PFPeA, PFHxA e PFOA (il 92% dei PFCA e l'80% del carico totali di tutti i PFAS).

PFPeA e PFHxA costituiscono circa il 35% dei composti perfluoroalchilici alla foce del Po, questa percentuale viene raggiunta dopo l'immissione del fiume Adda e rimane costante nel tratto finale del fiume. Le indagini sull'effettiva sorgente di questi composti sono ancora in corso.

Il PFOA costituisce circa il 20% del carico totale di PFAS nel tratto iniziale, raggiunge l'80% nelle stazioni subito a valle dell'immissione del Tanaro, infine diminuisce fino al 50% per l'aumento del carico degli acidi perfluorocarbossilici a corta catena. Il carico di PFOA nel bacino del Po a monte del fiume Tanaro (stazione Po-ISA) si attesta intorno a valori è inferiore a 0,1 mg/s (anche a valle della area urbana di Torino), mentre dopo l'immissione del Tanaro il carico medio aumenta fino a circa 15 mg/s e poi si mantiene costante fino alla stazione di chiusura a Pontelagoscuro. La Bormida è stata sottoposta a campionamenti sistematici durante tutto il 2012 per monitorare l'andamento delle concentrazioni, anche in seguito alla dichiarazione dell'azienda Solvay Solexis di ridurre le emissioni di PFOA entro il 2012, attuando in anticipo le richieste di US EPA di eliminazione del composto entro il 2015. Il carico di PFOA generato dallo stabilimento rimane pressoché immutato lungo il corso del Po, a cui si sommano poi sorgenti significative di acidi perfluoroalchilici a corta catena come il fiume Adda. Il carico annuale medio di PFOA, proveniente dalla produzione di fluoropolimeri e veicolato dal fiume Po in Adriatico, sembra essere in diminuzione rispetto agli anni precedenti (da 2,6 t/a nel 2006 a 0,55 t/a nel 2012), confermando le intenzioni dell'azienda di ridurre le emissioni di PFOA.

Al contrario, nell'ultimo anno possiamo notare un aumento di 30 volte delle concentrazioni di PFBA che sembrerebbe confermare la decisione dell'azienda di sostituire il PFOA nei processi produttivi con un composto che ha minori capacità di bioaccumulare nel biota.

L'inquinamento da PFOA ha pesantemente contaminato la falda superficiale intorno al sito industriale di Spinetta Marengo, ma, per ora, le acque potabili mostrano valori al di sotto del limite di rivelabilità.

3.3.2 Il caso di studio della provincia di Vicenza e zone limitrofe

Nel corso delle campagne di misura sui principali bacini idrici italiani nel corso delle attività previste dalla Convenzione IRSA-MATT, sono state effettuate 4 campagne di monitoraggio (Maggio 2011, Ottobre 2012,

Febbraio 2013, Aprile 2013) in corpi idrici superficiali e reflui industriali e di depurazione nella parte veneta del bacino dei fiumi Brenta e Adige, in particolare Distretto Industriale di Valdagno e Valle del Chiampo dove è localizzato il più importante distretto tessile e conciario italiano e lo stabilimento di fluorocomposti della Miteni spa (ubicato a Trissino, VI). Contestualmente alle acque superficiali, durante l'ultimo campionamento sono stati prelevati campioni di acqua potabile in più di 30 comuni prevalentemente della provincia di Vicenza, oltre a comuni limitrofi nelle province di Padova e Verona.

Per quanto riguarda il reticolo idrico superficiale in generale il composto maggiormente presente è ancora il PFOA, insieme a composti a catena più corta come PFBA e PFBS che dovrebbero sostituire PFOA e PFOS in molti processi produttivi. Nelle tabelle abbiamo riportato le concentrazioni minime-massime per PFOA e la somma di tutte le sostanze perfluorurate.

Al contrario i bacini dell'Adige-Chiampo, del Bacchiglione e dell'Agno a nord dell'autostrada sono meno inquinati con concentrazioni massime di PFOA < 100 ng/L. A sud dell'autostrada, invece, nel bacino di Agno e Fratta Gorzone, anche a monte dello scarico del collettore ARICA, sono state misurate concentrazioni di PFOA molto elevate, spesso superiori a 1000 ng/L, che destano una certa preoccupazione dal punto di vista ambientale, pur considerando che i corpi idrici in esame hanno ridotta portata e sono già sottoposti ad un carico antropico e industriale molto elevato.

Ancora più preoccupazione desta la misura delle concentrazioni di queste sostanze nelle acque potabili campionate da punti di erogazione pubblici e privati. Anche in questo caso la maggior parte delle acque campionate nei bacini dell'Adige (riva destra) e del Bacchiglione (incluso Vicenza) non presentano quantità rilevabili di queste sostanze, mentre nel bacino di Agno-Fratta Gorzone vi sono concentrazioni crescenti da nord a sud, che raggiungono valori di PFOA superiori a 1000 ng/L e di PFAS totale superiori a 2000 ng/L.

In assenza di limiti di potabilità italiani o comunitari, confrontando queste concentrazioni con limiti proposti in ambito US-EPA (400 ng/L per PFOA) o tedeschi (100 ng/L per la somma dei perfluorurati per una esposizione decennale), si evidenzia un possibile rischio per le popolazioni che bevono queste acque, prelevate dalla falda. Bisogna comunque considerare che non c'è una visione concorde sui limiti per queste sostanze in acque potabili, tanto è vero che i limiti britannici sono 5-10 volte superiori ai valori massimi da noi determinati per il PFOA.

E' interessante notare come le concentrazioni in falda e in acqua superficiale seguano lo stesso andamento, suggerendo un'origine comune da scarichi in acqua superficiale e scambio tra falda e acqua superficiale in aree di ricarica (corrispondente alla fascia a cavallo dell'autostrada).

Attività 4:

Studi ecotossicologici a livello di popolazione e comunità a macroinvertebrati bentonici

L'attività ha 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 nel corso del primo anno di attività.

4.1 Ricerca bibliografica per la definizione del "profilo ecotossicologico" e gli effetti indotti dagli PFAS a catena corta sugli organismi.

Sono stati raccolti dati circa la tossicità acuta e cronica delle sostanze, sui meccanismi di azione dei contaminanti negli organismi e sul bioaccumulo. Le sostanze prese in esame, sulla base dei dati di letteratura e delle campagne di misura del primo anno di attività e previste dal programma esecutivo, sono le seguenti:

- acido perfluorooctanoico (PFOA)
- perfluorooctansolfonico (PFOS)
- acido perfluoropentanoico (PFPeA)
- acido perfluoroesanoico (PFHxA)
- acido perfluorobutansolfonico (PFBS)

A queste è stato aggiunto anche una scheda su un'altra sostanza, l'acido perfluoroesansolfonico (PFHxS), non previsto dal contratto.

Le schede prodotte, che saranno la base delle attività di un gruppo di lavoro costituito ad hoc dal MATT per l'emissione di Standard di Qualità per queste sostanze, sono state presentate in allegato al SAL 5, relativo al primo semestre del secondo anno e non vengono riportate nuovamente in questa relazione.

4.2 Indagini in laboratorio: valutazione della tossicità di specifiche sostanze su organismi modello (*Chironomus riparius*)

Obiettivo del lavoro è stato di indagare gli effetti tossici a lungo termine di PFOS, PFOA e PFBS alla concentrazione nominale di 10 µg/l, dello stesso ordine di grandezza delle massime concentrazioni ritrovate nei corsi d'acqua italiani. A questo scopo, è stato allestito un test multigenerazionale 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. Il test è stato condotto per 10 generazioni.

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 10 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*.

4.3 Indagini in situ: valutazione delle risposte sito-specifiche alla contaminazione da parte della comunità macrobentonica

La valutazione degli effetti indotti dalla contaminazione sulle popolazioni e comunità native a 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 (Efemeroteri, 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 uno stress. 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.

Attività 5

Coordinamento con altre attività scientifiche in corso, diffusione dei risultati e proposte operative per la soluzione di problemi evidenziati dalla ricerca

5.1 Coordinamento delle attività e della stesura dei rapporti

Lungo tutto il progetto, ma con particolare intensità durante i mesi di proroga a partire da gennaio 2013, sono stati intessuti rapporti di collaborazione e scambio con numerose istituzioni, aziende ed enti nazionali e territoriali per stabilire collaborazioni e discutere i dati ottenuti nelle campagne di misura.

Per quanto riguarda il sito di Spinetta Marengo è stato inoltre preso un accordo con ARPA Piemonte sull'assistenza nelle campagne di prelievo di acque sotterranee, sia di falda superficiale a valle del sito produttivo, sia della falda profonda utilizzata a scopo potabile.

Anche per quanto riguarda il campionamento biologico, ci siamo accordati per un coordinamento delle attività di campo: ARPA Piemonte ha inoltre messo a disposizione all'IRSA i propri dati biologici e chimico-fisici nei siti interessati alla sperimentazione, per una comprensione migliore della qualità dei siti.

La diffusione dei dati prodotti per il territorio veneto, in particolare per la provincia di Vicenza e zone limitrofe, ha permesso il confronto con tutte le istituzioni nazionali ed enti regionali coinvolti, come Ministero dell'Ambiente, Ministero della Salute, Istituto Superiore di Sanità, ISPRA, Regione Veneto, ARPA Veneto, AUSL di Vicenza, per giungere a trovare ed implementare soluzioni comuni all'emergenza messa in luce dalla presente Convenzione.

Da quest'ultima emergenza è nato un gruppo di lavoro, sotto l'egida del MATT, coordinato dal nostro gruppo IRSA-CNR, per la fissazione di standard di qualità per i composti PFAS identificati nella presente Convenzione. Questo gruppo di lavoro ha preso come base dati di partenza le schede raccolte nel corso dell'attività 4.1.

Sono state stabilite inoltre collaborazioni con aziende erogatrici di acque potabili come Metropolitane Milanesi e Società Acque Lodigiane, che ci hanno fornito campioni grezzi prima del trattamento e acque distribuite.

5.2 Organizzazione del convegno finale

E' stato infine organizzato il Convegno Finale, dal titolo I composti perfluoroalchilici (PFAS) nelle acque italiane: distribuzione e rischi, che si è tenuto a Milano, presso l'Area della Ricerca del CNR di Milano, il

22 Ottobre 2013. Nel convegno, oltre alla presentazione dei risultati delle attività della Convenzione, sono intervenuti rappresentanti di istituzioni ed enti nazionali ed internazionali, che hanno portato esperienze specifiche sul tema oggetto del convegno.

RELAZIONE PRIMO ANNO DI ATTIVITA'

Introduzione

Sintesi dei dati disponibili prima dell'inizio della presente Convenzione

Nel 2006 il progetto europeo PERFORCE, coordinato dall'Università di Stoccolma, avviò un'indagine per stabilire la presenza di perfluoroderivati nelle acque e sedimenti dei maggiori fiumi europei, tra cui in Italia il Po (McLachlan *et al.*, 2007). Da questa ricerca risultò che l'acido perfluorooottanoico (PFOA) raggiunge i livelli più elevati proprio nel maggiore fiume italiano (200 ng/L), circa un ordine di grandezza superiori a quelli riscontrati negli altri fiumi europei (tabella 1).

Questa scoperta iniziale, basata su un singolo campionamento a Pontelagoscuro, stazione di chiusura del bacino del fiume Po, è stata confermata e approfondita da successive indagini sperimentali in altre zone del bacino del Po effettuate da istituti di ricerca come il Joint Research Center di Ispra (tabelle 2,4,6) e l'IRSA-CNR Unità Operativa di Brugherio (tabelle 3, 5, 6 e 7).

I risultati di queste campagne di misura rivelano, in generale, una contaminazione diffusa da composti perfluorurati in tutti i corpi idrici indagati, correlabile con il carico antropico di bacino. Il PFOA è il composto presente sempre a concentrazione maggiore mentre il PFOS mostra concentrazioni tipiche di aree poco impattate (Ahrens *et al.*, 2009b e Ahrens *et al.*, 2009a) che riflettono la cessazione dell'uso di PFOS e di PFOS-derivati dall'anno 2002. Le concentrazioni di PFOA nel fiume Po aumentano significativamente dopo la confluenza del fiume Tanaro, uno dei maggiori affluenti del Po, che sembra ad una prima analisi la sorgente principale di PFOA nelle acque del fiume Po. Concentrazioni così alte sono in genere messe in relazione con la presenza, lungo il corso di un fiume, di sorgenti puntiformi industriali. Viene infatti individuato a Spinetta Marengo, nel comune di Alessandria, di un sito produttivo di polimeri perfluorurati della Solvay Solexis che utilizza il PFOA e che scarica i suoi reflui nella Bormida che confluisce poco dopo nel fiume Tanaro.

Per questo motivo il CNR-IRSA (Valsecchi e Polesello) ha avviato un'indagine per la misura delle concentrazioni di perfluorurati nei corpi idrici che costituiscono il reticolo idrografico intorno al Polo Industriale di Spinetta Marengo (AL). I risultati raccolti (tabella 9) confermano i dati pregressi sia per quanto riguarda i valori di concentrazione che di carico, ma, nonostante il sito di produzione di fluoropolimeri, situato sul bacino Bormida/Tanaro, contribuisca significativamente al carico di perfluorurati, è plausibile sostenere che vi possano essere altre sorgenti, sia puntiformi che diffuse, nel bacino del Po (Visinoni, 2010).

L'evidenza di una situazione di potenziale rischio ecologico e sanitario nel bacino del fiume Po ha portato quindi il 10 gennaio 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 studio, della durata di due anni, è in fase di realizzazione e la presente relazione costituisce la relazione finale del primo anno come previsto dalla Convenzione.

FIUME PO

Tabella 1. Concentrazioni di PFAS nel fiume Po: anni 2006 e 2007 (McLachlan *et al.*, 2007; Loos *et al.*, 2008)

Stazione corrispondente del presente studio (vedi tab. 9)	Data	Località	PFHxA ng/L	PFHpA ng/L	PFOA ng/L	PFNA ng/L	PFUnA ng/L	PFOS ng/L
	20/02/07	Torino (centro)	n.d.	n.d.	2	1	1	4
Po-SMT	20/02/07	San Mauro Torinese	n.d.	n.d.	2	1	n.d.	2
	20/02/07	Chivasso (TO)	n.d.	n.d.	2	1	1	2
	01/03/07	Casale Monferrato (AL)	n.d.	1	3	2	1	2
	01/03/07	Portalbera (PV)	n.d.	5	337	3	1	2
	07/02/07	Monticelli (PV)	n.d.	2	91	2	1	6
	06/03/07	Governolo (MN)	n.d.	2	70	3	1	12
Po-SBP	06/03/07	San Benedetto Po	n.d.	2	78	2	1	8
Po-PLS	Fine estate 2006	Pontelagoscuro	19	6.6	200	1.46		
	29/06/06	Pontelagoscuro	n.d.	1	160	n.d.	1	12
	05/09/06	Pontelagoscuro		5	174	1	1	10
	11/10/06	Pontelagoscuro		1	60	n.d.	n.d.	7

Tabella 2. Concentrazioni di PFAS nel fiume Po: anno 2008 e 2010 (Campagne CNR-IRSA: Valsecchi e Polesello, 2008; Valsecchi e Polesello, 2009; Visinoni 2010 e dati non pubblicati)

Stazione corrispondente del presente studio	Data	Località	PFPeA ng/L	PFHxA ng/L	PFHpA ng/L	PFOA ng/L	PFNA ng/L	PFDA ng/L	PFUnA ng/L	PFDaA ng/L	PFBS ng/L	PFOS ng/L
Po-SMT	19/07/10	San Maurizio Torinese	0,4	1	4	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Po-VA	01/07/08	Valenza	n.d.	<2	<2	<15	<2	<2	<2	n.d.	n.d.	n.d.
	19/07/10		<DL	2	5	3	0,6	<DL	<DL	<DL	79	<DL
Po-ISA	01/07/08	Isola sant'Antonio	n.d.	<2	<2	<15	<2	<2	<2	n.d.	n.d.	n.d.
	30/06/10		<DL	0.5	0.4	6	<DL	<DL	<DL	<DL	85	4
	19/07/10		1	4	7	124	<DL	<DL	<DL	<DL	92	6
	24/08/10		<DL	2	1	19	<DL	<DL	<DL	<DL	20	<DL
	13/10/10		<DL	5	7	60	<DL	<DL	<DL	<DL	81	<DL
Po-PI	21/07/10	Piacenza	1	4	8	97	1	<DL	<DL	<DL	53	6
Po-IP	21/07/10	Isola Pescaroli	30	20	6	57	1	<DL	<DL	<DL	71	7
Po-SBP	21/07/10	San Benedetto Po	22	14	6	57	0,6	<DL	<DL	<DL	58	5
Po-RE	21/07/10	Revere	21	16	7	74	1	<DL	<DL	<DL	68	4
Po-PLS	07/07/10	Pontelagoscuro	14	10	7	25	<DL	<DL	<DL	<DL	89	4
	22/07/10		22	16	8	93	1	<DL	<DL	<DL	100	6
	26/08/10		6	12	4	25	<DL	<DL	<DL	<DL	7	<DL
	14/10/10		15	12	7	17	<DL	<DL	<DL	<DL	31	<DL
Limite di rivelabilità			0.4	0.4	0.3	1.0	0.3	0.3	0.2	0.2	0.5	2.0

TRIBUTARI DEL FIUME PO

Tabella 3. Concentrazioni di PFAS in alcuni tributari del fiume Po: anno 2007 (Loos et al., 2008)

Stazione corrispondente del presente studio	Data	Fiume	Località	PFHpA ng/L	PFOA ng/L	PFNA ng/L	PFUnA ng/L	PFOS ng/L
	20/02/07	Stura di Lanzo	Torino	n.d.	2	1	1	4
	20/02/07	Dora Baltea	Saluggia (VC)	n.d.	1	1	n.d.	1
	20/02/07	Sesia	Vercelli	1	5	7	2	2
TA	01/03/07	Tanaro	Rivarone	18	1270	6	2	2
TI	07/02/07	Ticino	Ponte della Becca	1	4	2	1	7
	01/03/07	Olona	San Zenone al Po (PV)	2	11	1	1	25
LA	07/02/07	Lambro	Orio Litta	2	20	13	2	21
	01/03/07			3	16	9	2	21
AD	06/03/07	Adda	Pizzighettone	3	10	3	1	25
OG	06/03/07	Oglio	Marcaria	1	3	2	n.d.	3
MI	06/03/07	Mincio	Governolo	n.d.	2	1	n.d.	1
	06/03/07	Secchia	Quistello (MN)	n.d.	1	n.d.	n.d.	n.d.

Tabella 4. Concentrazioni di PFAS nel fiume Tanaro tributario del fiume Po: anno 2008 e 2010 (Campagne CNR-IRSA: Valsecchi e Polesello, 2008; Valsecchi e Polesello, 2009; Visinoni 2010 e dati non pubblicati)

Stazione corrispondente del presente studio	Data	Fiume	Località	PFPeA ng/L	PFHxA ng/L	PFHpA ng/L	PFOA ng/L	PFNA ng/L	PFDA ng/L	PFUnA ng/L	PFDoA ng/L	PFBS ng/L	PFOS ng/L
TA	01/07/08	Tanaro	Rivarone	n.d.	4	3	181	<2	<2	n.d.	n.d.	n.d.	<2
	30/06/10			2	0,9	<DL	109	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
	19/07/10			4	19	41	901	3	<DL	<DL	<DL	<DL	11
	24/08/10			1,9	13	20	299	4	5	<DL	<DL	<DL	<DL
	13/10/10			<DL	6	10	141	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Limite di rivelabilità				0.4	0.4	0.3	1.0	0.3	0.3	0.2	0.2	0.5	2.0

ALTRI CORPI IDRICI DEL BACINO DEL FIUME PO

Tabella 5. Concentrazioni di PFAS in alcuni corpi idrici del bacino del fiume Po: anno 2007 (Loos et al., 2007)

Data	Corpo idrico	Località	PFHxA ng/L	PFHpA ng/L	PFOA ng/L	PFNA ng/L	PFDA ng/L	PFUnA ng/L	PFDoA ng/L	PFOS ng/L
febb-apr 2006	Lago Maggiore	Arolo, Ispra, Angera, Sesto Calende, Arona, Stresa e Verbania	n.d.	0.6±0.06	2.4 ±0.4	0.6±0.21	0.3±0.1	0.5±0.6	0.8±0.7	7.8±0.6
febb-apr 2006	Ballarate, Bardello, Acqua Nera, Vevera, Tiasca, Erno, Strona, Toce,	Arolo, Bozza, Ispra, Arona, Meina, Lesa, Gravellona Toce, Gravellona Toce	n.d.	0.3-2.3	0.6-15.9	0.2-16.2	n.d.- 0.8	0.1-38	0.1-14.1	n.d.-38.5
febb-apr 2006	San Bernardino, S.Spessa, Toce	Verbania, Baveno, Villadossola	n.d.	0.1-0.3	<1	0.2-0.2	n.d.-0.1	0.1-0.2	n.d.-0.1	n.d.-0.3

Tabella 6. Concentrazioni di PFAS in alcuni corpi idrici del bacino del fiume Po: anno 2008 (Valsecchi e Polesello dati non pubblicati)

Data	Corpo idrico	Località	PFHxA ng/L	PFHpA ng/L	PFOA ng/L	PFNA ng/L	PFDA ng/L	PFOS ng/L
24/09/08	Breggia	Via Ponte Nuovo, Como	<DL	3	<DL	<DL	<DL	5
24/09/08	Cosia	Pozzo di ispezione prima di immissione al lago, Como	<DL	2	<DL	3	<DL	2
24/09/08	Lago di Como	Lago di COMO di fronte all'immissario Cosia	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
24/09/08	Lago di Como	Villa Geno superficie, Como	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
24/09/08	Lago di Como	Villa Geno 40m, Como	<DL	2	<DL	2	<DL	<DL
15/09/08	Lambro	Ponte Via E. Fermi, Monza (MB)-Monte Depuratore ALSI	<DL	3	<DL	5	4	5
06/12/07	Lambro	Via per San Maurizio al Lambro (MB) – Valle Depuratore ALSI	<DL	2	43	10	9	n.d.
15/09/08			<DL	2	<DL	<DL	<DL	17
15/09/08	Olona	Via Ghisolfi, Rho (MI)	<DL	3	<DL	<DL	<DL	2
15/09/08	Seveso	Via del regno Italico, Bresso (MI)	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	2
		Limite di rivelabilità (DL)	2	2	15	2	2	2

RETICOLO IDROGRAFICO INTORNO AL POLO INDUSTRIALE DI SPINETTA MARENGO (AL)

Tabella 7. Concentrazioni di PFAS nel fiume Tanaro dopo la confluenza con il Bormida: anno 2007 (Loos et al., 2008)

Stazione corrispondente del presente studio	Data	Fiume	Località	PFHpA ng/L	PFOA ng/L	PFNA ng/L	PFUnA ng/L	PFOS ng/L
TA	01/03/07	Tanaro	Rivarone	18	1270	6	2	2

Tabella 8. Concentrazioni di PFAS in alcuni corpi idrici del reticolo idrografico intorno al Polo Industriale di Spinetta Marengo AL : anni 2008 e 2010 (Campagne CNR-IRSA Valsecchi e Polesello, 2008; Valsecchi e Polesello, 2009; Visinoni 2010 e dati non pubblicati)

Stazione corrispondente del presente studio	Data	Fiume	Località	PFPe A ng/L	PFHx A ng/L	PFHp A ng/L	PFOA ng/L	PFNA ng/L	PFDA ng/L	PFUn A ng/L	PFDo A ng/L	PFBS ng/L	PFOS ng/L
	01/07/08	Orba	Casal Carmelli (AL)	n.d.	<2	<2	<15	<2	<2	n.d.	n.d.	n.d.	<2
BO-M	01/07/08	Bormida Monte scarico industriale	Ponte SP185, Alessandria	n.d.	<2	<2	<15	<2	<2	n.d.	n.d.	n.d.	<2
	13/10/09			<DL	<DL	2	42	4	<DL	<DL	<DL	ND	<DL
	12/11/09			6	1	3	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
	17/2/10			5	2	3	2	3	<DL	<DL	<DL	<DL	7
	20/3/10			7	<DL	<DL	<DL	2	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
	21/4/10			5	2	2	<DL	2	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
	21/5/10			ND	ND	ND	14	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	30/6/10			<DL	<DL	<DL	13	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	7
	8/7/10			<DL	<DL	<DL	9	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	7
	24/8/10			<DL	2	<DL	16	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
	13/10/10			<DL	15	27	64	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	14
BO-V	01/07/08	Bormida Valle scarico industriale	Strada Grilla, Alessandria	n.d.	29	33	1465	2	2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

continua tabella 8

	13/10/09			26	82	133	3882	18	<DL	<DL	<DL	ND	<DL
	12/11/09			<DL	22	16	253	2	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
	17/2/10			23	18	26	583	4	<DL	<DL	<DL	<DL	6
	20/3/10			8	9	14	299	4	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
	21/4/10			16	18	31	561	4	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
	21/5/10			ND	ND	ND	1416	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	30/6/10			8	26	77	1945	4	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
	8/7/10			9	75	118	3592	10	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
	24/8/10			6	72	101	1828	18	12	6	<DL	74	<DL
	13/10/10			<DL	23	32	378	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
	01/07/08	Bormida valle scarico polo Industriale	Ponte SS10, Alessandria	n.d.	35	28	1057	<2	<2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	01/07/08	Tanaro monte Bormida	Via Forlanini , Alessandria	n.d.	<2	<2	<15	<2	<2	n.d.	n.d.	n.d.	<2
TA	01/07/08	Tanaro Valle Bormida	Rivarone	n.d.	4	3	181	<2	<2	n.d.	n.d.	n.d.	<2
	30/06/2010			2	0,9	<DL	109	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
	19/07/2010			4	19	41	901	3	<DL	<DL	<DL	<DL	11
	24/08/2010			1,9	13	20	299	4	5	<DL	<DL	<DL	<DL
	13/10/10			<DL	6	10	141	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
		Limite di rivelabilità (DL)		0.4	0.4	0.3	1.0	0.3	0.3	0.2	0.2	0.5	2.0

RELAZIONE SULLE ATTIVITÀ SVOLTE NEL CORSO DEL PRIMO ANNO DELLA CONVENZIONE

ATTIVITA' 1 - Sorgenti e distribuzione nel territorio

Selezione dei siti di campionamento

Attività 1.1 - Asta del fiume Po

I campionamenti dell'asta del fiume Po sono stati eseguiti durante 3 campagne: la prima a cavallo dei mesi febbraio e marzo 2011, la seconda nel mese di luglio 2011 e la terza nel mese di gennaio 2012. Lungo l'asta del fiume sono state selezionate per la prima campagna 9 stazioni di campionamento a valle dei principali tributari e/o rappresentative dei principali sottobacini del bacino del fiume Po. In aggiunta a queste 9 stazioni, durante le campagne successive, è stata selezionata un'ulteriore stazione di campionamento (Po-VC) prima della confluenza del fiume Ticino. La stazione è stata scelta per confermare i risultati della Stazione "Po-ISA" che, situata poco a valle della confluenza con il fiume Tanaro, probabilmente per una scarsa miscelazione delle acque, non permette di evidenziare l'impatto dei carichi di perfluorurati veicolati dal fiume Tanaro nel fiume Po come evidenziato nel primo rapporto SAL (Polesello *et al.*, 2011a). In figura 1 sono rappresentati i punti di campionamento lungo l'asta del Po. In tabella 9 sono riportate la descrizione e le coordinate geografiche di ogni stazione di campionamento.

Tabella 9. Elenco dei siti di campionamento lungo l'asta del fiume Po oggetto di questo studio.

Sigla	Descrizione	Località	Indicazioni stradali	Coordinate geografiche	I campagna	II campagna	III campagna
Po-SMT	Fiume Po dopo la città di Torino	San Mauro Torinese (TO)	Ponte 11 Settembre	45.10367, 7.76308	✓	✓	✓
Po-VA	Fiume Po a monte della confluenza con il fiume Tanaro	Valenza (AL)	Strada per Pavia (SS494)	45.0512, 8.6318	✓	✓	✓
Po-ISA	Fiume Po a valle della confluenza con il fiume Tanaro	Isola Sant'Antonio (AL)	Strada Statale 211 Lomellina	45.0364, 8.8211	✓	✓	✓
Po-VC	Fiume Po a monte della confluenza con il fiume Ticino	Vaccarizza (PV)	Ponte della Becca (SS617)	45.1386, 9.2260		✓	
Po-PPM	Fiume Po a valle della confluenza con il fiume Ticino	Pieve Porto Morone (PV)	Strada Provinciale 412	45.0943, 9.4510	✓	✓	✓
Po-PI	Fiume Po a valle della confluenza con il fiume Lambro	Piacenza	Via del Pontiere	45.06159, 9.69732	✓	✓	✓
Po-IP	Fiume Po a valle della confluenza con il fiume Adda	Isola Pescaroli (CR)	Strada Provinciale 33	45.0418, 10.1816	✓	✓	✓
Po-SBP	Fiume Po a valle della confluenza con il fiume Oglio	San Benedetto Po (MN)	Via Romana Nuova (SS413)	45.0740, 10.9336	✓	✓	✓
Po-RE	Fiume Po a valle della confluenza con il fiume Mincio	Revere (MN)	Strada Statale 12 Abetone Brennero Est	45.05580, 11.13532	✓	✓	✓
Po-PLS	Fiume Po, chiusura di bacino	Pontelagoscuro (FE)	Via Padova (SS16)	44.88819, 11.6086	✓	✓	✓

Attività 1.2 - Principali tributari del Po: survey in chiusura di bacino

I tributari del fiume Po sono stati campionati durante le tre campagne di febbraio-marzo 2011, luglio 2011 e gennaio 2012. Il campionamento dei tributari è stato effettuato presso la sezione di chiusura in prossimità della confluenza con il fiume Po. Poiché l'analisi dei dati preliminari ha sollevato il sospetto che il fiume Po, dopo l'immissione del fiume Mincio, potesse ricevere altri significativi apporti di composti perfluorurati prima della stazione di chiusura di Pontelagoscuro, durante la prima campagna si è scelto di campionare oltre ai principali tributari (Tanaro, Lambro, Adda, Oglio e Mincio) anche due affluenti minori dell'ultimo tratto del fiume Po: Panaro e Cavo Napoleonico. Analogamente per l'individuazione di sorgenti sul territorio, due siti di campionamento sono stati selezionati sul fiume Adda (figura 2 e tabella 10) che, dai dati esistenti, sembra costituire la principale fonte di perfluorurati a corta catena alchilica del fiume Po (Visinoni, 2010). Durante la seconda e la terza campagna, diversamente a quanto fatto per la prima campagna di campionamento, non sono stati campionati i due affluenti minori dell'ultimo tratto del fiume Po (Panaro e Cavo Napoleonico) in quanto i risultati preliminari hanno indicato che i due fiumi non rappresentano una fonte significativa di perfluorurati. In tabella 10 sono riportate la descrizione e le coordinate geografiche di ogni stazione di campionamento.

Tabella 10. Elenco dei siti di campionamento dei tributari del fiume Po presso la sezione di chiusura se non diversamente indicato.

Sigla	Descrizione	Località	Indicazioni stradali	coordinate	I campagna	II campagna	III campagna
TA	Tanaro	Rivarone (AL)	Strada Provinciale Pontecurone-Valenza	44.98405, 8.72730	✓	✓	✓
TI	Ticino	Vaccarizza (PV)	Loc. Ponte della Becca (SS617)	45.1430, 9.2277	✓	✓	✓
LA	Lambro	Orio Litta (LO)	Via Mantovana (SS234)	45.16590, 9.5317	✓	✓	✓
AD	Adda	Maccastorna (LO)	Strada Provinciale per Maccastorna	45.15512, 9.85357	✓	✓	✓
OG	Oglio	Marcara (MN)	Via Francesco Crispi	45.11444, 10.5318	✓	✓	✓
MI	Mincio	Governolo (MN)	Via Dosso (SP33)	45.09080, 10.94838	✓	✓	✓
PA	Panaro	Bondeno (FE)	Strada Provinciale 69	44.88295, 11.41432	✓		
CN	Cavo Napoleonico	Schiavona (FE)	Strada Provinciale 69	44.8774, 11.4319	✓		

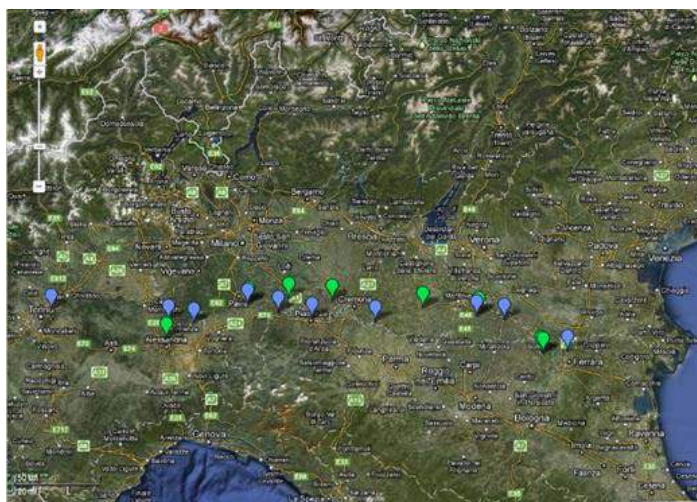


Figura 1. Mappa delle stazioni di campionamento lungo l'asta del fiume Po (segnaposto blu) e in chiusura di bacino dei tributari (segnaposto verdi).

Come già detto precedentemente, in seguito alla valutazione dei risultati della prima campagna, sono state aggiunte in un primo momento due stazioni di campionamento sul fiume Adda (AD-CAST e AD-PIZZI) e una stazione sul fiume Serio tributario dell'Adda ed in seguito un'ulteriore stazione sull'Adda (AD-CAV) e tre sul Serio (SE-NEMBRO, SE-SERiate e SE-GHISALBA). Tali siti di campionamento sono stati selezionati per approfondire la sorgente di composti perfluorurati a basso numero di atomi di carbonio (PFPeA e PFHxA). I risultati preliminari della prima campagna Po (Polesello *et al.*, 2011a), infatti, suggerivano di ricercare la fonte di questi composti perfluorurati a corta catena alchilica tra le attività industriali o i tributari che scaricano nel fiume Adda tra la città di Lodi e la stazione di chiusura di Maccastorna. Le stazioni aggiunte sono state campionate in momenti diversi e nello specifico in una campagna *ad-hoc* condotta nel mese di dicembre 2011 (tabella 11).

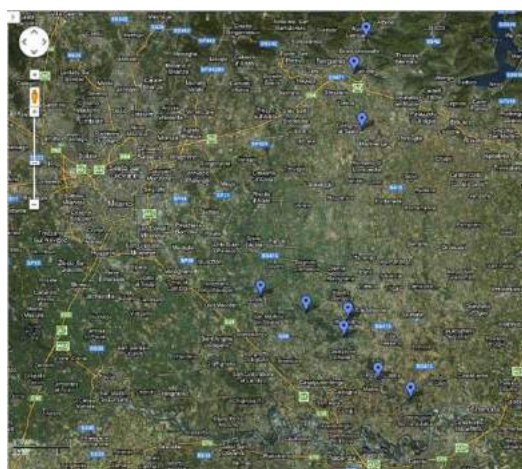


Figura 2. Siti di campionamento sul bacino Adda-Serio.

Tabella 11. Bacino Adda-Serio

Sigla	Descrizione	Località	Indicazioni stradali	coordinate	Date di campionamento		
SE-NEMBRO	Serio	Nembro (BG)	Via Acqua dei Buoi	45.734909, 9.751406			06/12/11
SE-SERiate	Serio	Seriate (BG)	Corso Roma	45.679493, 9.724246	25/09/11		
SE- GHISALBA	Serio	Ghisalba (BG)	SP122	45.587682, 9.741717			06/12/11
SE	Serio- Stazione di chiusura	Montodine (CR)	SP591	45.283132, 9.711113			06/12/11
AD-Lodi	Adda	Lodi (LO)	Via 10 Maggio	45.31915, 9.50853	09/03/11	25/07/11	
AD-CAV	Adda	Cavenago d'Adda (LO)	Strada Persia	45.295124, 9.614248			06/12/11
AD-CAST	Adda, a valle confluenza con il Serio	Castiglione (LO)	Strada statale 591	45.2542, 9.7002		13/07/11	06/12/11
AD-PIZZI	Adda	Pizzighettone (LO)	Ponte Trento e Trieste	45.186544, 9.779751		13/07/11	
AD	Adda- Stazione di chiusura (vedi tab.10)	Maccastorna (LO)	Strada Provinciale per Maccastorna	45.15512, 9.85357	01/03/11	13/07/11	18/01/12

Attività 1.3 - Ricerca delle possibili sorgenti da specifiche attività industriali

Attività 1.3.1 - Bacino del Po: polo industriale di Spinetta Marengo (AL)

Il polo chimico di Spinetta Marengo ha più di un secolo di storia. Montedison in origine, divenne poi Ausimont, e negli anni novanta una parte minore anche Atofina-Arkema. Dal 2002 la proprietà principale è Solvay Solexis specializzata nello sviluppo e produzione di materiali fluorurati, creata in seguito all'acquisizione delle attività fluoropolimeri di Ausimont. Al momento la principale attività industriale è la produzione di polimeri a base fluorurata per la quale negli ultimi anni sono stati fatti investimenti significativi per rispondere alla crescente domanda di fluoropolimeri.

Il politetrafluoroetilene (PTFE) è prodotto a Spinetta Marengo dagli inizi degli anni cinquanta ma anche altre numerose lavorazioni industriali si sono avvicendate ed hanno portato ad un progressivo degrado dei terreni e della falda sottostante il Polo Chimico (solventi clorurati, cromo, ma anche DDT e fenoli). La situazione ambientale dell'area è stata oggetto di numerose valutazioni da parte di Arpa Piemonte e di altri Enti. Per quanto riguarda i solventi clorurati ed il cromo esavalente, l'inquinamento delle falde sotterranee interessa una porzione estesa del territorio circostante lo stabilimento Solvay Solexis, per un raggio di circa tre chilometri attorno al polo chimico e con un cono di influenza maggiore fino per lo meno al fiume Bormida. Dal 2001 è stato avviato sul sito un procedimento di bonifica a carico delle matrici acque sotterranee e terreno e la ditta ha espletato le procedure per ottenere l'Autorizzazione Integrata Ambientale.

A parere dell'ARPA-Piemonte, distretto di Alessandria, la produzione di fluoropolimeri da parte della Solvay Solexis a Spinetta Marengo non ha risentito della crisi economica contingente; ARPA ha anche confermato la volontà della società di sostituire il PFOA nei cicli produttivi entro il prossimo anno, come riferito in Giunta provinciale (Alessandria, seduta dell'11 novembre 2011: relazione su attività della Provincia – Direzione Pianificazione del Suolo, VIA, Servizi tecnici – in merito alla ditta Solvay Solexis).

“Per quanto attiene il PFOA, già nel 2008 all'azienda era stato richiesto di aderire volontariamente al protocollo per la dismissione di tale prodotto che è divenuto operativo negli Stati Uniti. L'azienda ha accolto la richiesta richiedendo, però, di non rendere pubblica l'informazione per ragioni di riservatezza industriale (erano già in corso sperimentazioni per l'individuazione della materia prima sostitutiva) e proprio in questi giorni ha reso pubblica la volontà di eliminare il PFOA dalle materie prime entro il 2012 con tre anni di anticipo rispetto al termine previsto dal protocollo EPA.”

Per la valutazione dell'entità dello scarico di perfluorurati da parte dello stabilimento della Solvay Solexis sono stati individuati tre punti di campionamento, due lungo il fiume Bormida, nel comune di Alessandria, a monte ed a valle dello scarico del Polo industriale di Spinetta Marengo e uno lungo il fiume Tanaro, in località Rivarone, dopo la confluenza del fiume Bormida (figura 3 e tabella 12).

Tabella 12. Elenco dei siti di campionamento dell'area industriale del Polo Chimico di Spinetta Marengo.

Sigla	Descrizione	Località	Indicazioni stradali	coordinate	I campagna	II campagna	III campagna
BO-V	Bormida a valle dello scarico industriale del Polo Chimico di Spinetta Marengo	Alessandria	Strada Grilla	44.92770, 8.66939	✓	✓	✓
TA	Tanaro a valle della confluenza con il fiume Bormida	Rivarone (AL)	Strada Provinciale Pontecurone-Valenza	44.98405, 8.72730	✓	✓	✓



Figura 3. Area intorno al polo industriale di Spinetta Marengo. Le frecce indicano i punti di campionamento.

Attività 1.3.2 – Laguna di Venezia Nord

La Laguna di Venezia è stata campionata in collaborazione con il Dipartimento di Biologia dell'Università di Padova (U.O. 4) con l'ausilio di una barca attrezzata della Stazione Idrobiologica Umberto D'Ancona di Chioggia. Le acque della laguna sono state campionate in 10 siti, 5 dei quali posizionati nella parte Nord della laguna (figura 4). Tali siti sono stati selezionati poiché possono risentire di attività industriali (Marghera e Fusina), dell'impatto dello scarico di depuratori urbani (Campalto) e delle attività di navigazione (Stazione Marittima di Venezia). In tabella 13 sono descritti i punti di prelievo selezionati.

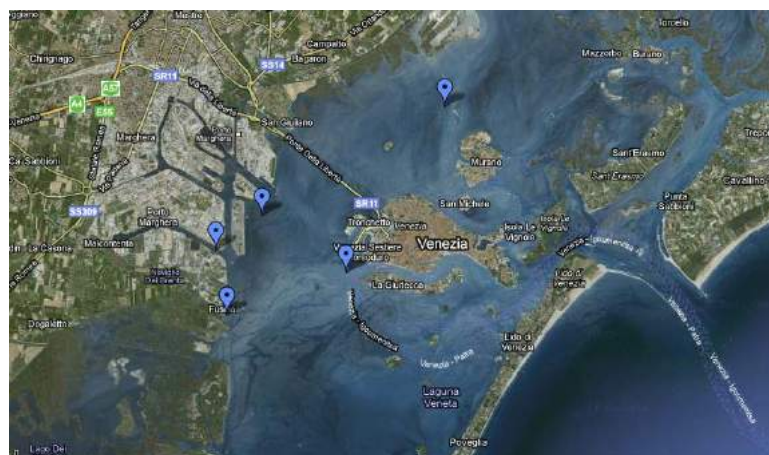


Figura 4. Laguna di Venezia Nord: i segnaposto indicano i punti di campionamento.

Tabella 13. Elenco dei siti di campionamento nell'area nord della Laguna di Venezia.

Sigla	Descrizione	Località	Coordinate geografiche
LV-TRO	Tronchetto, briccola 76	Stazione marittima di Venezia	45°25,708' N - 12°18,269' E
LV-TES	Canale Tessera	Campalto (VE)	45°28,899' N - 12°20,022' E
LV-VE	Canale Vittorio Emanuele	Sito industriale di Marghera (VE)	45°26,842' N - 12°16,615' E
LV-PETR	Canale dei Petroli	Sito industriale di Marghera (VE)	45°26,063' N - 12°15,176' E
LV-FUS	Canale di Fusina	Fusina (VE)	45°25,033' N - 12°15,492' E

Attività 1.3.3 – Bacino del Brenta. Sistema idrografico della valle del Chiampo: Togna-Fratta-Gorzone

Il distretto industriale della Valle del Chiampo si colloca ai confini tra le province di Vicenza e Verona, e si caratterizza per la lavorazione delle pelli bovine, destinate quasi esclusivamente all'industria dell'arredamento, calzaturiera e dell'abbigliamento. A nord di questa valle, nella Valle dell'Agno è invece presente un forte distretto tessile, che scarica nel medesimo bacino.

Il territorio del distretto è caratterizzato dalla presenza di 5 depuratori (Trissino, Arzignano, Montecchio, Montebello e Lonigo) per acque reflue di scarico per circa 2.300.000 abitanti equivalenti che scaricavano nel sistema idrografico Togna-Fratta-Gorzone.

Storicamente il sistema idrografico Togna-Fratta-Gorzone nel Vicenzino è stato sottoposto a notevoli pressioni di carattere ambientale, in particolare per il fatto di ricevere le acque provenienti da un sistema industriale molto sviluppato, la Valle del Chiampo, dove l'industria conciaria è prevalente. Nel 1985 la Regione Veneto, nell'ambito del progetto speciale per il disinquinamento del Bacino del Gorzone, ha approvato la realizzazione di un Collettore (gestito dal Consorzio ARICA) che trasferisce i reflui depurati dai cinque depuratori (Trissino, Arzignano, Montecchio, Montebello e Lonigo) nel fiume Fratta all'altezza di Cologna Veneta in prossimità della confluenza nel Fratta del canale irriguo L.E.B. che garantisce il carico idraulico adeguato (figura 5, Aziende Riunite Collettore Acque, 2011).



Figura 5. Schema idrografico del bacino del Gorzone e dei collettori consortili (Aziende Riunite Collettore Acque, 2011).

Il canale Fratta-Gorzone, attraversa quindi le provincie di Padova e Venezia, e confluisce nel fiume Brenta in località Punta Gorzone a sud di Chioggia, prima della foce presso Cà Pasqua.

Nella stessa valle è inoltre presente uno **stabilimento di fluorocomposti della Miteni spa**, produttore di PFOA e altri reagenti fluorurati.

A parere dell'ARPA-Veneto, dai dati di produzione mensile, non appare che la Miteni stia andando verso un alleggerimento della produzione di perfluorati. Al momento non siamo a conoscenza di iniziative specifiche finalizzate al contenimento della contaminazione da perfluorocomposti nella Valle del Chiampo.

La contaminazione da perfluoroderivati della valle del Chiampo si sovrappone a una situazione già compromessa per la presenza di notevoli pressioni di carattere ambientale connesse al ciclo di lavorazione; le materie prime, i prodotti chimici e quelli ausiliari necessari per la concia e le altre operazioni, nonché gli scarti di lavorazione sono in genere più o meno inquinanti per l'ambiente (acqua, terreno ed aria) e di odore sgradevole. Già negli anni Settanta assume rilievo lo sforzo per dotare il distretto di una politica di salvaguardia ambientale. Ultimamente una parte notevole degli investimenti destinati alla ricerca è finalizzata al contenimento dell'inquinamento delle lavorazioni industriali, sia in campo chimico che meccanico, e a un costante ammodernamento.

Negli ultimi anni gli sforzi maggiori dal punto di vista ambientale si stanno concentrando nella promozione del progetto "Giada". I risultati ai quali mira il progetto sono la diminuzione dell'inquinamento atmosferico, idrico e del suolo, attraverso l'innovazione tecnologica nelle imprese, il miglioramento della tutela del territorio, il coinvolgimento dei cittadini nella definizione delle politiche ambientali, la promozione dello sviluppo economico ma anche della qualità della vita.

Sempre in ambito ambientale nel dicembre del 2005 è stato stipulato a Venezia l'"Accordo di programma quadro per la tutela delle acque e la gestione integrata delle risorse idriche". L'accordo, siglato da gran parte delle parti interessate (dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio alla Regione Veneto, dalle province di Vicenza, Verona e Padova all'Associazione Industriali di Vicenza attraverso la sezione concia, dai comuni dell'area ai vari consorzi interessati), mira a realizzare le "condizioni per il riequilibrio del bilancio idrico del distretto vicentino della concia" e, in particolare, a tutelare le "risorse idriche del bacino del Fratta – Gorzone attraverso l'implementazione di nuove tecnologie nei cicli produttivi, nella depurazione e nel trattamento fanghi nel distretto conciario vicentino".

Per la valutazione delle concentrazioni di sostanze perfluorurate scaricate dallo stabilimento di fluorocomposti della Miteni, produttore di PFOA e altri reagenti fluorurati, che scarica nel depuratore di Trissino di Alto Vicentino Servizi Spa, si è scelto di prelevare direttamente lo scarico industriale e le acque del collettore consortile ARICA all'altezza di Cologna Veneta prima della sua immissione nel fiume Fratta-Gorzone. Il Fratta-Gorzone è stato campionato a monte e a valle dell'immissione dello scarico consortile ARICA e in chiusura di bacino, prima della confluenza con il fiume Brenta, a Cavarzere (VE) in località Boscochiaro. Inoltre sono state campionate le acque di raffreddamento dello stabilimento della Miteni e le acque del torrente Poscola a monte e a valle dell'immissione delle acque di raffreddamento. Tutti i campionamenti sono stati effettuati con il supporto dell'ARPA Veneto U.O. Vigilanza Ambientale DAP di Vicenza (figure 6-8; tabella 14).

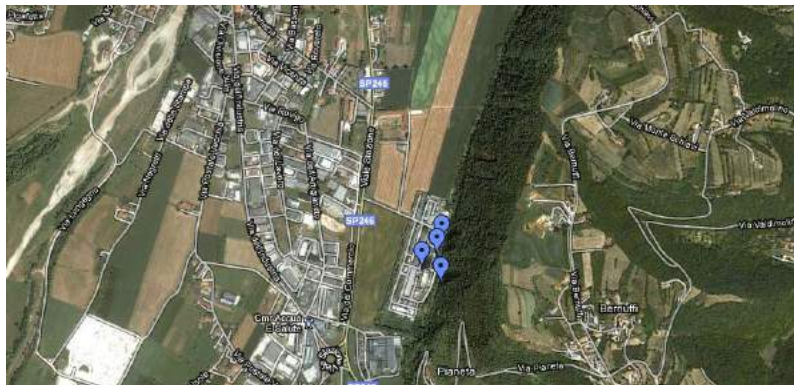


Figura 6. Stabilimento della Miteni spa a Trissino (VI): i segnaposto indicano i punti di campionamento.



Figura 7. Scarico del collettore consortile ARICA nel Fratta-Gorzone a Cologna veneta (VI): i segnaposto indicano i punti di campionamento.

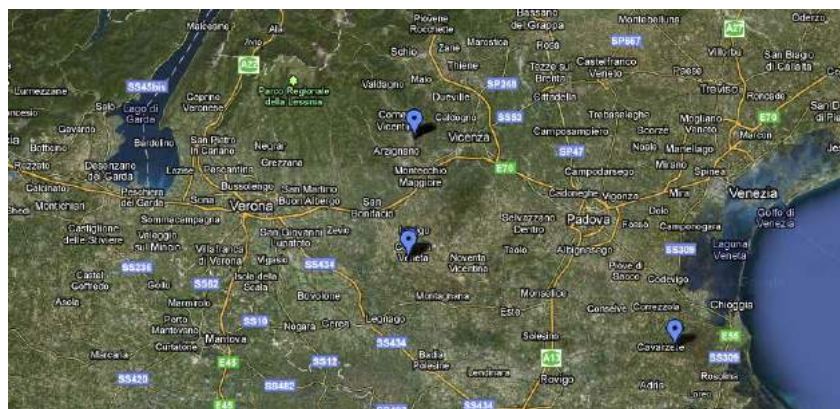


Figura 8. Campionamento del sistema idrografico Fratta-Gorzone: i segnaposto indicano i punti di campionamento.

Tabella 14. Elenco dei siti di campionamento sistema idrografico Fratta-Gorzone.

Sigla	Descrizione	Località	Indicazioni stradali	coordinate
PS-M	Torrente Poscola a MONTE dello scarico delle acque di raffreddamento della Miteni spa	Trissino (VI)	Interno dello stabilimento	45.553051, 11.388314
PS-V	Torrente Poscola a VALLE dello scarico delle acque di raffreddamento della Miteni spa	Trissino (VI)	Interno dello stabilimento	45.551834, 11.388068
RA-Mit	Acque di raffreddamento della Miteni spa	Trissino (VI)	Interno dello stabilimento	45.552488, 11.388175
SC-Mit	Scarico della Miteni spa diretto al collettore consortile ARICA	Trissino (VI)	Interno dello stabilimento	45.551534, 11.387134
FG-M	Fiume Fratta-Gorzone a MONTE dell'immissione del collettore ARICA	Cologna Veneta (VI)	Via Sule	45.320756, 11.371747
COLL-ARICA	Collettore ARICA	Cologna Veneta (VI)	Via San Michele	45.319127, 11.3737
FG-V	Fiume Fratta-Gorzone a VALLE dell'immissione del collettore ARICA e del Canale Irriguo LEB	Cologna Veneta (VI)	Ponte di servizio	45.316486, 11.371833
FG-END	Fiume Fratta-Gorzone chiusura di bacino	Cavarzere (VE)	Boscochiaro, Ponte dei Quindici Piccoli Angeli	45.138931, 12.117616

Attività 1.4 – Zone di riproduzione di molluschi/pesci: Delta del Po, Laguna di Venezia sud.

Sono stati selezionati 4 siti di campionamento (figura 9 e tabella 15) in 3 rami deltizi del fiume Po (Po di Volano, Po di Venezia e Po di Goro) in modo da campionare le acque immissarie delle principali aree deltizie destinate alla molluschicoltura e all'itticoltura (Valli di Comacchi, Valle Bertuzzi, Sacca degli Scardovari e Sacca di Goro).

Tabella 15. Elenco dei siti di campionamento nell'area deltizia del fiume Po.

Sigla	Descrizione	Località	Indicazioni stradali	Coordinate geografiche
PO-VOL-COM	Po di Volano alla foce nelle Valli di Comacchio	Comacchio (FE)	Via Capodistria (ponte levatoio)	44.690936, 12.178311
PO-VOL-VOL	Foce del Po di Volano nella Sacca di Goro	Località per Volano (FE)	Lido di Volano (SP54)	44.481541, 12.153340
PO-GO-MES	Po di Goro	Mesola (FE)	Via Francesco Folegatti	44.924999, 12.231114
PO-VEN-TDP	Po di Venezia	Taglio di Po (RO)	Via Rovigo	45.009257, 12.220947

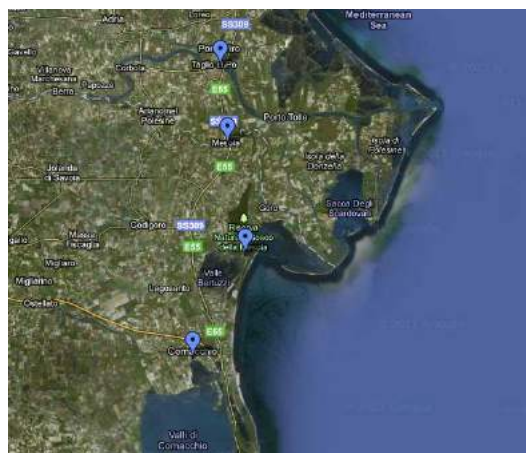


Figura 9. Area deltizia del fiume Po: i segnaposto indicano i punti di campionamento.

5 stazioni di campionamento sono invece state selezionate nell'area sud della Laguna di Venezia per coprire le aree di concessione per l'allevamento di bivalvi all'interno della laguna (Zona di concessione per l'allevamento di bivalvi). In tabella 16 sono riportate la descrizione e le coordinate geografiche di ogni stazione di campionamento. Il campionamento della Laguna si è svolto come già descritto nell'attività 1.3.2.

Tabella 16. Elenco dei siti di campionamento della Laguna di Venezia sud.

Sigla	Descrizione	Località	Coordinate geografiche
LV-CON_CHI	Zona di concessione per l'allevamento di bivalvi	Laguna a Nord di Chioggia	45°14,948' N - 12°16,136' E
LV-CARO	Bocca di Porto	Forte di Caroman (Chioggia)	45°14,063' N - 12°16,883' E
LV-NOV	Canale Novissimo	Valli (Chioggia)	45°13,446' N - 12°13,232' E
LV-PORTO_CHI	Canale Lombardo	Porto di Chioggia	45°12,102' N - 12°15,787' E
LV_MERC_CHI	Mercato Ittico lato verso il mare	Chioggia	45°13,141' N - 12°17,045' E



Figura 10. Laguna di Venezia Sud: i segnaposto indicano i punti di campionamento.

Attività 1.5 - Principali fiumi italiani NON tributari del Po

Adige e Brenta

Il fiume Adige e il fiume Brenta, che riceve le acque del Fratta-Gorzone, sono stati campionati presso la sezione di chiusura in prossimità della confluenza con il mare (figura 11, tabella 17).

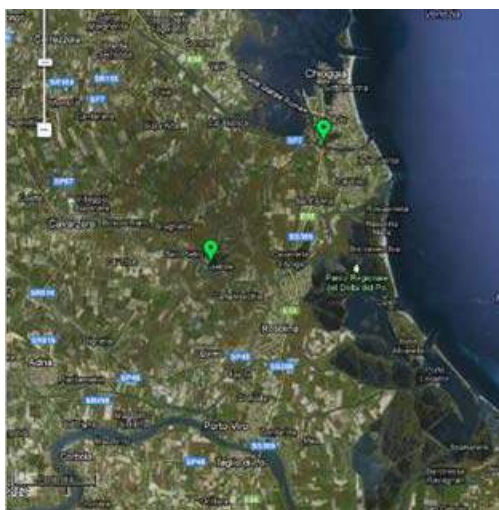


Figura 11. Punti di campionamento sui fiumi Brenta e Adige

Tabella 17. Principali fiumi italiani non tributari del Po: Brenta e Adige

Sigla	Descrizione	Località	Indicazioni stradali	coordinate
BR	Brenta	Chioggia (VE)	Viadotto, Strada Statale Romea, SS309	45.179526, 12.277343
ADG	Adige	Cavarzere (VE)	Bebbe, SP85	45.112966, 12.188852

Arno

Per quanto riguarda il fiume Arno, il tratto di asta fluviale campionato è compreso tra la provincia di Arezzo e quella di Pisa (tabella 18 e figura 12). In particolare, il primo sito di campionamento (Castelluccio) è situato in una zona apicale dell'asta del fiume, in provincia di Arezzo, dove non sono presenti agglomerati urbani o insediamenti industriali di rilievo. Il secondo sito (Rignano/Pontassieve) si trova a monte dell'affluente Sieve e della città di Firenze. Il terzo sito (Rosano) è situato a valle dell'affluente Sieve ma sempre a monte della città di Firenze. Il quarto sito (Lastra a Signa) è situato a valle di Firenze e riceve gli apporti degli scarichi civili della città. Il quinto sito (Valle Ombrone) si trova a valle dell'affluente Ombrone, che attraversa la zona di Prato raccogliendo gli scarichi delle industrie tessili. Il sesto sito (Santa Croce sull'Arno), attraversa una zona caratterizzata dalla presenza di siti industriali, prevalentemente concerie. Il settimo e ultimo sito di campionamento (Marina di Pisa) è situato a valle della città di Pisa, riceve i suoi scarichi civili e si trova in prossimità della confluenza con il mare.

Tabella 18. Principali fiumi italiani non tributari del Po: asta del fiume Arno

Sigla	Descrizione	Località	Indicazioni stradali	coordinate
ARNO_CAST	Zona apicale del fiume, scarsi agglomerati urbani e industriali	Castelluccio (Arezzo)	Strada Statale Arezzo-Firenze	43.518880, 11.833310
ARNO_RIGN	A monte dell'affluente Sieve (prima di Firenze)	Rignano/Pontassieve	Strada Statale Arezzo-Firenze	43.722450, 11.457020
ARNO_ROSANO	A valle dell'affluente Sieve (subito dopo Firenze)	Rosano	Strada Statale Arezzo-Firenze	43.779880, 11.402700
ARNO_LSIGNA	A valle di Firenze	Lastra a Signa	Strada Statale Arezzo-Firenze	43.773070, 11.096930
ARNO_VOMBRO NE	A valle dell'affluente Ombrone	Valle Ombrone	Superstrada Firenze-Pisa-Livorno	43.762970, 11.058050
ARNO_SCROCE	Presenza siti industriali	S. Croce sull'Arno	Superstrada Firenze-Pisa-Livorno	43.694280, 10.748690
ARNO_MAPISA	A valle di Pisa, in prossimità della foce	Marina di Pisa	Superstrada Firenze-Pisa-Livorno	43.683960, 10.335530

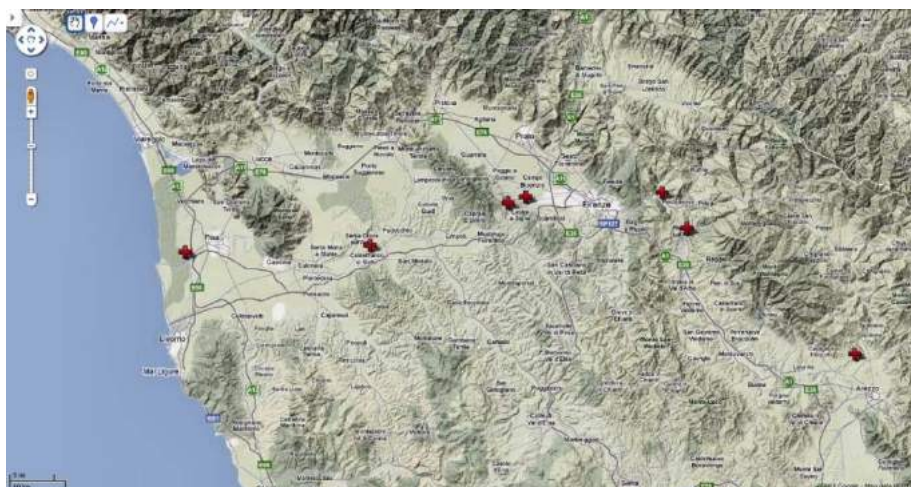


Figura 12. Punti di campionamento lungo l'asta del fiume Arno (tratto tra le province di Arezzo e Pisa)

In particolare l'Arno riceve le acque reflue del distretto tessile di Prato. L'area del distretto tessile di Prato, oltre al comune capoluogo, comprende i comuni di Cantagallo, Carmignano, Montemurlo, Poggio a Caiano, Vaiano, Vernio, Agliana, Montale, Calenzano, Campi Bisenzio, Quarrata, con una superficie di 700 kmq ed una popolazione che conta più di 300.000 abitanti.

Nel distretto operano oltre 9.000 imprese tessili (di queste 5.000 sono artigiane), che fatturano in un anno circa 8.200 miliardi, con un export di oltre 5.500 miliardi. Qui opera una delle maggiori concentrazioni di attività tessili d'Europa. Le aziende di Prato sono specializzate nella produzione di filati per maglieria, tessuti per abbigliamento, altri articoli tessili (tessuti a pelo, spalmati, non tessuti) per l'industria dell'abbigliamento, delle calzature, dell'arredamento e per impieghi tecnici, e coprono tutte le lavorazioni del settore, dalla finitura al finissaggio dei tessuti.

In particolare, nell'industria tessile sono presenti 6.023 unità locali, con 36.300 addetti; in quella della maglieria 1292 unità con 6.141 addetti; in quella dell'abbigliamento 1.574 unità con 7.955 addetti.

Il “sistema centralizzato di depurazione” del distretto tessile di Prato è attualmente gestito dalla società Gestione Impianti Depurazione Acque, meglio conosciuta come Gida, società per azioni a capitale misto pubblico e privato costituita da tre soci: l'Amministrazione Comunale di Prato, l'Unione Industriale Pratese e il Gruppo Consiag (società pratese di servizi prevalentemente energetici). Il fulcro del sistema centralizzato di depurazione è costituito dall'impianto di depurazione di Baciacavallo, ubicato nella parte sud-est della città, verso il confine col Comune di Poggio a Caiano. Il secondo depuratore di Prato per dimensioni è quello di Calice, ubicato nella parte ovest del territorio comunale, al confine col Comune di Agliana e avviato nel 1985. Con un processo iniziato nel 1997 sono entrati a far parte del sistema anche gli impianti di depurazione dei comuni di Vaiano, di Vernio e di Cantagallo, tutti contraddistinti dall'essere ubicati lungo l'asta del fiume Bisenzio e dal trattare scarichi originati prevalentemente dall'industria tessile. Anche per questi impianti la Società ha provveduto, dove era necessario, all'adeguamento strutturale.

I depuratori di Baciacavallo e di Calice scaricano le loro acque nel Torrente Ombrone Pistoiese che confluisce nell'Arno in località Carmignano (PO). Gli impianti di depurazione di Vaiano, Vernio e Cantagallo scaricano i loro reflui nelle acque del torrente Bisenzio che confluisce nell'Arno in località Ponte a Signa (FI).

Tevere

Per quanto riguarda il fiume Tevere, il campionamento ha riguardato il tratto finale dell'asta fluviale situato in provincia di Roma, dalla zona periferica della parte nord della città, alla foce (tabella 19 e figura 13). In particolare, il primo sito di campionamento (Ponte del Grillo), è situato nel tratto di fiume che attraversa una zona utilizzata a scopi industriali e agricoli (Località Monterotondo) a nord di Roma, esternamente al Gran Raccordo Anulare (GRA) che circonda la città, a monte di un depuratore di scarichi civili. Il secondo sito (Castel Giubileo) è collocato a valle di una diga idroelettrica, adiacente al GRA, a monte del depuratore di scarichi civili di Roma nord. Il terzo sito (Valle Aniene) è situato a valle della confluenza col fiume Aniene, che, prima di riversarsi nel Tevere, attraversa una delle zone maggiormente industrializzate della provincia di Roma. Questo sito, inoltre, è interessato dagli effluenti del depuratore di Roma nord. Il quarto sito (Isola Tiberina) è situato al centro storico di Roma, adiacente ad un importante complesso ospedaliero. Questo sito potrebbe raccogliere acque di run-off urbane, durante le giornate di pioggia. Il quinto sito (Roma Sud) è situato nella zona sud della città, adiacente al GRA e immediatamente a valle di un impianto di trattamento di reflui civili. Il sesto ed ultimo sito (Ponte della Scafa) è situato in Località Fiumicino, in un tratto fluviale prossimo alla confluenza con il mare e possibilmente interessato dalla intrusione salina.

Tabella 19. Principali fiumi italiani non tributari del Po: asta del fiume Tevere

Sigla	Descrizione	Località	Indicazioni stradali	coordinate
TEV_PGR	Zona periferica Roma Nord (Loc. Monterotondo)	Ponte del Grillo	Raccordo Tiberina-Salaria	42.086980, 12.601990
TEV_CGIUBI	A valle diga idroelettrica, a monte depuratore Roma Nord	Castel Giubileo	Grande Raccordo Anulare (GRA-Roma nord)	41.987280, 12.499810
TEV_VANIENE	A valle dell'affluente Aniene	Valle Aniene	Via del Foro Italico (Olimpica)	41.939850, 12.485900
TEV_ITIBE	Isola Tiberina, Roma centro	Isola Tiberina	Lungotevere Ripa	41.890110, 12.477250
TEV_RMSUD	Zona periferica Roma sud, a valle del depuratore	Roma Sud	Grande Raccordo Anulare (GRA-Roma sud)	41.807170, 12.418040
TEV_PSCAFA	In prossimità della foce	Ponte della Scafa	Via della Scafa-Loc. Fiumicino	41.771270, 12.249850

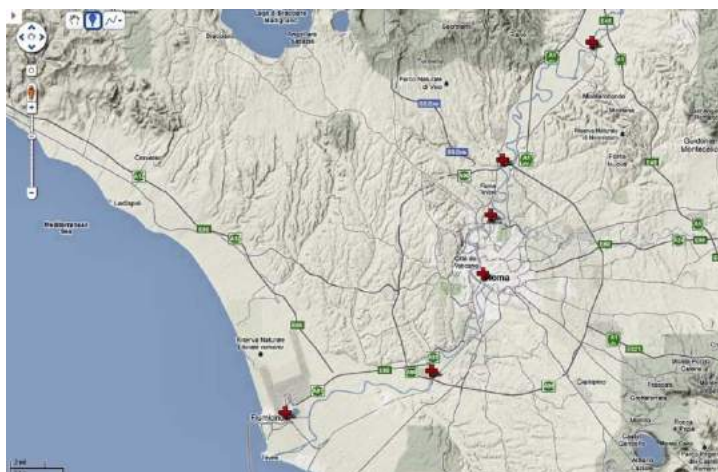


Figura 13. Punti di campionamento lungo l'asta del fiume Tevere (tratto tra Monterotondo e Fiumicino)

Materiali e Metodi

Campionamento

Il campionamento è stato effettuato secondo la metodica APAT-IRSA. I campioni d'acqua sono stati prelevati tramite secchio calato dal ponte oppure direttamente tramite bottiglie di vetro scure nei punti accessibili da riva. Per la raccolta e il trasporto dei campioni sono stati scelti contenitori di vetro scuro lavati con solvente o vial di polipropilene.

Per ogni campionamento sono state condotte le seguenti determinazioni in campo:

- condizioni termiche (temperatura dell'acqua)
- condizioni di ossigenazione (ossigeno disciolto)
- salinità (solo per i campioni campionati in laguna)

I campioni d'acqua, sono stati trasportati refrigerati nei laboratori del CNR-IRSA di Brugherio dove sono stati sottoposti immediatamente alla procedura di analisi ed estrazione.

Analisi chimiche e chimico-fisiche

Analisi di macrodescrittori chimico-fisici

Per una maggiore conoscenza delle condizioni chimico-fisiche delle acque dei corsi in esame in aggiunta alla determinazione dei composti perfluorurati sono state condotte una serie di analisi di macrodescrittori chimico-fisici.

Le variabili chimico-fisiche determinate in laboratorio e i relativi metodi utilizzati sono elencati in tabella 20.

Tabella 20. Elenco delle variabili chimico-fisiche e metodo di analisi utilizzati

Variabile	Tecnica analitica	Metodo
pH 20°C	Potenziometria	APAT-IRSA, Metodo 2060
Conducibilità 20°C	Conducibilità	APAT-IRSA, Metodo 2030
Anioni (Cl, NO ₃ e SO ₄) e cationi (Na, K, Mg e Ca)	Cromatografia Ionica	APAT-IRSA, Metodo 4020 e metodo 3030

Analisi dei composti perfluorurati

La tabella 21 riporta l'elenco dei composti perfluorurati determinati nei campioni raccolti.

La determinazione dei composti perfluorurati negli estratti è stata effettuata mediante cromatografia liquida ad ultra alta prestazione (UHPLC) accoppiata ad uno Spettrometro di Massa Triplo Quadrupolo (QqQ) con sorgente a ionizzazione negativa (ESI -electrospray ionisation).

Il sistema UHPLC-MS è costituito da una pompa analitica ACCELA 1250 pump (Thermo Fisher Scientific Inc, Waltham, MA, USA), un autocampionatore EQuan (Thermo Fisher Scientific Inc) per la preconcentrazione on-line del campione dotato di una pompa per preconcentrazione ACCELA 600 pump

(Thermo Fisher Scientific Inc) e uno spettrometro di massa a triplo quadrupolo TSQ Quantum ACCESS MAX (Thermo Fisher Scientific Inc).

Tabella 21. Elenco dei composti perfluorurati determinati.

Sigla	composto	Numero atomi di carbonio	peso molecolare	N° CAS
PFBA	Acido perfluorobutanoico	4	214	375-22-4
PFPeA	Acido perfluoropentanoico	5	264	375-73-5
PFBS	Acido perfluorobutansolfonico	4	300	2706-90-3
PFHxA	Acido perfluoroesanoico	6	314	307-24-4
PFHpA	Acido perfluoroeptanoico	7	364	375-85-9
PFOA	Acido perfluorooottanoico	8	414	335-67-1
PFOS	Acido perfluoro-1-ottansolfonico	8	500	307-35-7
PFNA	Acido perfluorononanoico	9	464	375-91-1
PFDA	Acido perfluorodecanoico	10	514	335-76-2
PFUnA	Acido perfluoroundecanoico	11	564	2058-94-8
PFDoA	Acido perfluorododecanoico	12	614	307-55-1

Il sistema UHPLC è dotato di una colonna a fase perfluorofenilica (Thermo Hipsyl Gold PFP 50x2.1mm, 1.9µm) termostata a 25°C. La separazione cromatografica è stata ottenuta mediante un eluente binario costituito da metanolo (grado LC-MS) e un tampone d'ammonio acetato (acqua grado LC-MS, 2mM acetato di ammonio, 5% metanolo) operante a 0,3 ml/min. 5 mL di campione sono stati preconcentrati on-line su una colonna di estrazione C18 *polar endcapped* (Thermo Hipsyl Gold aQ 20x2.1mm, 12µm).

Per migliorare la sensibilità analitica i campioni e gli standard sono stati acidificati, (50 µL di acido formico al in 10 mL di campione) dopo centrifugazione (10 min a 10°C; angular velocity 5), prima della preconcentrazione on-line. L'acidificazione ha consentito di migliorare i limiti di determinazione del metodo.

La sorgente a ionizzazione negativa (ESI -electrospray ionisation) è stata impostata secondo le condizioni riportate in tabella 22.

Tabella 22. Condizioni della sorgente a ionizzazione.

Temperatura del capillare ESI	270 °C	
Sorgente	ESI (X,Y,Z = 0,C,1)	
Tensione di ionizzazione	3.5 kV	
Gas di desolvatazione:	sheat gas gas ausiliare	25 unità arbitraria 10 unità arbitraria

Il segnale è stato acquisito in modalità MS/MS (SRM, *Selected Reaction Monitoring*). Precursori isolati, frammenti monitorati, tempo di ritenzione, energia di collisione e frammenti monitorati dei rispettivi composti perfluorurati sono riportati in tabella 23.

Tabella 23. Condizioni di acquisizione degli ioni

	TR min	Precursore [M-H] ⁻ m/z	Energia di collisione (%)	Frammenti m/z
PFBA	7.9	213	10	169
PFPeA	8.2	263	39/11	69/129
PFBS	7.9	299	44/32	80/99
PFHxA	8.4	313	22/11	119/269
PFHpA	8.6	363	18/12	169/369
PFOA	7.8	413	19/13	169/369
PFOS	8.7	499	45/45	80/99
PFNA	8.9	463	18/13	219/419
PFDA	9.1	513	18/13	269/469
PFUnA	9.4	563	20/14	269/519
PFDoA	9.7	613	20/14	319/569

C:\XCALIBUR\1_Mapr2011\200ppt_03

4/4/2011 11:26:49 PM

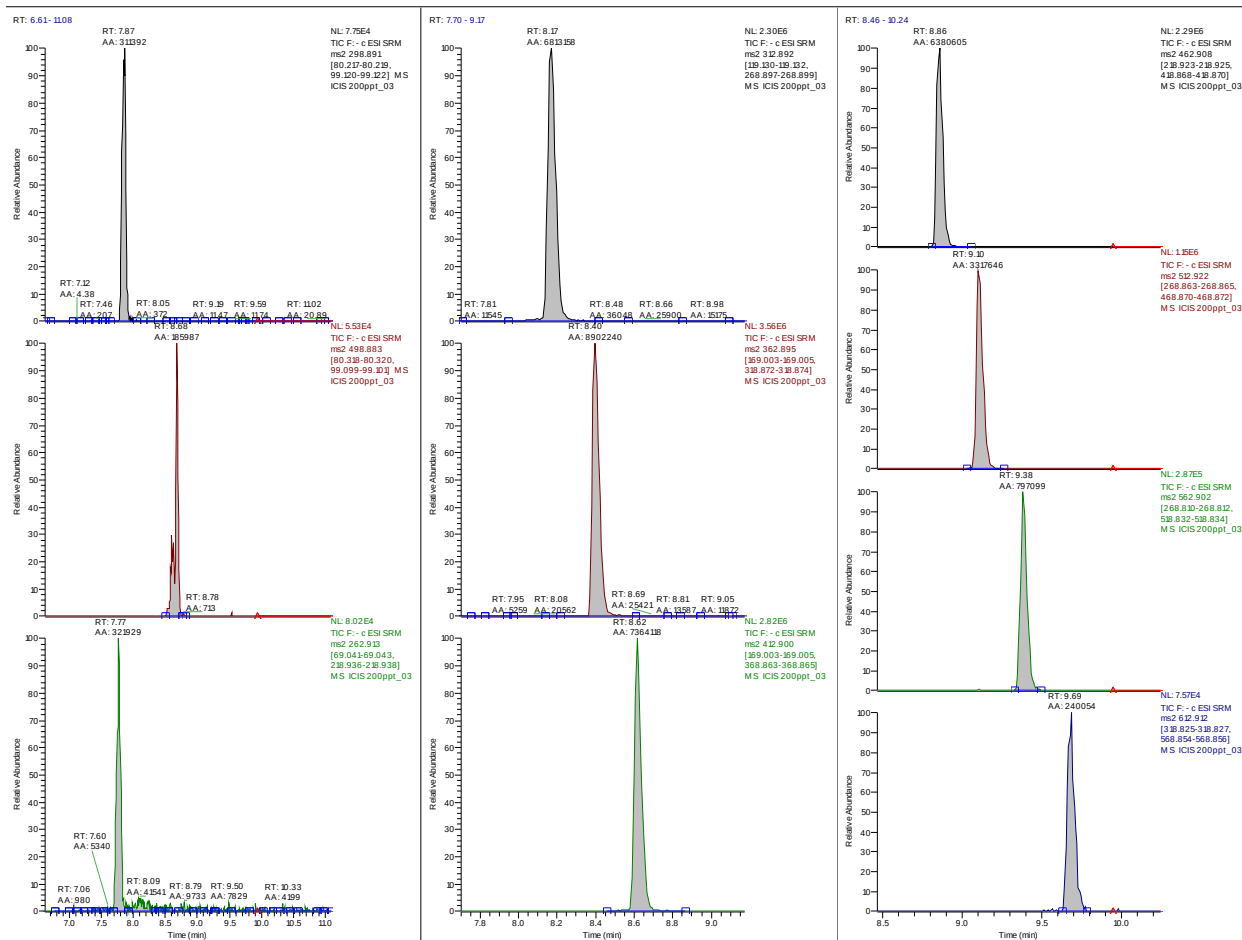


Figura 14. Esempio di un cromatogramma ottenuto iniettando uno standard in acqua (200 ng/L)

In figura 14 è riportato come esempio il cromatogramma di uno standard in acqua. E' possibile notare che per tutti i congeneri, ad eccezione del PFOS, è presente un unico picco corrispondente all'isomero lineare di cui è costituito lo standard. Nel caso del PFOS il sale utilizzato per la preparazione dello standard è costituito da una miscela dell'isomero lineare e di quelli ramificati che vengono separati dal sistema cromatografico in due picchi principali e alcuni picchi secondari (l'isomero lineare corrisponde al secondo picco principale). Per la determinazione quantitativa non si è tenuto conto della separazione e si è utilizzata la somma dell'area di tutti i picchi.

Risultati

Macrodescrittori fisico-chimici

Nelle tabelle seguenti sono riportati i dati relativi alle portate, all'ossigeno e temperatura e i valori dei macrodescrittori chimico-fisici misurati sui campioni d'acqua prelevati in tutti i siti di campionamento durante le diverse campagne (tabelle 24-34).

La concentrazione degli ioni nelle acque del fiume Po e dei suoi tributari (tabelle 24-29) rispecchia la composizione litologica delle rocce del bacino e le pressioni antropiche presenti sullo stesso. La misura delle variabili chimico-fisiche principali ha lo scopo di verificare l'effettiva miscelazione del tributario nel punto di campionamento sull'asta del fiume Po. E' inoltre possibile mettere in luce eventuali situazione anomale nelle caratteristiche di qualità del corso d'acqua al momento del prelievo.

Per il fiume Po in generale i livelli di sodio, potassio e cloruro aumentano dalla sorgente alla foce del fiume mentre inverso è il comportamento dello ione solfato che raggiunge i valori minimi nelle sezioni terminali del corso d'acqua. I valori massimi di conducibilità vengono misurati alla sorgente e alla foce del fiume mentre i valori minimi vengono registrati in corrispondenza delle sezioni centrali del fiume dove si misurano anche i più bassi livelli di magnesio e calcio. Non si sono evidenziate anomalie della qualità nei prelievi effettuati nei diversi punti di campionamento (tabelle 24-26).

Lambro e Panaro, che ricevono le acque da due grosse aree urbanizzate del bacino del fiume Po, Milano e l'area urbana compresa tra Modena, Bologna e Ferrara, risultano avere i valori più bassi di ossigeno disciolto e il più alto carico di soluti (tabelle 27-29).

Bormida e Tanaro campionati nei pressi del Polo Chimico di Spinetta Marengo non presentano significative differenze nei valori fisico-chimici misurati (tabella 33)

Tanaro e Lambro, che ricevono le acque da due grosse aree urbane e industrializzate del bacino del fiume Po, sono gli affluenti del Po con le maggiori concentrazioni di ioni ed in particolare presentano le più alte concentrazioni di sodio e cloruro (circa 3 volte gli altri affluenti).

Per quanto riguarda l'area deltizia del Po, due dei 4 campioni prelevati nei rami del fiume presentano intrusione d'acqua dal mare (conducibilità > 10 mS/cm) (tabella 30). I valori dei macrodescrittori fisico-chimici misurati sui campioni d'acqua che non presentavano intrusione di acqua dal mare (PO-GO-MES e PO-VEN-TDP) sono equivalenti a quelli misurati sull'acqua del Po raccolta a Pontelagoscuro alla chiusura di bacino.

La caratterizzazione dei macrodescrittori non è stata eseguita sui campioni d'acqua raccolti in laguna poiché l'alta salinità interferisce con la misura in cromatografia ionica (tabella 31)

Per quanto riguarda il fiume Arno la conducibilità aumenta dalla sorgente alla foce dove è evidente l'intrusione di acqua salata dal mare nella stazione di Marina di Pisa (tabella 32). La prima stazione (ARNO_CAST), situata nella zona apicale dell'asta del fiume dove non sono presenti agglomerati urbani o insediamenti industriali di rilievo presenta i valori più bassi di concentrazione per tutti gli ioni misurati. Scendendo lungo l'asta del fiume sono chiari gli apporti antropici con l'aumento della concentrazione di tutti gli ioni misurati; a valle della confluenza del l'Ombrone (ARNO_VOMBRONE) sodio, potassio, cloruro e solfato aumentano ulteriormente a testimonianza delle immissioni di scarichi industriali delle industrie tessili della zona di Prato; sodio e cloruro aumentano anche nel sito ARNO_SCROCE dopo l'attraversamento di una zona caratterizzata da siti industriali prevalentemente di tipo conciario.

Nel caso del fiume Tevere (tabella 32) le concentrazioni dei macrocostituenti non mostrano particolari variazioni dalla prima stazione (TEV_PGR) situata nella zona periferica della parte nord della città di Roma, fino alla stazione TEV_RMSUD, situata a valle della città di Roma. Solo le acque del fiume raccolte a valle della confluenza con il fiume Aniene (TEV_VANIENE) mostrano una leggera diluizione per tutti gli ioni

misurati, probabilmente per effetto dell'immissione, da parte del fiume Aniene, di acque con carico ionico inferiore. Le acque raccolte nell'ultima stazione di campionamento, situata in un tratto fluviale prossimo alla confluenza con il mare (TEV_PSCAFA), risultano leggermente interessate da intrusione salina (conducibilità pari a 973 $\mu\text{S}/\text{cm}$).

Sebbene l'acqua di raffreddamento della Miteni spa presenti una conducibilità significativamente più elevata del torrente Poscola nel quale si immette, dovuta ad una maggior concentrazione di tutti i composti misurati ad eccezione del solfato (tabella 34) lo scarico non influisce sulle concentrazioni degli ioni nel torrente Poscola a valle dell'immissione a causa della sua bassa portata rispetto al corpo idrico ricevente.

Rilevante è invece l'impatto del collettore ARICA che a Cologna Veneta confluisce nelle acque del Fratta-Gorzone nonostante la parziale diluizione con le acque del canale LEB. Il canale LEB preleva acque dal fiume Adige a scopo irriguo, ma è anche utilizzato per attenuare l'impatto del collettore ARICA sul fiume Fratta-Gorzone. In questo fiume l'aumento di conducibilità di un valore di 1,5 tra monte e valle dell'immissione dello scarico è dovuta principalmente al carico di sodio, cloruro, potassio e solfato le cui concentrazioni a valle dell'immissione dello scarico sono da 2 a 6 volte superiori di quelle a monte (tabella 34). Alla chiusura di bacino il fiume Fratta-Gorzone presenta di nuovo le stesse concentrazioni di ioni misurate a monte dello scarico ARICA.

Il fiume Brenta presenta un valore di conducibilità elevato (tabella 34) a causa dell'intrusione di acqua della laguna veicolata dal Canale Lombardo che si immette nel fiume poco a monte del sito di prelievo.

Tabella 24. Macrodescrittori chimico-chimici determinati sui campioni prelevati nel fiume Po durante la prima campagna di misure. ^S valori forniti dall'ARPA Piemonte-Dipartimento Sistemi previsionali in collaborazione con la Regione Piemonte – Direzione Ambiente; [#] valore fornito dal Servizio Idro Meteo Clima dell'ARPA Emilia Romagna; n.d. non disponibile.

Sigla	Data	Località	Descrizione	Portata (mc/s)	T °C	Ossigeno mg/L (%saturazione)	pH	Conducibilità µS/cm	Sodio mg/L	Potassio mg/L	Magnesio mg/L	Calcio mg/L	Cloruro mg/L	Solfato mg/L	Nitrato mgN/L
Po-SMT	28/02/11	San Mauro Torinese	Dopo Torino	69 ^S	9.0	10.04 (89)	8.02	494	12.2	1.05	16.5	76.1	17.2	68.9	3.47
Po-VA	28/02/11	Po Valenza	Monte Tanaro	80 ^S	8.0	12.00 (102)	8.17	441	14.4	1.15	14.4	65.4	18.1	59.0	2.68
Po-ISA	28/02/11	Isola Sant'Antonio	Valle Tanaro	327 ^S	7.5	12.53 (105)	8.23	466	14.3	1.15	14.3	66.6	18.2	58.8	2.62
Po-PPM	01/03/11	Pieve Porto Morone	Valle Ticino	n.d.	7.7	11.94 (100)	8.12	427	14.6	1.07	12.3	58.5	17.8	48.9	1.95
Po-PI	01/03/11	Piacenza	Valle Lambro	795 [#]	8.2	11.82 (100)	8.08	429	16.3	1.14	12.3	59.7	19.3	46.9	2.27
Po-IP	01/03/11	Isola Pescaroli	Valle Adda	950 [#]	8.1	11.59 (98)	8.13	419	16.8	1.29	12.9	53.9	19.5	44.7	2.57
Po-SBP	03/03/11	San Benedetto Po	Valle Oglio	1291 [#]	7.4	11.88 (98)	7.90	427	16.8	1.41	13.6	67.0	19.0	44.6	2.76
Po-RE	03/03/11	Revere	Valle Mincio	1607 [#]	6.3	11.52 (92)	7.91	454	18.8	1.56	14.2	68.7	20.7	46.8	2.79
Po-PLS	03/03/11	Pontelagoscuro	Chiusura di bacino	1607 [#]	6.1	11.29 (90)	8.13	519	20.6	1.81	14.7	70.1	22.0	48.6	3.19

Tabella 25. Macrodescrittori fisico-chimici determinati sui campioni prelevati nel fiume Po durante la seconda campagna di misure. ^S valori forniti dall'ARPA Piemonte-Dipartimento Sistemi previsionali in collaborazione con la Regione Piemonte – Direzione Ambiente; [#] valore fornito dal Servizio Idro Meteo Clima dell'ARPA Emilia Romagna; n.d. non disponibile.

Sigla	Data	Località	Descrizione	Portata (mc/s)	T °C	Ossigeno mg/L (%saturazione)	pH	Conducibilità µS/cm	Sodio mg/L	Potassio mg/L	Magnesio mg/L	Calcio mg/L	Cloruro mg/L	Solfato mg/L	Nitrato mgN/L
Po-SMT	11/07/11	SanMauroTorinese	Dopo Torino	50 ^S	21.3	7.85 (91)	7.94	467	11.3	1.0	15.1	66.7	18.9	67.1	3.2
Po-VA	11/07/11	PoValenza	Monte Tanaro	118 ^S	24.2	8.46 (102)	7.98	316	7.8	1.1	9.3	43.3	11.9	29.2	1.8
Po-ISA	11/07/11	IsolaSant'Antonio	Valle Tanaro	331 ^S	25.1	9.28 (114)	8.21	358	10.5	1.2	10.4	49.3	15.5	35.0	1.9
Po-VC	11/07/11	Vaccarizza	Monte Ticino	n.d.	27.0	9.10 (113)	8.44	424	14.1	1.4	11.8	58.6	20.7	43.3	1.8
Po-PPM	11/07/11	PievePortoMorone	Valle Ticino	n.d.	26.2	8.91 (111)	8.24	333	11.4	1.1	9.0	45.7	14.9	34.4	1.5
Po-PI	11/07/11	Piacenza	Valle Lambro	500 [#]	25.4	7.90 (96)	8.08	385	13.6	1.3	10.7	54.2	18.8	37.1	1.8
Po-IP	13/07/11	IsolaPescaroli	Valle Adda	552 [#]	26.2	8.85 (110)	8.43	398	14.2	1.3	11.7	57.9	18.5	38.3	1.9
Po-SBP	13/07/11	SanBenedettoPo	Valle Oglio	564 [#]	26.6	8.97 (113)	8.70	419	14.6	1.4	12.4	61.4	19.4	39.1	1.7
Po-RE	13/07/11	Revere	Valle Mincio	662 [#]	27.0	10.10 (128)	8.68	415	15.0	1.4	12.6	60.9	19.6	38.5	1.6
Po-PLS	13/07/11	Pontelagoscuro	Chiusura di bacino	662 [#]	28.0	9.26 (119)	8.63	418	16.8	1.4	13.4	58.9	21.8	40.9	1.4

Tabella 26. Macrodescrittori fisico-chimici determinati sui campioni prelevati nel fiume Po durante la terza campagna di misure. ^s valori forniti dall'ARPA Piemonte-Dipartimento Sistemi previsionali in collaborazione con la Regione Piemonte – Direzione Ambiente; [#] valore fornito dal Servizio Idro Meteo Clima dell'ARPA Emilia Romagna; n.d. non disponibile.

Sigla	Data	Località	Descrizione	Portata (mc/s)	T °C	Ossigeno mg/L (%saturazione)	pH	Conducibilità µS/cm	Sodio mg/L	Potassio mg/L	Magnesio mg/L	Calcio mg/L	Cloruro mg/L	Solfato mg/L	Nitrato mgN/L
Po-SMT	17/01/12	SanMauroTorinese	Dopo Torino	46.5	5.8	11.69 (94.4)	7.66	485	12.53	0.96	11.91	76.94	16.85	76.76	3.56
Po-VA	17/01/12	PoValenza	Monte Tanaro	218	4.4	12.96 (99.7)	7.9	419	11.84	1.14	9.52	61.68	15.77	53.21	2.51
Po-ISA	17/01/12	IsolaSanAntonio	Valle Tanaro	256	4.2	13.07 (99.6)	7.63	442	20.21	1.26	10.28	74.51	29.03	59.30	2.90
Po-PPM	17/01/12	PievePortoMorone	Valle Ticino	n.d.	4.6	12.17 (93.5)	7.63	323	10.97	0.98	2.71	41.32	12.65	35.93	1.71
Po-PI	18/01/12	Piacenza	Valle Lambro	530	4.9	11.09 (85.5)	7.53	431	16.60	1.23	7.89	54.75	20.37	44.38	2.35
Po-IP	18/01/12	IsolaPescaroli	Valle Adda	482	5.2	11.6 (89.9)	7.6	432	17.16	1.22	8.39	57.10	20.81	43.45	2.46
Po-SBP	18/01/12	SanBenedettoPo	Valle Oglio	674	6.1	10.16 (80.2)	7.69	419	16.86	1.28	9.13	62.24	20.84	44.09	2.70
Po-RE	18/01/12	Revere	Valle Mincio	808	4.6	11.41 (86.8)	7.55	448	18.95	1.28	9.33	63.09	23.43	45.61	2.73
Po-PLS	18/01/12	Pontelagoscuro	Chiusura di bacino	808	5.2	11.22 (86.7)	7.65	454	19.93	1.30	9.39	64.11	24.77	46.81	2.76

Tabella 27. Macrodescrittori chimico-chimici determinati sui campioni prelevati nei tributari del fiume Po durante la prima campagna di misure

Sigla	Data	Località	Descrizione	Portata (mc/s)	T °C	Ossigeno mg/L (%saturazione)	pH	Conducibilità µS/cm	Sodio mg/L	Potassio mg/L	Magnesio mg/L	Calcio mg/L	Cloruro mg/L	Solfato mg/L	Nitrato mgN/L
TA	28/02/11	Tanaro	Rivarone	130 ^s	6.1	12.22 (99)	8.26	533	16.6	0.96	16.5	75.9	23.2	62.0	2.24
LA	01/03/11	Lambro	OrioLitta	*	10.1	7.28 (65)	8.15	540	38.1	2.37	12.8	66.9	41.3	44.3	4.58
AD-Lodi	09/03/11	Adda	LodiCentro	*	n.d.	n.d.	8.22	315	7.5	0.77	10.0	45.7	8.1	30.9	1.63
AD	01/03/11	Adda	CrottadAdda	*	9.1	11.73 (102)	8.07	386	12.4	1.22	12.1	51.1	14.0	32.7	2.86
OG	03/03/11	Oglio	Macaria	*	7.3	12.27 (101)	8.14	528	10.2	1.18	15.9	84.2	14.0	45.0	4.75
MI	03/03/11	Mincio	Governolo	*	6.9	12.77 (104)	8.25	451	16.0	1.42	15.2	64.5	18.8	27.1	3.00
PA	03/03/11	Panaro	Bondeno	26 [#]	4.0	11.69 (88)	8.18	796	37.0	3.60	28.8	108.2	33.2	102.7	7.50
CV	03/03/11	Cavo Napoleonico	Schiavona	n.d.	2.3	13.02 (93)	8.05	293	11.4	1.06	8.8	37.1	10.0	23.9	0.06

Tabella 28. Macrodescrittori fisico-chimici determinati sui campioni prelevati nei tributari del fiume Po durante la seconda campagna di misure.

Sigla	Data	Località	Descrizione	Portata (mc/s)	T °C	Ossigeno mg/L (%saturazione)	pH	Conducibilità µS/cm	Sodio mg/L	Potassio mg/L	Magnesio mg/L	Calcio mg/L	Cloruro mg/L	Solfato mg/L	Nitrato mgN/L
TA	11/07/11	Tanaro	Rivarone	34 ^s	25.5	10.64 (131)	8.12	640	30.9	2.0	16.1	82.6	52.6	80.3	3.6
TI	11/07/11	Ticino	Vaccarizza	*	25.4	7.81 (96)	7.88	273	9.2	1.0	7.1	37.9	9.5	28.6	1.8
LA	11/07/11	Lambro	OrioLitta	*	25.8	4.39 (54.3)	7.67	473	28.2	1.9	10.9	59.4	32.6	38.5	3.3
AD-Lodi	25/07/11	Adda	LodiCentro	n.d.	n.d.	n.d.	7.86	280	6.0	0.8	9.0	43.4	6.2	26.9	1.5
SE	25/09/11	Serio	Seriate	*	n.d.	n.d.	7.80	262	6.2	1.4	8.1	38.0	9.4	19.1	1.6
AD-CAST	13/07/11	Adda valle Serio	Castiglione d'Adda	n.d.	22.9	7.52 (88)	8.00	419	9.1	1.1	13.2	66.1	11.0	32.1	2.6
AD-PIZZI	13/07/11	Adda valle Serio	Pizzighettone	n.d.	23.2	6.5 (77)	8.02	442	9.8	1.3	13.5	70.7	13.1	35.0	3.1
AD	13/07/11	Adda	Maccastorna	n.d.	24.9	7.93 (97)	8.19	440	10.1	1.2	13.3	67.7	12.8	34.1	2.7
OG	13/07/11	Oglio	Macaria	*	26.2	7.05 (88)	8.32	523	10.3	1.5	14.8	87.7	14.8	43.1	4.6
MI	13/07/11	Mincio	Governolo	*	27.2	7.66 (97.2)	7.83	357	12.3	1.3	12.9	49.1	13.6	21.7	1.2

Tabella 29. Macrodescrittori fisico-chimici determinati sui campioni prelevati nei tributari del fiume Po durante la terza campagna di misure.

Sigla	Data	Fiume	Località	Portata (mc/s)	T °C	Ossigeno mg/L (%saturazione)	pH	Conducibilità µS/cm	Sodio mg/L	Potassio mg/L	Magnesio mg/L	Calcio mg/L	Cloruro mg/L	Solfato mg/L	Nitrato mgN/L
TA	17/01/12	Tanaro	Rivarone	37.9	3.8	14.14 (106.7)	7.62	470	23.34	1.33	10.1	76.74	34.49	64.36	2.93
TI	17/01/12	Ticino	Vaccarizza	n.d.	6.5	11.64 (93.6)	7.54	256	8.24	0.94	4.76	34.96	8.69	33.2	1.61
LA	17/01/12	Lambro	OrioLitta	n.d.	7.5	6.07 (50.1)	7.61	580	44.88	2.5	10.01	73.44	47.28	49.31	5.03
AD	18/01/12	Adda	Maccastorna	n.d.	6.2	10.77 (85.4)	7.57	378	12.94	1.15	9.42	63.09	15.06	35.05	2.91
OG	18/01/12	Oglio	Macaria	n.d.	5.6	11.56 (90.4)	7.75	525	10.89	1.16	10.95	79.01	14.52	43.42	4.90
MI	18/01/12	Mincio	Governolo	n.d.	5.2	11.61 (89.8)	7.88	444	20.90	1.51	10.85	60.77	22.32	26.29	2.23

Tabella 30. Macrodescrittori fisico-chimici determinati sui campioni prelevati durante la campagna in area deltizia del fiume Po. n.d. non disponibile

Sigla	Data	Fiume	Portata (mc/s)	T °C	Ossigeno mg/L (% saturazione)	pH	Conducibilità mS/cm	Sodio mg/L	Potassio mg/L	Magnesio mg/L	Calcio mg/L	Cloruro mg/L	Solfato mg/L	Nitrato mgN/L
PO-VOL-COM	14/07/11	Po di Volano	n.d.	28.4	8.81 (114)	8.96	17.30	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PO-VOL-VOL	14/07/11	Po di Volano	n.d.	29.5	4.84 (63.8)	8.33	18.35	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
PO-GO-MES	14/07/11	Po di Goro	n.d.	30.0	8.35 (111)	8.44	0.410	16.1	1.4	13.3	55.2	20.9	39.7	1.4
PO-VEN-TDP	14/07/11	Po di Venezia	n.d.	28.3	7.99 (103)	8.33	0.412	16.7	1.4	13.1	56.0	21.9	40.4	1.4

Tabella 31. Campagna di campionamento della Laguna di Venezia.

Sigla	Data di Campionamento	Descrizione	T °C	Ossigeno mg/L (% saturazione)	pH	Salinità (‰)
LV-TRO	04/05/11	Tronchetto, briccola 76	18.6	9.5 (102)	8.3	28.74
LV-TES	04/05/11	Canale Tessera	18.4	8.7 (92.3)	8.2	26.89
LV-VE	04/05/11	Canale Vittorio Emanuele	19.6	9.8 (107)	8.3	28.14
LV-PETR	04/05/11	Canale dei Petroli	19.8	8.9 (97.0)	8.3	27.94
LV-FUS	04/05/11	Canale di Fusina	26.9	8.1 (101)	8.2	27.96
LV-CON CHI	04/05/11	Zona di concessione per l'allevamento di bivalvi	18.2	8.6 (91.5)	8.4	30.58
LV-CARO	04/05/11	Bocca di Porto	18.0	9.9 (105)	8.4	30.96
LV-NOV	04/05/11	Canale Novissimo	20.1	9.9 (109)	8.4	25.23
LV-PORTO CHI	04/05/11	Canale Lombardo	19.0	100 (108)	8.4	30.92
LV_MERC_CHI	04/05/11	Mercato Ittico lato verso il mare	18.7	10.9 (117)	8.5	30.92

Tabella 32. Macrodescrittori fisico-chimici determinati sui campioni prelevati durante la prima campagna di campionamento principali fiumi italiani NON tributari del Po. n.d. non determinato

Sigla	Data	Località	Descrizione	Portata (mc/s)	T °C	Ossigeno mg/L (%saturazione)	pH	Conducibilità μS/cm	Sodio mg/L	Potassio mg/L	Magnesio mg/L	Calcio mg/L	Cloruro mg/L	Solfato mg/L	Nitrato mgN/L
BR	04/05/11	Brenta	Chioggia (VE)	n.d.	18.4	8.5 (90.7)	8.27	1974	255	4.9	38	77	324	82	1.8
ADG	04/05/11	Adige	Caverzere (VE)	n.d.	16.7	9.7 (99.7)	8.60	317	7.3	0.9	9.7	40	7.5	24	0.8
ARNO-CAST	02/05/11	Arno	Castelluccio (AR)	n.d.	15.0	n.d.	n.d.	270	10.3	0.7	8.6	40.3	9.8	22.2	0.5
ARNO-RIGN	02/05/11	Arno	Rignano / Pontassieve (FI)	n.d.	19.0	n.d.	n.d.	542	39.0	1.8	16.9	43.7	39.3	55.8	1.2
ARNO-ROSANO	02/05/11	Arno	Rosano (FI)	n.d.	20.0	n.d.	n.d.	585	35.2	2.0	15.7	55.3	33.6	51.8	1.8
ARNO-LSIGNA	02/05/11	Arno	Lastra a Signa (FI)	n.d.	20.0	n.d.	n.d.	n.d.	39.4	1.7	12.8	52.0	41.4	45.7	1.3
ARNO-VOMBRONE	02/05/11	Arno	Valle Ombrone	n.d.	19.5	n.d.	n.d.	682	55.5	2.8	13.9	53.2	59.5	53.1	1.5
ARNO-SCROCE	02/05/11	Arno	Santa Croce sull'Arno (PI)	n.d.	20.0	n.d.	n.d.	n.d.	82.0	2.6	18.9	59.8	91.2	106.0	1.9
ARNO-MAPISA	02/05/11	Arno	Marina di Pisa (PI)	n.d.	21.0	n.d.	n.d.	4690	744.9	13.0	68.9	85.7	1027	327.3	1.2
TEV-PGR	11/05/11	Tevere	Loc. Ponte del Grillo / Monterotondo (RM)	n.d.	17.0	n.d.	n.d.	741	66.3	1.7	18.0	61.8	98.8	87.5	0.9
TEV-CGIUBI	11/05/11	Tevere	Loc. Castel Giubileo, Roma nord (RM)	n.d.	17.5	n.d.	n.d.	635	55.9	1.9	16.5	59.2	76.3	84.2	1.0
TEV-VANIENE	11/05/11	Tevere	Valle Aniene	n.d.	18.0	n.d.	n.d.	n.d.	38.3	2.2	15.0	53.8	49.8	78.8	0.8
TEV-ITIBE	11/05/11	Tevere	Isola Tiberina, Roma centro (RM)	n.d.	20.0	n.d.	n.d.	648	53.1	2.8	18.4	57.8	70.9	92.2	1.1
TEV-RMSUD	11/05/11	Tevere	Roma sud (RM)	n.d.	18.0	n.d.	n.d.	695	55.2	3.1	18.6	79.8	72.8	90.8	0.8
TEV-PSCAFA	11/05/11	Tevere	Loc. Ponte della Scafa / Fiumicino (RM)	n.d.	18.5	n.d.	n.d.	973	102.8	4.2	22.9	63.6	150.4	98.0	1.0

Tabella 33. Macrodescrittori chimico-chimici determinati sui campioni prelevati a valle del Polo Industriale di Spinetta Marengo durante le tre campagne di misura

Sigla	Data	Località	Descrizione	Portata (mc/s)	T °C	Ossigeno mg/L (%saturazione)	pH	Conducibilità μS/cm	Sodio mg/L	Potassio mg/L	Magnesio mg/L	Calcio mg/L	Cloruro mg/L	Solfato mg/L	Nitrato mgN/L
BO-V	28/02/11	Bormida	Strada Grilla, Alessandria	34 ^s	6.2	12.28 (100)	8.17	479	15.6	0.84	16.3	63.6	22.7	44.6	1.89
TA	28/02/11	Tanaro	Rivarone	130 ^s	6.1	12.22 (99)	8.26	533	16.6	0.96	16.5	75.9	23.2	62.0	2.24
BO-V	11/07/11	Bormida	Strada Grilla, Alessandria	3.1 ^s	23.4	9.77 (116)	7.82	919	40.3	3.7	23.1	123.3	99.3	87.8	7.2
TA	11/07/11	Tanaro	Rivarone	34 ^s	25.5	10.64 (131)	8.12	640	30.9	2.0	16.1	82.6	52.6	80.3	3.6
BO-V	17/01/12	Bormida	Strada Grilla, Alessandria	5.3	6	12.33 (98.7)	7.29	663	38.37	2.14	14.71	91.56	71.51	66.34	4.67
TA	17/01/12	Tanaro	Rivarone	37.9	3.8	14.14 (106.7)	7.62	470	23.34	1.33	10.10	76.74	34.49	64.36	2.93

Tabella 34. Macrodescrittori fisico-chimici determinati sui campioni prelevati durante la campagna campionamento aree impattate da specifiche attività industriali. n.d. non disponibile.

Sigla	Data	Località	Descrizione	Portata (mc/s)	T °C	Ossigeno mg/L (%saturazione)	pH	Conducibilità μS/cm	Sodio mg/L	Potassio mg/L	Magnesio mg/L	Calcio mg/L	Cloruro mg/L	Solfato mg/L	Nitrato mgN/L
PS-M	05/05/11	Poscola a MONTE Miteni	Trissino (VI)	n.d.	n.d.	n.d.	8.8	461	2.9	0.5	18	64	2.2	60	0.6
PS-V	05/05/11	Poscola a VALLE Miteni	Trissino (VI)	n.d.	n.d.	n.d.	8.8	459	3.0	0.4	18	64	2.2	59	0.7
RA-Mit	05/05/11	Acque di raffreddamento della Miteni spa	Trissino (VI)	n.d.	n.d.	n.d.	8.5	692	8.4	1.0	24	103	6.4	32	3.6
SC-Mit	05/05/11	Scarico della Miteni	Trissino (VI)	n.d.			8.0	1502	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
FG-M	05/05/11	Fratta-Gorzone a MONTE collettore ARICA	Cologna Veneta (VI)	n.d.	17	8.4 (86)	8.2	704	29	1.1	24	81	28	40	2.5
COLL-ARICA	05/05/11	Collettore ARICA	Cologna Veneta (VI)	n.d.	n.d.	n.d.	7.8	5880	1144	5.2	37	239	920	778	13
FG-V	05/05/11	Fratta-Gorzone VALLE coll. ARICA	Cologna Veneta (VI)	n.d.	16	9.9 (98.9)	8.2	1190	163	2.2	17	59	127	123	2.1
FG-END	04/05/11	Fratta-Gorzone chiusura di bacino	Cavarzere (VE)	n.d.	19	7.6 (81.3)	8.1	682	54	1.7	17	60	47	53	1.8

Composti perfluorurati

Asta del fiume Po e suoi affluenti

Nelle tabelle 35-38 e 42 sono riportate le concentrazioni, in ng/L, di composti perfluorurati misurate sui campioni d'acqua prelevati nel fiume Po, nei suoi principali affluenti e nei fiumi Bormida e Tanaro campionati nei pressi dell'area industriale di Spinetta Marengo.

Vi è una sostanziale costanza nelle concentrazioni di sostanze perfluorurate lungo l'asta del Po misurate nelle 3 campagne previste nel primo anno di progetto, anche se è rilevabile un apprezzabile aumento nell'ultima campagna invernale, nonostante non vi siano state significative variazioni di portata nel corso delle campagne. La somma degli acidi perfluorocarbossilici (PFCA), nelle diverse stazioni di misura, risulta compresa tra 9 e 73 ng/L nel mese di marzo, 2 e 61 ng/L nel mese di luglio e 5-132 ng/L a gennaio 2012; la somma degli acidi perfluorosolfonici (PFSA) risulta compresa tra 2 e 21 ng/L nel mese di marzo, 3 e 15 ng/L nella mese di luglio e 4-33 ng/L in gennaio 2012. Le stazioni nelle quali sono state rilevate le più alte concentrazioni totali di PFAS sono quelle centrali del corso del fiume, la stazione a valle dell'Adda (Isola Pescaroli) a marzo, a valle dell'Oglio (San Benedetto Po) a luglio e a valle del Lambro (Piacenza) a gennaio 2012.

L'analisi dei carichi, delle stazioni lungo l'asta del fiume Po, determinati nelle campagne di misura del progetto permette di ottenere una prima individuazione delle sorgenti di contaminazione del bacino del fiume Po (figura 15). Alla stazione di chiusura di bacino del fiume Po il carico di PFCA è prevalente sul carico totale di composti perfluoroalchilici (pari a circa il 90% del totale). PFOA, PFPeA e PFHxA costituiscono gli omologhi dominanti: la somma dei loro carichi è pari a più dell'80% del carico totale di composti perfluoroalchilici. Il carico di PFOA e la somma del carico di PFPeA e di PFHxA sono quasi equivalenti.

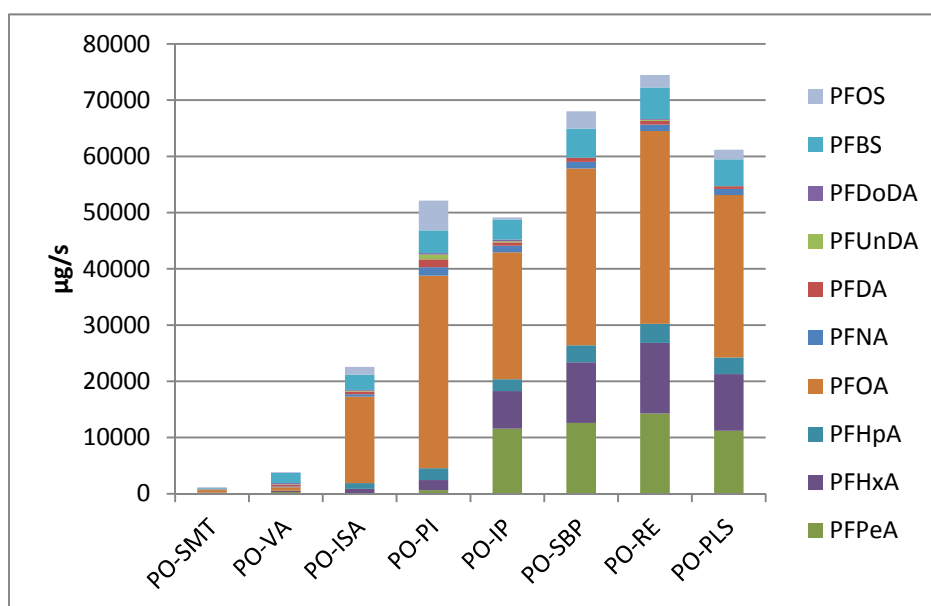


Figura 15. Carico medio di PFAS (µg/s) per il periodo Febbraio 2011 – Gennaio 2012.

E' facile identificare la sorgente di PFOA nel bacino del fiume Po (figura 15). Prima della confluenza del fiume Tanaro (stazioni Po-SMT, Po-VA) nel fiume Po il PFOA costituisce circa il 20 % del carico totale di PFCA che ha, comunque, valori modesti (circa 2000 µg/sec). Il Tanaro veicola nel Po un carico considerevole di PFOA (58000 µg/s a marzo, 9700 µg/s a luglio 2011 e 24000 µg/s a gennaio 2012). Tale

carico si mantiene pressoché costante fino alla foce del fiume nella stazione di Pontelagoscuro (figura 15). Nelle stazioni subito a valle della confluenza del Tanaro (Po-VC, Po-PI) il carico di PFOA arriva a costituire 80% del carico totale di PFCA mentre diminuisce al 50% circa alla stazione di chiusura di bacino di Pontelagoscuro. Anche per il PFOA, analogamente a quanto già visto per PFPeA e PFHxA, il carico determinato a luglio è inferiore rispetto a quello della campagna di marzo e gennaio 2012 probabilmente a causa della riduzione delle attività produttive prima della pausa estiva.

E' interessante notare come invece il carico di PFPeA e PFHxA a Pontelagoscuro sia pressoché costante nel corso dell'anno (da 18000 a 24000 $\mu\text{g/s}$), con un apporto quindi indipendente da cicli produttivi. Alla stazione di chiusura di bacino del fiume Po a Pontelagoscuro la somma dei carichi di PFPeA e PFHxA arriva a costituire il 35-50% del carico totale di acidi perfluorocarbossilici (PFCA).

Evidente è anche l'origine dei carichi di PFPeA e di PFHxA nel bacino del fiume Po (figura 15). La somma dei loro carichi si mantiene a bassi valori ($<5000 \mu\text{g/s}$) fino alla stazione di Piacenza: Tanaro, Ticino, Lambro non sembrano rappresentare fonti significative di questi due composti. Dopo l'immissione del fiume Adda il carico di questi composti incrementa notevolmente ($>15000 \mu\text{g/sec}$) e si mantiene pressoché invariato fino alla foce. La concentrazione di questi composti nell'Adda alla stazione di chiusura di bacino a Maccastorna è in effetti la più elevata di tutti i tributari campionati (tabella 38).

Resta ancora da identificare l'attività produttiva responsabile della contaminazione di composti perfluorurati a corta catena. Sono state fatte due campagne sul fiume Adda per cercare di individuare la sorgente di questi composti (tabella 45). Nella prima, a luglio 2011, tutte le stazioni campionate, a valle della confluenza del fiume Serio, presentavano concentrazioni significative tra 100 e 200 ng/l per ciascuna di queste due sostanze, mentre a Lodi queste sostanze non sono state rilevate. Indagini sul Serio e sull'Adda a dicembre 2011 non hanno permesso di attribuire con certezza l'origine di queste sostanze all'apporto di questo tributario, poiché in questa campagna le concentrazioni misurate erano quasi tutte inferiori al limite di rivelabilità, sia sull'Adda che sul Serio. E' necessario perciò effettuare un'altra campagna, indirizzando la nostra indagine anche ad altre possibili sorgenti come, ad esempio, il Canale Muzza, che confluisce nell'Adda nella medesima zona.

I carichi di perfluorosolfonati (PFSA) lungo l'asta del fiume Po aumentano dalla sorgente alla foce in entrambe le campagne di misura (figura 15). La loro origine sembra da imputare a sorgenti diffuse, *non-point*, presenti nel bacino del Po dal momento che non si evidenzia un punto preciso dove il carico di PFSA si fa rilevante ma piuttosto un continuo incremento dalla sorgente alla foce con l'aumentare del carico antropico equivalente. Il PFBS è mediamente più abbondante del PFOS in entrambe le campagne di misura. Il PFBS è il composto solfonato più solubile, meno tossico e meno bioaccumulabile del PFOS ed è infatti impiegato quale sostituto del PFOS dopo la sua abolizione nel 2002.

Mincio, Panaro e Cavo Napoleonico non sembrano contribuire significativamente al carico di perfluorurati nel fiume Po (Tabella 38). Un discorso a parte merita il fiume Lambro che presenta significative concentrazioni di acidi perfluorocarbossilici con una distribuzione dei congeneri di tipo industriale; inoltre esso è l'unico tributario che mostra in tutte le campagne concentrazioni significative di acidi perfluorosolfonici (14-23 ng/L e 12-22 e ng/L per PFBS e PFOS rispettivamente). A causa, comunque, della portata ridotta di questo fiume (mediamente tra 60 e 70 m^3/s), i carichi apportati dal fiume Lambro non risultano particolarmente significativi. Anomalo è infine il dato di PFOS (149 ng/L) misurato nel Ticino a gennaio 2012, che deve essere confermato in successive campagne.

Carichi annui di PFOA nel fiume Po

Dai dati misurati nelle tre campagne, che avevano condizioni di portata simili, si nota che la quantità di PFOA scaricata nel fiume Bormida e quindi in successione nel Tanaro e nel Po, è variabile durante l'anno, probabilmente in funzione dei cicli produttivi. Mediando i risultati delle tre campagne si giunge ad una stima

di 0,97 t su base annua a Rivarone, alla chiusura del Tanaro, mentre a Pontelagoscuro (chiusura di bacino del Po) si calcolano 0,9 t/anno. Il dato di carico di questa molecola sembra conservativo lungo il corso del Po.

I dati disponibili da precedenti lavori indicavano stime più elevate pari a 2,6 tonnellate/anno (McLachlan et al., 2007). Applicando modelli diversi di valutazione dei carichi, basati sulle portate medie mensili, alcuni ricercatori sono giunti a stimare un carico annuo di PFOA di 8,5 t/a (Pistocchi e Loos, 2009). Pur nell'incertezza di una stima, basata per ora su una misura singola in un solo regime idrologico, il dato da noi misurato in questa prima campagna (0,9 t/y) è identico al valore indicato dall'autorizzazione allo scarico di PFOA rilasciato allo stabilimento produttivo che è di 1 tonnellata annua.

Delta del Po e Laguna di Venezia

Nelle tabelle 39-40 sono riportate le concentrazioni, in ng/L, di composti perfluorurati misurate sui campioni d'acqua prelevati nei rami del delta del fiume Po e in Laguna di Venezia.

Le concentrazioni di composti perfluorurati (PFOA pari a circa 20 ng/L, tabella 39) misurate nei campioni d'acqua raccolti nei rami deltizi che non presentavano intrusione di acqua dal mare (PO-GO-MES e PO-VEN-TDP) sono equivalenti alle concentrazioni misurate alla stazione di chiusura di bacino in località Pontelagoscuro. Nelle altre due stazioni, le quali risentono della risalita di acqua dal mare, le concentrazioni di perfluorurati si dimezzano (PFOA pari a circa 10 ng/L) nonostante sia possibile stimare una diluizione, calcolata dai valori di conducibilità (tabella 30), pari a circa 40 volte.

Per quanto riguarda i campioni raccolti in Laguna, le maggiori concentrazioni di PFOA (circa 20 ng/L) si riscontrano nel campione d'acqua raccolto nel Canale Novissimo (LV-NOV), situato nella parte sud della laguna, che raccoglie l'acqua di scarico degli insediamenti della costa occidentale della laguna. In generale, i campioni d'acqua raccolti nella parte nord della laguna (LV-TRO, LV-TES, LV-VE e LV-PETR) mostrano livelli di perfluorurati uguali o più bassi (la metà) di quelli raccolti nella parte sud della laguna con l'eccezione del PFOS che è circa 2 volte più concentrato nei campioni raccolti a nord (figura 16).

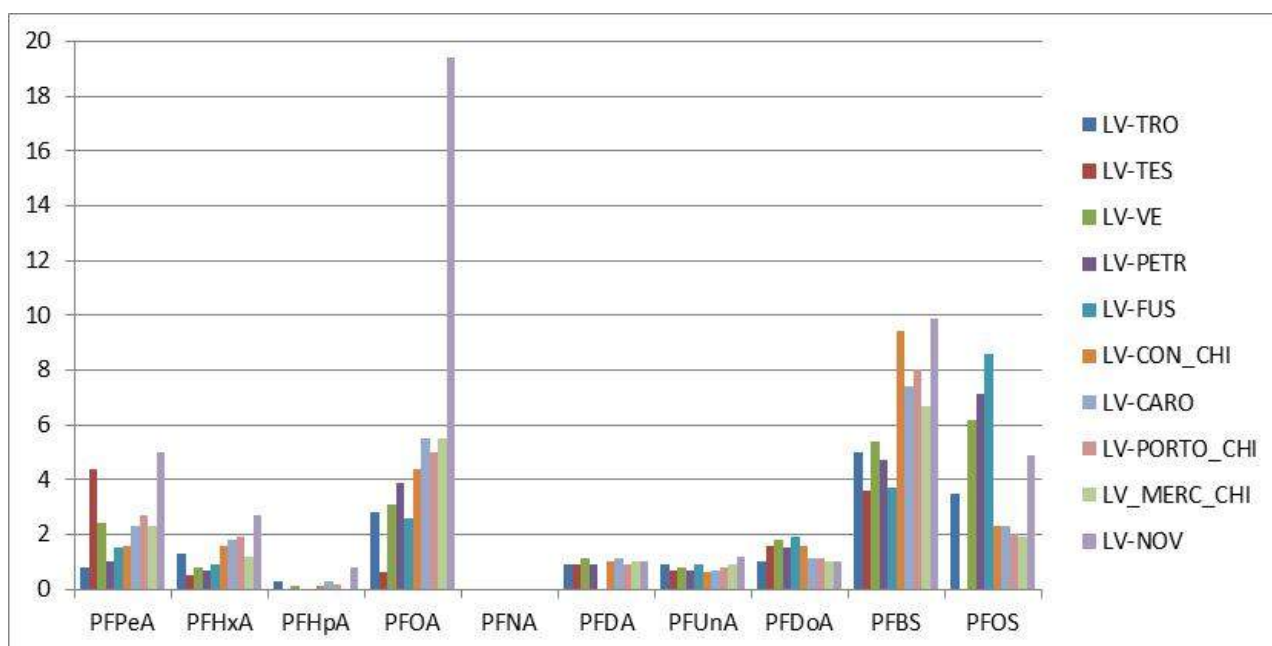


Figura 16. Istogramma delle concentrazioni dei composti perfluorurati determinati nei campioni raccolti nella Laguna di Venezia il 4 maggio 2011.

Principali fiumi italiani non tributari del Po

Nella tabella 41 sono riportate le concentrazioni dei composti perfluorurati misurate nei campioni prelevati nei 4 fiumi non tributari del fiume Po.

I fiumi Adige e Tevere presentano valori di composti perfluorurati poco significativi sempre inferiori, per qualsiasi congenere, a 1 ng/L (tabella 41). I livelli di perfluorurati nel fiume Arno sono bassi e prossimi a limiti di rivelabilità nel tratto iniziale dell'asta del fiume prima della città di Firenze (ARNO-CAST, ARNO_RIGN e ARNO_ROSANO); l'immissione degli scarichi della città di Firenze (ARNO_LSIGNA) si evidenzia con l'incremento delle concentrazioni di PFOA, PFHpA, PFNA, PFDA e PFBS che si mantengono inalterate fino alla stazione di chiusura di bacino (ARNO_MPISA) (figura 17).

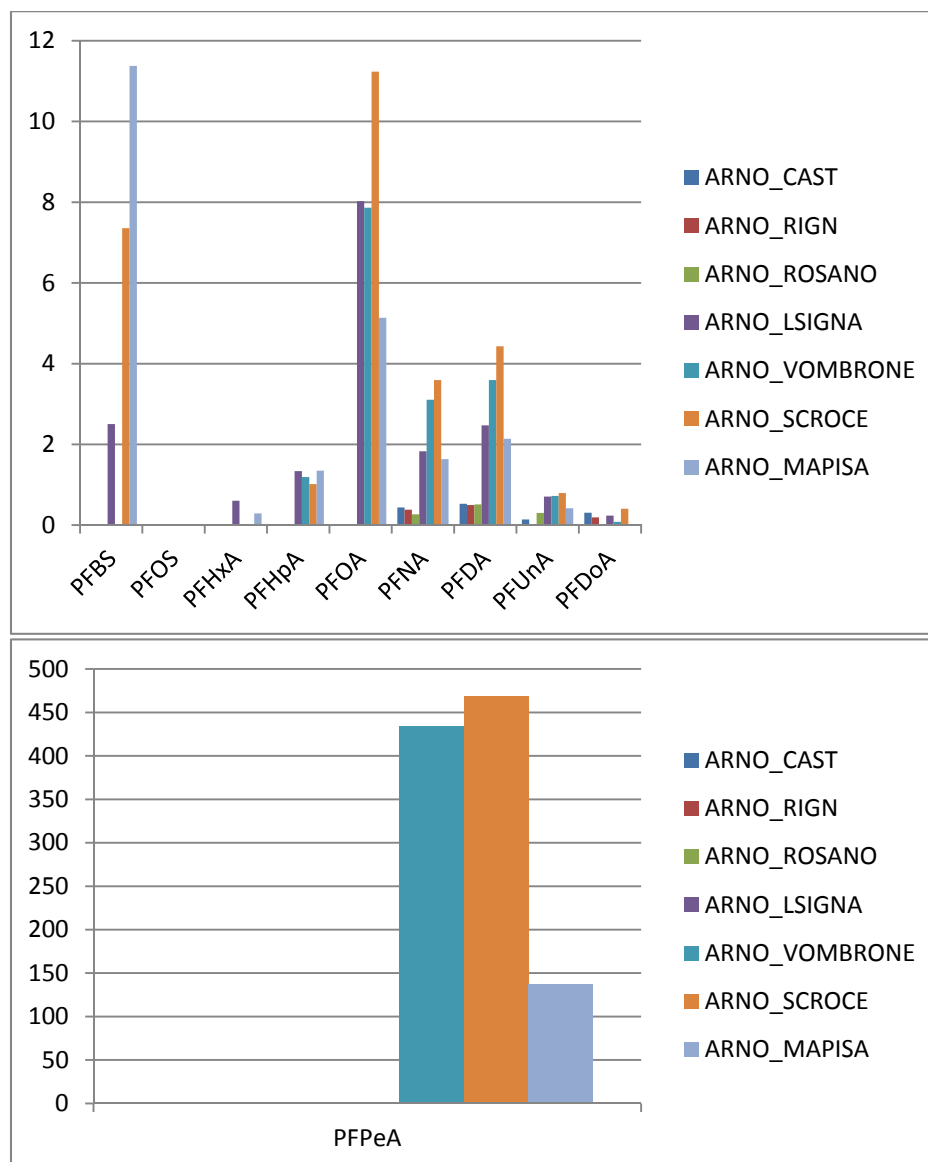


Figura 17. Istogramma delle concentrazioni dei composti perfluorurati determinati nell'acqua campionata lungo l'asta del fiume Arno.

Significativo è il contributo del fiume Ombrone, che attraversa la zona di Prato raccogliendo gli scarichi delle industrie tessili, sul fiume Arno: le stazioni campionate a valle dell'Ombrone presentano concentrazioni significative di PFPeA pari a centinaia di ng/L (tabella 41 e figura 17) paragonabili alle concentrazioni misurabili in fiumi a valle di reflui fognari di depurazione (si veda ad esempio il fiume Fratta-Gorzone a valle del collettore consortile ARICA, tabella 43).

Sistema idrografico della valle del Chiampo: Togna-Fratta-Gorzone

Nella tabella 43 sono riportate le concentrazioni dei composti perfluorurati misurate sui tre campioni di scarico raccolti durante la campagna di misura del 5 maggio 2011. In tutti e tre i campioni le concentrazioni risultano elevate, dell'ordine dei $\mu\text{g/L}$. Nel caso dell'acqua di raffreddamento della Miteni il PFOA è il composto presente a maggior concentrazione (figura 18) seguito dai due composti perfluorurati solfonati (PFBS e PFOS).

Nelle acque di scarico dello stesso stabilimento e nel collettore consortile ARICA, in cui confluiscono le acque del depuratore di Trissino che depura gli scarichi della Miteni, PFBS è il composto dominante mentre PFOA, PFPeA e PFHxA, presentano concentrazioni più o meno equivalenti, circa 7 volte inferiori a quelle del PFBS (figura 18).

Significativamente inferiori le concentrazioni degli altri composti analizzati (tabella 43 e figure 18-19).

Nella tabella 43 sono riportate anche le concentrazioni dei composti perfluorurati misurate nei campioni prelevati in corpi idrici superficiali del sistema idrografico della valle del Chiampo.

La concentrazione di perfluorurati nel torrente Poscola incrementa significativamente (10-30 volte a seconda del congenere) a seguito dell'immissione delle acque di raffreddamento della Miteni (tabella 43). Lo scarico di raffreddamento risulta diluito circa 8-10 volte dal torrente che mostra, a valle dello scarico, una distribuzione di congeneri identica a quella dell'acqua di raffreddamento (figura 18). In realtà la stessa distribuzione di congeneri (PFOA dominante, seguito dai due composti solforati PFBS e PFOS), seppur le concentrazioni siano nettamente inferiori, è presente anche nelle acque del torrente a monte dello scarico (figura 18). Tale risultato è probabilmente dovuto alla dissoluzione di gas e/o aerosol presenti nel sito produttivo legati alla produzione di composti perfluorurati. I sali di ammonio e gli acidi di PFOA, PFBS e PFOS sono i composti facilmente volatilizzabili ma anche molto solubili ed infatti si concentrano nelle acque di raffreddamento e nei corpi circostanti il sito produttivo.

Il fiume Fratta-Gorzone prima dell'immissione delle acque del collettore ARICA presenta discrete concentrazioni di composti perfluorurati (tabella 43 e figura 20) con il PFOA, il composto più abbondante, che raggiunge valori di poco inferiori ad $1 \mu\text{g/L}$. Tale inquinamento deve essere imputato ai reflui industriali non ancora collettati che scaricano direttamente nel fiume Fratta.

Notevole è l'impatto del collettore consortile ARICA sulle acque del Fratta-Gorzone che lo riceve (tabella 43) con incrementi di concentrazione dei composti perfluorurati da 2 a 40 volte a seconda dei congeneri considerati. La distribuzione dei congeneri è identica nelle acque del collettore e nel Fratta-Gorzone a valle dell'immissione (figura 21) con livelli di concentrazione 5 volte inferiori. L'impatto del collettore si rileva ancora, un centinaio di chilometri a sud, alla chiusura di bacino del Fratta-Gorzone (località Boscochiario) e nel fiume Brenta dove il Fratta-Gorzone confluisce (figura 21).

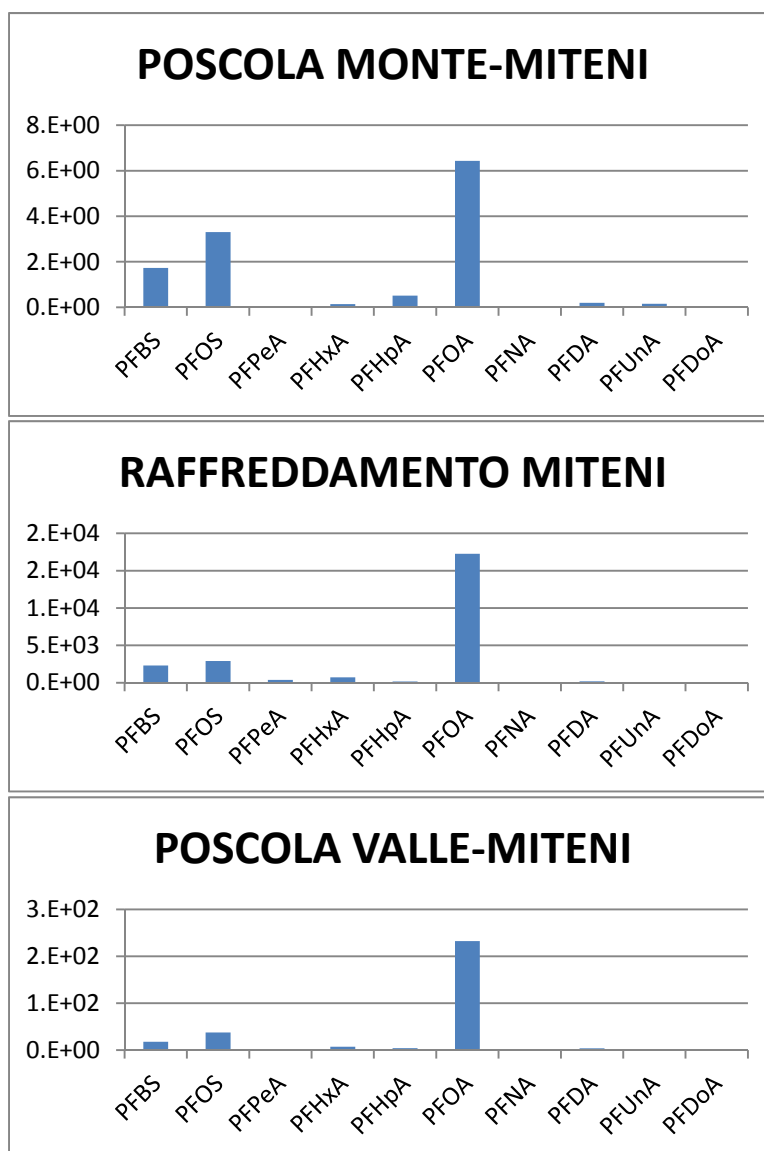


Figura 18. Istogramma delle concentrazioni dei composti perfluorurati determinati nell'acqua di raffreddamento della Miteni spa e nel torrente Poscola a monte e a valle dell'immissione dell'acqua di raffreddamento.

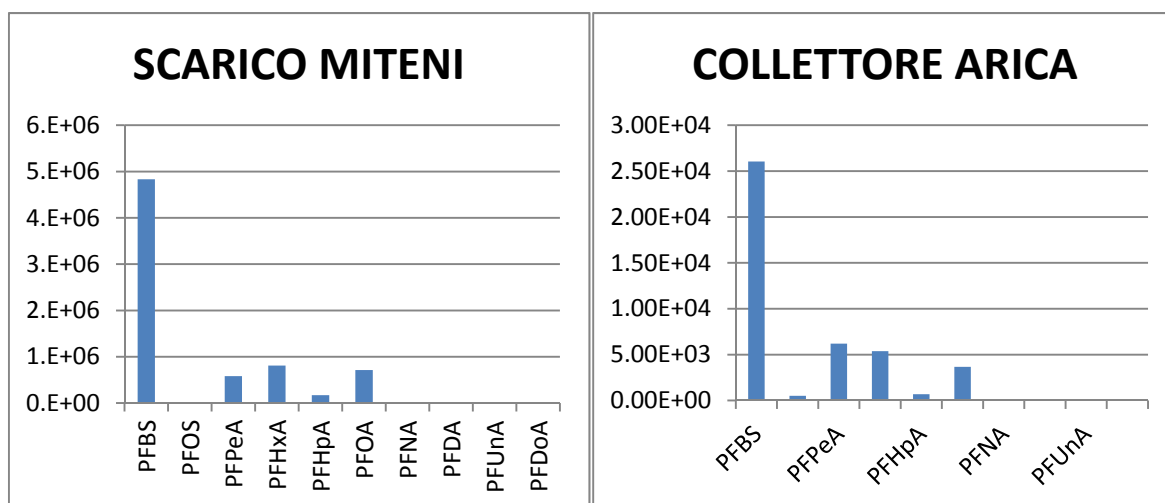


Figura 19. Istogramma delle concentrazioni dei composti perfluorurati determinati nello scarico industriale della Miteni, nel collettore consortile ARICA.

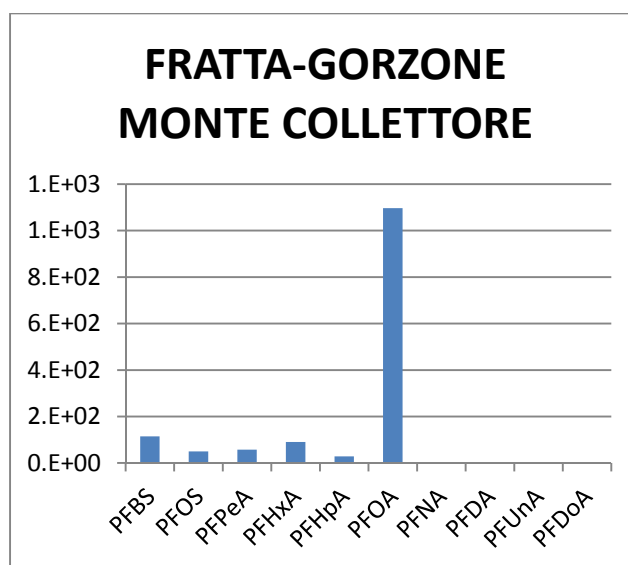


Figura 20. Istogramma delle concentrazioni dei composti perfluorurati determinati nell'acqua fiume Fratta-Gorzone a monte della confluenza delle acque del collettore ARICA.

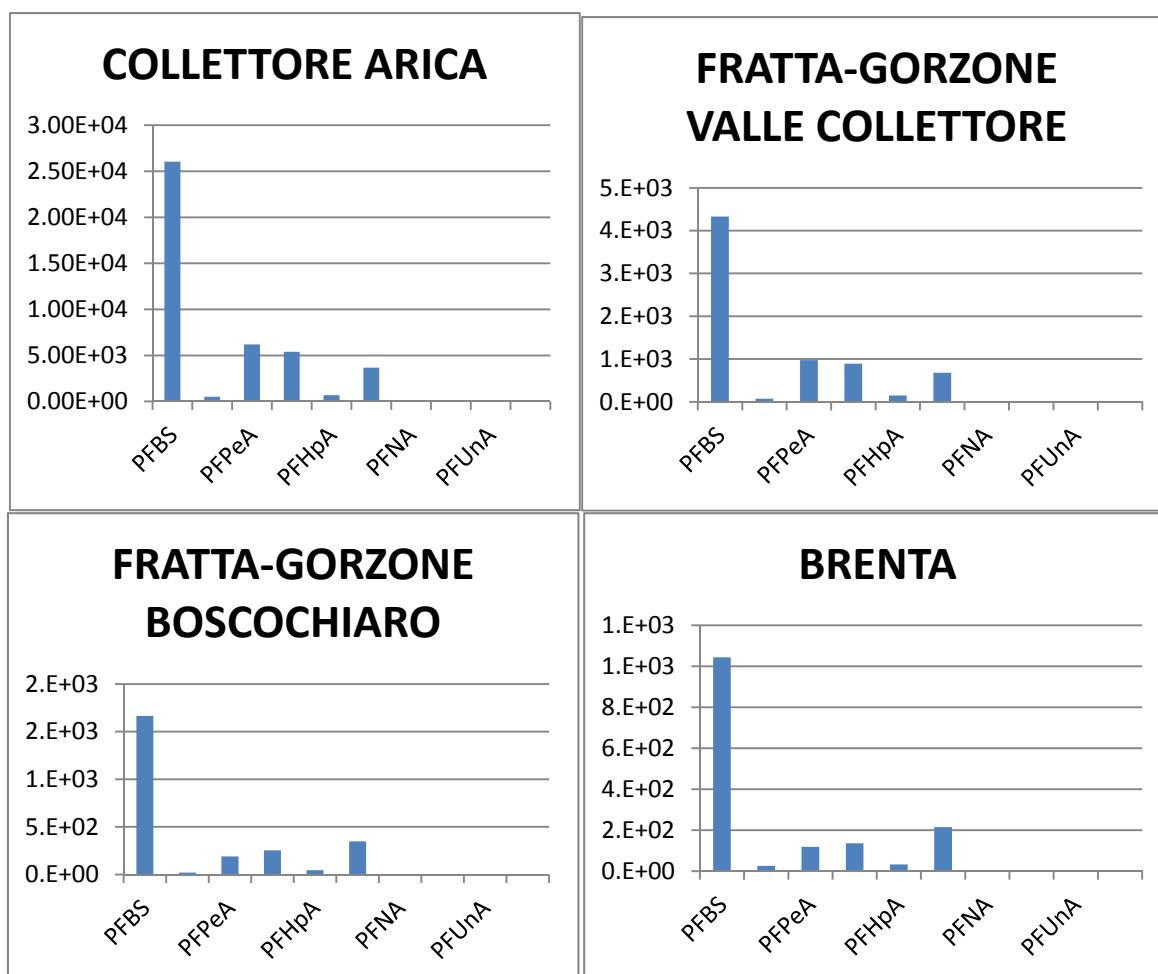


Figura 21. Istogramma delle concentrazioni dei composti perfluorurati determinati nell'acqua del collettore consortile ARICA e nei fiumi posti a valle del collettore che ricevono direttamente (Fratta-Gorzone valle collettore) o indirettamente (Fratta-Gorzone Boscochiaro e Brenta) le acque del collettore ARICA.

Polo Chimico di Spinetta Marengo (Alessandria)

Il Polo chimico di Spinetta Marengo scarica i suoi reflui nel fiume Bormida poco a monte della confluenza con il Fiume Tanaro uno dei principali affluenti del fiume Po (tabella 42).

Le acque del reticolo idrografico intorno al Polo Chimico di Spinetta Marengo sono da anni oggetto di monitoraggio da parte dell'IRSA per quanto riguarda la contaminazione da composti perfluorurati. In tabella 46 sono riportati gli intervalli di concentrazione annuali dei composti perfluorurati misurati nel fiume Bormida a valle dello scarico del Polo Chimico e nel fiume Tanaro dopo la confluenza del fiume Bormida; mentre in tabella 47 sono riportati gli intervalli di concentrazione per annuali dei perfluorocomposti misurati nel fiume Po alla stazione di chiusura localizzata a Pontelagoscuro (FE).

I risultati sembrano indicare un trend in diminuzione delle concentrazioni di PFOA sia nei fiumi Bormida e Tanaro, che ricevono gli scarichi dello stabilimento, che nella stazione di chiusura di bacino del fiume Po localizzata a Pontelagoscuro (FE). Le concentrazioni misurate nel 2011-12 risultano comprese tra un terzo e un quarto di quelle misurate negli anni 2007 e 2008.

Indagine preliminare sulla presenza di PFAS in acque potabili

Nei bacini fluviali, dove sono state campionate le acque superficiali, si è cercato di effettuare anche alcuni prelievi preliminari di acque potabili, in genere da abitazioni private o punti di erogazione pubblici (fontanelle). Abbiamo poi condotto alcune campagne di misura su acque potabili nella zona lombarda della pianura padana, prodotte da acque sotterranee, 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 (tabella 48).

Dal 2008 ai primi mesi del 2012 sono stati condotti 13 prelievi di acqua potabile a Ferrara, in punti diversi di erogazione. La fonte di acqua potabile per la città di Ferrara è il Po, sia come prelievo diretto sia miscelata con minori quantità di acque sotterranee golenali. La media della concentrazione di PFOA misurata in questo periodo è di 23 ± 8 ng/l, identica alla media delle concentrazioni misurate nel Po a Pontelagoscuro da ottobre 2010 a gennaio 2012 (26 ± 8 ng/l). Questi dati confermano l'ordine di grandezza misurato nei monitoraggi effettuati dalla società erogatrice Hera, che misura in uscita all'impianto 13 ± 9 ng/l di PFOA (Hera, 2011).

Altre aree dove è stata rilevata la presenza costante di PFOA nelle acque distribuite in rete sono Monza e Lodi con medie rispettivamente di 11 e 10 ng/l PFOA. L'origine, probabilmente da inquinamento diffuso dell'area milanese, dovrà essere indagata nel secondo anno di progetto.

Per quanto riguarda il PFOS, la concentrazione media da noi misurata a Ferrara è bassa, pari a un valore inferiore a 4 ng/l, confermata dai dati Hera (Hera, 2011) che mostrano un valore medio di circa 2 ng/l.

Tra le zone campionate, solamente l'area di Lodi presenta valori molto elevati di PFOS (media 110 ng/l), che si avvicinano ai limiti proposti. Questo risultato preliminare impone una verifica nel secondo anno di progetto.

Per quanto riguarda i limiti per le acque potabili, PFOS e PFOA non sono attualmente incluse né nella direttiva acque potabili (98/83/EC, DLgs 31/2001), né nelle linee guida WHO per acque potabili. L'USEPA l'ha inserita nella terza lista dei contaminanti candidati (CCL3) alla fissazione di valori guida (<http://www.epa.gov/ogwdw/ccl/ccl3.html#chemical>). In attesa del completamento del processo di regolamentazione da parte di EPA, alcuni Stati degli USA, sul cui territorio insistono impianti di produzione di polimeri perfluorurati, hanno cautelativamente deciso di proporre limiti per l'acqua potabile. I valori di rischio sono definiti come Health Based Value (HBV), ovvero la concentrazione di non rischio per un consumo giornaliero per tutta la vita. Minnesota e West Virginia hanno imposto un HBV di 0,5 µg/l per PFOA e 0,3 µg/l per PFOS. Vi è però ancora una notevole incertezza nella determinazione di questi limiti, poiché sono necessari ulteriori approfondimenti per verificare gli effetti a lungo termine in studi epidemiologici umani. Per tenere conto di questa incertezza lo stato del New Jersey ha abbassato il valore limite di tale composto nelle acque potabili a 40 ng/l (Kunacheva et al., 2011).

In Germania la Commissione per le acque potabili ha stabilito una linea guida per la presenza di PFOS e PFOA nelle acque potabili. Essa ha definito delle classi di rischio, espresse come somma di PFOS e PFOA, in base al tempo di esposizione e all'età. Per questa Commissione, 0,1 µg/l è considerato il limite assoluto di sicurezza per una esposizione decennale per ogni classe di individui, mentre per una esposizione breve nel caso di un adulto sano, si considerano tollerabili concentrazioni fino a 5 µg/l (BMG 2006).

Tabella 35. Concentrazione di perfluorurati misurate nei campioni prelevati nel fiume Po durante la prima campagna di misure (marzo 2011); * Valori espressi in U.A. unità arbitrarie in quanto non ancora disponibile lo standard per la misura quantitativa; NF non rilevato

Sigla	Data	Località	PFBA U.A.*	PFPeA ng/L	PFHxA ng/L	PFHpA ng/L	PFOA ng/L	PFNA ng/L	PFDA ng/L	PFUnA ng/L	PFDoA ng/L	PFBS ng/L	PFOS ng/L
Po-SMT	28/02/11	SanMauroTorinese	NF	0.5	1.2	1.1	2.6	2.0	2.5	<0.2	<0.2	1.6	<10
Po-VA	28/02/11	PoValenza	NF	1.2	1.2	0.7	4.4	1.1	0.4	<0.2	<0.2	21	<10
Po-ISA	28/02/11	IsolaSantAntonio	NF	1.0	1.5	0.8	8.7	0.9	0.5	<0.2	<0.2	16	<10
Po-PPM	01/03/11	PievePortoMorone	NF	1.6	2.7	2.3	45	1.2	0.6	<0.2	<0.2	9.0	<10
Po-PI	01/03/11	Piacenza	NF	2.4	3.5	2.6	45	1.7	0.8	0.3	<0.2	7.2	<10
Po-IP	01/03/11	IsolaPescaroli	26695	12	11	3.5	43	2.9	0.9	<0.2	<0.2	6.5	<10
Po-SBP	03/03/11	SanBenedettoPo	21316	11	11	2.9	33	1.5	0.4	<0.2	<0.2	6.6	<10
Po-RE	03/03/11	Revere	19829	9.9	9.8	2.3	29	1.4	0.5	<0.2	<0.2	5.6	<10
Po-PLS	03/03/11	Pontelagoscuro	18655	7.8	8.3	2.6	25	1.2	0.4	<0.2	<0.2	4.2	<10

Tabella 36. Concentrazione di perfluorurati misurate nei campioni prelevati nel fiume Po durante la seconda campagna di misure (luglio 2011).

Sigla	Data	Località	PFPeA ng/L	PFHxA ng/L	PFHpA ng/L	PFOA ng/L	PFNA ng/L	PFDA ng/L	PFUnA ng/L	PFDoA ng/L	PFBS ng/L	PFOS ng/L
Po-SMT	11/07/11	SanMauroTorinese	<1	1.1	0.3	3	0.7	0.6	0.1	1.1	2	6
Po-VA	11/07/11	PoValenza	2	<0.2	<0.2	3	0.7	2	0.4	1.0	0.3	1.3
Po-ISA	11/07/11	IsolaSantAntonio	<1	1.1	2	36	2	3	0.7	1.3	6	13
Po-VC	11/07/11	Vaccarizza	3	2	3	48	2	3	1.2	1.3	11	2
Po-PPM	11/07/11	PievePortoMorone	2	0.8	0.2	19	0.7	0.7	0.3	1.1	5	5
Po-PI	11/07/11	Piacenza	<1	0.9	0.3	22	0.6	2	1.0	<0.2	6	2
Po-IP	13/07/11	IsolaPescaroli	33	9	<0.2	10	0.1	0.5	<0.2	0.6	3	2
Po-SBP	13/07/11	SanBenedettoPo	26	19	2	30	1.1	2	<0.2	<0.2	6	16
Po-RE	13/07/11	Revere	23	19	1	25	0.3	0.6	<0.2	0.6	6	10
Po-PLS	13/07/11	Pontelagoscuro	15	13	1	26	0.6	<0.3	<0.2	<0.2	5	8

Tabella 37. Concentrazione di perfluorurati misurate nei campioni prelevati nel fiume Po durante la terza campagna di misure (gennaio 2012).

Sigla	Data	Località	PFBA ng/L	PFPeA ng/L	PFHxA ng/L	PFHpA ng/L	PFOA ng/L	PFNA ng/L	PFDA ng/L	PFUnA ng/L	PFDoA ng/L	PFBS ng/L	PFHxS ng/L	PFOS ng/L
Po-SMT	17/01/12	San Mauro Torinese (TO)	<20	<1	2.6	3.7	23.7	1.4	1.3	2.1	2.1	3.6	<5	<10
Po-VA	17/01/12	Valenza (AL)	<20	<1	1.8	<2.5	<5	<1	1.0	0.8	1.6	5.8	<5	<10
Po-ISA	17/01/12	Isola Sant'Antonio (AL)	<20	<1	5.6	8.8	122.4	1.4	1.4	0.9	<1	3.5	<5	<10
Po-PPM	17/01/12	Pieve Porto Morone (PV)	<20	<1	2.2	3.2	30.2	<1	0.6	<0.5	<1	3.1	<5	<10
Po-PI	18/01/12	Piacenza (PC)	<20	<1	4.1	7.7	105.4	5.3	4.8	3.9	1.4	6.0	<5	27.7
Po-IP	18/01/12	Isola Pescaroli (CR)	<20	10.0	9.7	6.3	45.2	1.5	1.3	1.3	1.2	5.9	<5	<10
Po-SBP	18/01/12	San Benedetto Po (MN)	<20	13.4	11.8	5.9	51.7	1.3	0.9	<0.5	<1	5.0	<5	<10
Po-RE	18/01/12	Revere (MN)	<20	14.5	11.6	6.7	50.1	1.2	1.0	0.8	<1	4.8	<5	<10
Po-PLS	18/01/12	Pontelagoscuro (FE)	<20	13.6	10.3	5.1	36.9	1.1	1.0	<0.5	<1	5.1	<5	<10

Tabella 38. Concentrazione di perfluorurati misurate sui campioni prelevati nei tributari del fiume Po nelle tre campagne di misura; * Valori espressi in U.A. unità arbitrarie in quanto non ancora disponibile lo standard per la misura quantitativa; NF non rilevato

Sigla	Data	Fiume	Località	PFBA ng/L	PFPeA ng/L	PFHxA ng/L	PFHpA ng/L	PFOA ng/L	PFNA ng/L	PFDA ng/L	PFUnA ng/L	PFDoA ng/L	PFBS ng/L	PFHxS ng/L	PFOS ng/L
TA	28/02/11	Tanaro	Rivarone	N.F.*	12.74	23.0	21.8	446.3	10.7	5.49	2.80	NF	2.0	n.d.	<10
LA	01/03/11	Lambro	OrioLitta	N.F.*	2.5	4.4	5.5	29.3	9.0	5.6	1.6	<0.2	14.5	n.d.	16.3
AD	01/03/11	Adda	CrottadAdda	130839*	59.42	46.0	4.4	16.5	1.6	1.15	<0.2	<0.2	5.5	n.d.	<10
OG	03/03/11	Oglio	Macaria	42347*	25.86	18.8	1.4	3.5	0.5	<0.3	<0.2	<0.2	2.0	n.d.	<10
MI	03/03/11	Mincio	Governolo	N.F.*	1.27	1.7	0.4	2.5	0.6	0.33	<0.2	<0.2	2.1	n.d.	<10
PA	03/03/11	Panaro	Bondeno	N.F.*	1.28	0.5	0.5	1.8	0.8	0.76	<0.2	<0.2	0.9	n.d.	<10
CV	03/03/11	Cavo Napoleonico	Schiavona	N.F.*	1.34	1.8	0.4	7.6	1.0	1.02	<0.2	<0.2	1.3	n.d.	<10
TA	11/07/11	Tanaro	Rivarone	<20	<1	20.7	26.9	286.4	2.3	<0.2	<0.2	<0.2	<0.5	<5	<2
TI	11/07/11	Ticino	Vaccarizza	<20	<1	1.5	2.0	8.5	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	3.7	<5	8.2
LA	11/07/11	Lambro	OrioLitta	<20	<1	5	4	28	9	18	10	3	23	<5	22
AD	13/07/11	Adda	Maccastorna	46	175	137	6	14	0.6	1.1	0.2	0.5	3	<5	17
OG	13/07/11	Oglio	Macaria	<20	<1	5	<1	5	0.3	1.3	<0.2	0.3	1.2	<5	5
MI	13/07/11	Mincio	Governolo	<20	<1	<1	<1	0.4	<0.2	<0.2	<0.2	0.3	0.9	<5	<2
TA	17/01/12	Tanaro	Rivarone	<20	<1	20.5	45.3	635.8	4.4	2.4	1.9	<1	1.9	<5	<10
TI	17/01/12	Ticino	Vaccarizza	<20	<1	1.4	<2.5	11.7	6.1	5.7	1.9	<1	2.7	<5	149.5
LA	17/01/12	Lambro	OrioLitta	<20	<1	4.2	7.9	17.2	4.9	3.8	1.5	<1	14.0	<5	12.3
AD	18/01/12	Adda	Maccastorna	107.6	89.7	46.0	6.0	11.4	1.5	1.0	<0.5	<1	7.4	<5	<10
OG	18/01/12	Oglio	Macaria	39.2	48.7	20.0	2.8	<5	<1	0.6	<0.5	<1	1.4	<5	<10
MI	18/01/12	Mincio	Governolo	<20	<1	1.6	<2.5	<5	<1	0.7	0.6	<1	15.1	<5	<10

Tabella 39. Concentrazione di perfluorurati misurate nei campioni prelevati durante la campagna in area deltizia del fiume Po (luglio 2011).

Sigla	Data	Fiume	PFPeA ng/L	PFHxA ng/L	PFHpA ng/L	PFOA ng/L	PFNA ng/L	PFDA ng/L	PFUnA ng/L	PFDoA ng/L	PFBS ng/L	PFOS ng/L
PO-VOL-COM	14/07/11	Po di Volano	<1	0.8	<0.1	9.3	<0.5	<0.3	<0.2	<0.2	4.2	<2
PO-VOL-VOL	14/07/11	Po di Volano	<1	1.8	<0.1	11.3	<0.5	<0.3	<0.2	<0.2	3.0	2
PO-GO-MES	14/07/11	Po di Goro	4.6	9.6	<0.1	20.7	<0.5	<0.3	<0.2	<0.2	4.4	3.2
PO-VEN-TDP	14/07/11	Po di Venezia	10.6	11.2	<0.1	22.5	<0.5	<0.3	<0.2	<0.2	4.6	3.1
Po-PLS	13/07/11	Pontelagoscuro	15	13	1	26	0.6	<0.3	<0.2	<0.2	5	15

Tabella 40. Concentrazione di perfluorurati misurate nei campioni prelevati nella Laguna di Venezia durante la campagna di misure di maggio 2011.

Sigla	Data	Località	PFPeA ng/L	PFHxA ng/L	PFHpA ng/L	PFOA ng/L	PFNA ng/L	PFDA ng/L	PFUnA ng/L	PFDoA ng/L	PFBS ng/L	PFOS ng/L
LV-TRO	04/05/11	Stazione marittima di Venezia	0.8	1.3	0.3	2.8	<0.1	0.9	0.9	1.0	5.0	3.5
LV-TES	04/05/11	Campalto (VE)	4.4	0.5	<0.1	0.6	<0.1	0.9	0.7	1.6	3.6	<2
LV-VE	04/05/11	Sito industriale di Marghera (VE)	2.4	0.8	0.1	3.1	<0.1	1.1	0.8	1.8	5.4	6.2
LV-PETR	04/05/11	Sito industriale di Marghera (VE)	1.0	0.7	<0.1	3.9	<0.1	0.9	0.7	1.5	4.7	7.1
LV-FUS	04/05/11	Fusina (VE)	1.5	0.9	<0.1	2.6	<0.1	<0.3	0.9	1.9	3.7	8.6
LV-CON_CHI	04/05/11	Laguna a Nord di Chioggia	1.6	1.6	0.1	4.4	<0.1	1.0	0.6	1.6	9.4	2.3
LV-CARO	04/05/11	Forte di Caroman (Chioggia)	2.3	1.8	0.3	5.5	<0.1	1.1	0.7	1.1	7.4	2.3
LV-NOV	04/05/11	Valli (Chioggia)	5.0	2.7	0.8	19.4	<0.1	1.0	1.2	1.0	9.9	4.9
LV-PORTO_CHI	04/05/11	Porto di Chioggia	2.7	1.9	0.2	5.0	<0.1	0.9	0.8	1.1	8.0	2.0
LV_MERC_CHI	04/05/11	Chioggia	2.3	1.2	<0.1	5.5	<0.1	1.0	0.9	1.0	6.7	1.9

Tabella 41. Concentrazione di perfluorurati misurate nei campioni prelevati durante la campagna di campionamento dei principali fiumi italiani NON tributari del Po.

Sigla	Data	Fiume	Località	PFPeA ng/L	PFHxA ng/L	PFHpA ng/L	PFOA ng/L	PFNA ng/L	PFDA ng/L	PFUnA ng/L	PFDoA ng/L	PFBS ng/L	PFOS ng/L
BR	04/05/11	Brenta	Chioggia (VE)	190	201	33	292	1.4	3.4	0.9	0.8	1370	38
ADG	04/05/11	Adige	Cavarzere (VE)	<0.2	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.3	0.1	0.3	<0.5	<2.0
Arno													
ARNO_CAST	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
ARNO_RIGN	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
ARNO_ROSANO	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
ARNO_LSIGNA	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
ARNO_VOMBRONE	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
ARNO_SCROCE	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
ARNO_MAPISA	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
Tevere													
TEV_PGR	11/05/11	Tevere	Roma, Ponte del Grillo	<0.2	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.1	0.1	<0.1	<0.5	<2.0
TEV_CGIUBI	11/05/11	Tevere	Roma, Castel Giubileo	<0.2	<0.1	<0.1	<0.1	0.4	0.3	<0.1	0.1	<0.5	<2.0
TEV_VANIENE	11/05/11	Tevere	Roma, Valle Aniene	<0.2	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.3	0.1	<0.1	<0.5	<2.0
TEV_ITIBE	11/05/11	Tevere	Roma, Isola Tiberina	<0.2	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	0.2	<0.1	<0.1	<0.5	<2.0
TEV_RMSUD	11/05/11	Tevere	Roma Sud	<0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.5	<2.0
TEV_PSCAFA	11/05/11	Tevere	Roma, Ponte della Scafa	<0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.5	0.3	<0.1	<0.5	<2.0

Tabella 42. Concentrazioni di perfluorurati misurate sui campioni prelevati intorno al Polo Industriale di Spinetta Marengo durante le tre campagne di misuraa valle dello scarico industriale di Solvay Solexis; n.d. non determinato

Sigla	Data	Fiume	Località	PFBA ng/L	PFPeA ng/L	PFHxA ng/L	PFHpA ng/L	PFOA ng/L	PFNA ng/L	PFDA ng/L	PFUnA ng/L	PFDoA ng/L	PFBS ng/L	PFHxS ng/L	PFOS ng/L
BO-V	28/02/2011	Bormida	Alessandria (AL)	n.d.	28.1	44.9	59.6	1262.4	29.6	7.69	5.3	<0.1	<0.5	n.d.	<2
TA	28/02/2011	Tanaro	Rivarone	n.d.	12.7	23.0	21.8	446.3	10.7	5.49	2.80	NF	2.0	n.d.	<2
BO-Vbis	11/07/2011	Bormida	Alessandria (AL)	<20	315.4	189.6	190.7	967.4	32.0	3.9	<0.1	<0.1	<0.5	<5	<2
BO-V	11/07/2011	Bormida	Alessandria (AL)	<20	237.5	134.0	156.2	1300.1	18.5	<0.1	<0.1	<0.1	<0.5	<5	<2
TA	11/07/2011	Tanaro	Rivarone	<20	<1	20.7	26.9	286.4	2.3	<0.2	<0.2	<0.2	<0.5	<5	<2
BO-V	17/01/2012	Bormida	Alessandria (AL)	<20	167.2	191.4	372.0	2188.7	70.3	31.5	36.2	19.1	17.0	<5	109.2
TA	17/01/2012	Tanaro	Rivarone	<20	<1	20.5	45.3	635.8	4.4	2.4	1.9	<1	1.9	<5	<10

Tabella 43. Concentrazione di perfluorurati misurate nei campioni degli scarichi industriali della ditta Miteni e nel corrispondente bacino idrografico.

Sigla	Data	Descrizione	PFPeA µg/L	PFHxA µg/L	PFHpA µg/L	PFOA µg/L	PFNA µg/L	PFDA µg/L	PFUnA µg/L	PFDoA µg/L	PFBS µg/L	PFOS µg/L
RA-Mit	05/05/11	Acque di raffreddamento della Miteni spa	0.38	0.72	0.16	17.3	0.04	0.18	0.01	0.01	2.3	2.9
SC-Mit	05/05/11	Scarico della Miteni	583	811	171	713	1.08	0.36	<0.005	<0.005	4834	19
COLL-ARICA	05/05/11	Collettore ARICA	6.2	5.4	0.68	3.7	0.01	0.02	<0.005	<0.005	26	0.50
PS-M	05/05/11	Torrente Poscola a MONTE Miteni	<1	0.1	0.5	6.4	0.1	0.2	0.2	<DL	1.7	3.3
PS-V	05/05/11	Torrente Poscola a VALLE Miteni	<1	7.0	4.0	232	0.9	3.6	0.2	0.3	17.6	37.3
FG-M	05/05/11	Fratta-Gorzone a MONTE collettore ARICA	57.6	90.7	28.4	1096	1.9	3.6	0.3	0.3	115	50
FG-V	05/05/11	Fratta-Gorzone VALLE coll. ARICA	974	892	150	679	2.9	4.8	<0.5	<0.5	4328	72
FG-END	04/05/11	Fratta-Gorzone chiusura di bacino	189	254	45	348	1.1	2.1	0.3	0.3	1666	21
BR	04/05/11	Brenta dopo immissione Fratta-Gorzone	190	201	33	292	1.4	3.4	0.9	0.8	1370	38

Tabella 44. Concentrazioni di perfluorurati misurate sul fiume Lambro

Sigla	Data	Fiume	Località	PFBA ng/L	PFPeA ng/L	PFHxA ng/L	PFHpA ng/L	PFOA ng/L	PFNA ng/L	PFDA ng/L	PFUnA ng/L	PFDoA ng/L	PFBS ng/L	PFHxS ng/L	PFOS ng/L
LA-M-ALSI	17/01/12	Lambro	Lambro a monte depuratore ALSI (MB)	<20	<1	4.4	9.3	23.2	10.0	10.3	3.0	1.8	2.2	<5	<10
LA-V-ALSI	17/01/12	Lambro	Lambro a valle depuratore ALSI (MB)	<20	<1	2.4	4.2	5.7	3.1	5.3	3.9	1.8	4.7	<5	<10
LA	17/01/12	Lambro	Orio Litta (LO)	<20	<1	4.2	7.9	17.2	4.9	3.8	1.5	<1	14.0	<5	12.3

Tabella 45. Concentrazioni di perfluorurati misurate in Adda e Serio; * Valori espressi in U.A. unità arbitrarie in quanto non ancora disponibile lo standard per la misura quantitativa; NF non rilevato

Sigla	Data	Fiume	Località	PFBA ng/L	PFPeA ng/L	PFHxA ng/L	PFHpA ng/L	PFOA ng/L	PFNA ng/L	PFDA ng/L	PFUnA ng/L	PFDoA ng/L	PFBS ng/L	PFHxS ng/L	PFOS ng/L
AD-LODI	09/03/11	Adda	Lodi (LO)	NF*	<1	0.8	0.4	1.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	2.6	<5	<10
AD	01/03/11	Adda	Maccastorna (LO)	130839*	59.4	46.0	4.4	16.5	1.6	1.2	<0.5	<0.5	5.5	<5	<10
AD-LODI	25/07/11	Adda	Lodi (LO)	<20	<1	1.2	1.1	4	<0.5	0.4	<0.5	0.9	0.9	<5	2
AD-CAST	13/07/11	Adda	Castiglione d'Adda (LO)	77	253	205	9	19	0.7	1.2	<0.5	<0.5	4	<5	15
AD-PIZZ	13/07/11	Adda	Pizzighettone (LO)	76	176	75	2	8	0.2	0.7	<0.5	0.4	2	<5	3
AD	13/07/11	Adda	Maccastorna (LO)	46	175	137	6	14	0.6	1.1	<0.5	0.5	3	<5	17
AD-CAV.	06/12/11	Adda	Cavenago d'Adda (LO)	<20	<1	2	<2.5	<0.5	<0.5	0.1	<0.5	2	0.7	<5	<10
AD-CAST.	06/12/11	Adda	Castiglione d'Adda (LO)	<20	<1	5	<2.5	0.6	<0.5	0.3	<0.5	0.6	0.4	<5	6
AD	18/01/12	Adda	Maccastorna (LO)	107.6	89.7	46.0	6.0	11.4	1.5	1.0	<0.5	<0.5	7.4	<5	<10
SE-SERiate	25/09/11	Serio	Seriate (BG)	<20	5.2	1.5	2.5	13.9	2.0	5.5	<0.5	<1	<0.5	<5	<10
SE-NEMBRO	06/12/11	Serio	Nembro (BG)	<20	<1	<1	<1	<5	<1	<0.5	<0.5	1.0	<0.5	<5	<10
SE-GHISALB	06/12/11	Serio	Ghisalba (BG)	<20	<1	<1	<1	27	12	33	8	2	8	<5	26
SE	06/12/11	Serio	Montodine (CR)	<20	30	15	1	10	2	3	0.7	0.8	4	<5	39

Tabella 46. Intervallo di concentrazione di PFAS in alcuni corpi idrici del reticolo idrografico intorno al Polo Industriale di Spinetta Marengo (AL): anni 2007 e 2012

Sigla	Data	Fiume	PFPeA ng/L	PFHxA ng/L	PFHpA ng/L	PFOA ng/L	PFNA ng/L	PFDA ng/L	PFUnA ng/L	PFDoA ng/L	PFBS ng/L	PFOS ng/L
BO	01.07.08	Bormida Valle scarico industriale	n.d.	29	33	1465	2	2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	2009		<DL -26	22-82	16-133	253-3882	2-18	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
	2010		8-23	9-75	14-118	299-3592	4-18	<DL-12	<DL-6	<DL	<DL-74	<DL -6
	2011-12		28-315	45-191	60-372	967-2190	30-70	4-30	<0.1 -5	<0.1-19	<0.5-17	<2-109
TA	01.03.07*	Tanaro Valle Bormida	n.d.	n.d.	18	1270	6	n.d.	2	n.d.	n.d.	2
	01.07.08		n.d.	4	3	181	<2	<2	n.d.	n.d.	n.d.	<2
	2010		2-4	1-19	<DL-41	109-901	<DL-4	<DL-5	<DL	<DL	<DL	<DL-11
	2011-12		<1 -13	20-23	22-45	286-636	2-10	<0.2 -5	<0.2 -3	<0.2	<0.5-2	<2

*(Loos et al., 2008)

Tabella 47. Intervallo di concentrazione di PFAS nel fiume Po alla stazione di chiusura localizzata a Pontelagoscuro (FE): anni 2006 e 2011

Sigla	Data	PFPeA ng/L	PFHxA ng/L	PFHpA ng/L	PFOA ng/L	PFNA ng/L	PFDA ng/L	PFUnA ng/L	PFDoA ng/L	PFBS ng/L	PFOS ng/L
Po-PLS	2006 ^{s*}	n.d.	19	1-7	60-200	<DL -1	<DL -1	<DL -1	n.d.	n.d.	<DL-12
	2010	6-22	10-16	7-8	17-93	<DL-1	<DL	<DL	<DL	7-100	<DL-6
	2011-12	8-15	8-13	1-5	25-37	1-2	<0.3-1	<0.5	<0.5	4-5	<10

^s(McLachlan et al., 2007); *(Loos et al., 2008)

Tabella 48. Concentrazioni di perfluorurati misurate in acque potabili prelevate in varie zone a diverso livello di impatto ambientale

Sigla	Data	Località	PFPeA ng/L	PFHxA ng/L	PFHpA ng/L	PFOA ng/L	PFNA ng/L	PFDA ng/L	PFUnA ng/L	PFDoA ng/L	PFBS ng/L	PFHxS ng/L	PFOS ng/L
TW-BG	25/09/11	Bergamo (BG)	<1	<1	<2.5	<5	<1	<0.5	<0.5	<1	<0.5	<5	<10
TW-BG	20/12/11	Bergamo (BG)	<1	<1	<2.5	<5	<1	0.6	<0.5	<1	0.6	<5	<10
TW-SE	25/09/11	Seriate (BG)	1.4	1.3	1.9	6.7	<1	<0.5	<0.5	<1	<0.5	<5	<10
TW MANDE	13/10/10	Mandello del Lario (LC)	<1	<1	<2.5	<5	<1	<0.5	<0.5	<1	<0.5	n.d.	<10
TW MANDE	20/12/11	Mandello del Lario (LC)	<1	<1	<2.5	<5	<1	0.5	0.5	<1	<0.5	<5	<10
TREG_PIREL LI	12/01/12	Pozzo via Treg Pirelli Lurago Marinone (CO)	<1	<1	<2.5	<5	<1	<0.5	<0.5	<1	0.9	<5	<10
SAP-M273	12/01/12	Pozzo4dopo filtro LonatePozzolo (VA)	1.5	1.8	2.6	<5	<1	<0.5	0.3	<1	1.3	7.1	<10
12LL00153	12/01/12	Pozzo Pasubio - Fagnano Olona (VA)	3.5	3.7	6.3	12.6	1.4	<0.5	<0.5	<1	4.1	5.8	11.1
12LL00160	12/01/12	Pozzo Scazzosi - Marnate (VA)	<1	<1	<2.5	<5	<1	0.6	0.5	<1	0.8	<5	<10
12LL00183	12/01/12	Acqua di piezometro - Besnate (VA)	<1	<1	<2.5	<5	<1	<0.5	<0.5	<1	<0.5	<5	<10
12LL00206	12/01/12	Pozzo Ombrone - Olgiate Olona (VA)	<1	<1	<2.5	<5	<1	<0.5	<0.5	<1	<0.5	<5	<10
12LL00208	12/01/12	Pozzo Magenta - Olgiate Olona (VA)	<1	<1	<2.5	<5	<1	<0.5	<0.5	<1	<0.5	<5	<10
12LL00279	12/01/12	via dei Boderi, 118 - Varese (VA)	<1	<1	<2.5	<5	<1	0.5	<0.5	1.0	0.9	<5	<10
12LL165	12/01/12	Pozzo Italia - Castellanza (VA)	2.7	1.1	<2.5	<5	<1	<0.5	<0.5	<1	1.0	<5	<10
TWFE-VSR	02/01/08	Ferrara (FE), Via San Romano	14	8	1	18	0.3	<0.5	<0.5	<1	<0.5	n.d.	<10
TWFE-PSP	22/07/10	Ferrara (FE), Porta San Pietro	19	15	5	37	0.8	<0.5	<0.5	<1	45	n.d.	5
TWFE-REP	22/07/10	Ferrara (FE), P.zza Repubblica	21	15	5	35	0.8	<0.5	<0.5	<1	22	n.d.	3
TWFE-KEN	22/07/10	Ferrara (FE), Via Kennedy	21	14	5	31	0.9	<0.5	<0.5	<1	43	n.d.	5
TWFE-PSP	26/08/10	Ferrara (FE), Porta San Pietro	12	13	5	26	<1	<0.5	<0.5	<1	11	n.d.	6
TWFE-REP	26/08/10	Ferrara (FE), P.zza Repubblica	11	12	9	24	<1	<0.5	<0.5	<1	10	n.d.	7
TWFE-KEN	26/08/10	Ferrara (FE), Via Kennedy	10	13	5	24	<1	<0.5	<0.5	<1	7	n.d.	5
TWFE-REP	03/03/11	Ferrara (FE), P.zza Repubblica	16	9	2	18	0.6	<0.5	<0.5	<1	4	n.d.	<10
TWFE-PEL	04/03/11	Ferrara (FE), Via Pellegrina 8	14.1	8.0	1.6	16	0.5	<0.5	<0.5	<1	4.7	n.d.	<10
TWFE-REP	13/07/11	Ferrara (FE), P.zza Repubblica	11	5	<2.5	8	<1	<0.5	<0.5	<1	4	n.d.	<10
TWFE-KEN	13/07/11	Ferrara (FE), Via Kennedy	21	9	1	12	<1	<0.5	<0.5	<1	5	n.d.	1
TWFE-KEN	18/01/12	Ferrara (FE), Via Kennedy	18.4	14.2	5.9	27	1.2	1.0	0.7	1.6	8.3	<5	<10
TWFE-CE	19/01/12	Ferrara (FE) "Alla Cedrara"	28.7	13.3	5.8	27	1.4	2.0	<0.5	8.5	8.8	<5	<10

continua tabella 48

Sigla	Data	Località	PFPeA ng/L	PFHxA ng/L	PFHpA ng/L	PFOA ng/L	PFNA ng/L	PFDA ng/L	PFUnA ng/L	PFDoA ng/L	PFBS ng/L	PFHxS ng/L	PFOS ng/L
TW-MO	09/03/11	Monza (MB), Via Magenta	6	6	8	22	7	1	<0.5	<1	1	n.d.	<10
TW-MO	20/12/11	Monza (MB), Via Magenta	<1	0.3	<2.5	2	<1	<0.5	<0.5	0.9	<0.5	<5	<10
TW-IRSA	13/10/10	Monza (MB)	2	5	8	14	1	<0.5	<0.5	<1	<0.5	n.d.	6
TW-IRSA	23/06/11	Monza (MB)	<1	2	2	6	2	1	<0.5	<1	<0.5	n.d.	6
TW-IRSA	28/06/11	Monza (MB)	1	3	3	9	3	2	0.5	0	<0.5	n.d.	14
TW-IRSA	26/07/11	Monza (MB)	3	4	3	12	<1	<0.5	<0.5	<1	1	n.d.	7
TW-IRSA	20/12/11	Monza (MB)	1	3	2	11	3	1	<0.5	1	1	<5	14
CANUR_GREZZA	12/01/12	Villasanta (MB) Pozzo Cavour non trattata -	<1	<1	<2.5	<5	<1	<0.5	<0.5	1.0	1.4	<5	<10
TWMI_SD	17/10/10	Milano (MI), San Donato	<1	<1	<2.5	<5	<1	<0.5	<0.5	<1	1.0	n.d.	<10
TWMI_VMF	19/12/11	Milano (MI), Via Monfalcone 42	2	5	<2.5	<5	<1	1.3	3	7	0.9	n.d.	<10
11LL13511	12/01/12	Milano (MI), via San Paolo, 13	14.5	6.9	3.4	<5	<1	<0.5	<0.5	1.0	1.6	<5	<10
TWMI-LIN	12/01/12	Linate Pozzo B= Pozzo B (De Montis) - Aeroporto Milano Linate	<1	<1	<2.5	<5	<1	<0.5	<0.5	<1	1.0	<5	<10
TWLO-VT	09/03/11	Lodi (LO), Via Tovaiera	1.8	8.2	1.3	13.0	0.5	<0.5	<0.5	<1	2.0	n.d.	121
TWLO-VT	28/04/11	Lodi (LO), Via Tovaiera	<1	2.2	0.4	3.9	0.1	0.3	<0.5	<1	<0.5	n.d.	117
TWLO-VT	25/07/11	Lodi (LO), Via Tovaiera	1.7	11	<2.5	12.2	<1	<0.5	<0.5	0.1	1.8	34	95
TW_AREZZO	03/05/11	Arezzo (AR)	<1	<1	<2.5	<5	<1	<0.5	<0.5	<1	<0.5	n.d.	<10
TW_RMNOR	03/05/11	Roma Nord (RM)	<1	<1	<2.5	<5	<1	<0.5	<0.5	<1	<0.5	n.d.	<10
TW_RMSUD	03/05/11	Roma Sud (RM)	<1	<1	<2.5	<5	<1	<0.5	<0.5	<1	<0.5	n.d.	<10
TW_BIELLA	23/06/11	Biella (BI)	2.6	<1	<2.5	<5	<1	<0.5	<0.5	<1	<0.5	n.d.	<10

ATTIVITA' 2 - Studi Ecotossicologici: effetti del perfluorooottansolfonato (PFOS) e dell'acido perfluorottanoico (PFOA) nel bivalve *Ruditapes philippinarum*
(Attività svolta dall'U.O. Università di Padova in collaborazione con CNR-IRSA)

Essendo quasi del tutto assenti in letteratura informazioni riguardanti la tossicità del perfluorooottansolfonato (PFOS) e dell'acido perfluorottanoico (PFOA) negli organismi marini, invertebrati in particolare, questo studio può essere considerato come un primo approccio alla definizione dei livelli di rischio legati all'esposizione in ambiente mediante l'individuazione e la quantificazione di effetti subletali. La specie *Ruditapes philippinarum* è stata scelta come organismo indicatore in quanto bentonico e filtratore, capace di bioaccumulare contaminanti presenti sia nella colonna d'acqua che nel sedimento, nonché per la sua valenza ecologica ed economica. L'allestimento di esposizioni di laboratorio in condizioni controllate vuol essere un primo passo nella valutazione delle relazioni esistenti tra esposizione per tempi diversi a differenti concentrazioni di PFAS e possibili alterazioni delle risposte biologiche misurate nella ghiandola digestiva, nell'emolinfa e nella branchia durante diversi momenti del ciclo riproduttivo dell'animale (in fase riproduttiva, valutando la risposta in base al sesso, e in fase di riposo sessuale). Sono stati valutati biomarker biochimici (attività dell'enzima acetilcolinesterasi, attività di enzimi antiossidanti e coinvolti nella biotrasformazione degli xenobiotici, prodotti della perossidazione lipidica e induzione di proteine Vg-like) e immunologici (conta degli emociti totali, attività lisozima-like e attività pinocitotica).

Materiali e Metodi

Esposizioni in laboratorio

Stabulazione di *Ruditapes philippinarum*

Esemplari di *R. philippinarum* (3.5–4.0 cm di lunghezza) sono stati raccolti in Laguna di Venezia, in aree di concessione per l'allevamento delle vongole. Le vongole sono state acclimatate in laboratorio per 7 giorni, mantenendole in acquari (75 l) contenenti uno strato (8–10 cm) di sabbia fine e acqua di mare (salinità: 33 ± 1 psu; temperatura: 17 ± 0.5 °C) costantemente aerata. L'alimentazione dei molluschi è stata garantita fornendo quotidianamente una sospensione di microalghe (*Isochrysis galbana*).

Esposizione dei molluschi

Le esposizioni sono state condotte in acquari di vetro (20 l) privi di sedimento e gli animali (25 per replica) sono stati alimentati quotidianamente con microalghe. Soluzioni concentrate di PFOS e PFOA sono state preparate sciogliendo il composto in acqua Milli-Q. L'acqua delle vasche di esposizione è stata rinnovata e ri-dosata totalmente ogni 48 h durante il periodo di esposizione (7 giorni).

Test acuti preliminari

Al fine di definire condizioni di esposizione sub-letali da utilizzare nei test successivi sono stati eseguiti test acuti preliminari per la determinazione del valore di LC50 a 96h e 168h e, come biomarker ad effetto generico, è stato valutato il tempo medio di sopravvivenza all'aria dei mitili posizionati in ambiente controllato a 14°C (sopravvivenza all'aria o Stress su Stress (SoS)). Nessun effetto significativo è stato

rilevato, per entrambi i composti testati, anche a concentrazioni prossime alla loro solubilità in acqua (0.5 g/l e 10 g/l per PFOS e PFOA rispettivamente).

Si è scelto quindi le concentrazioni di esposizione sulla base delle informazioni disponibili in letteratura sulla tossicità di questi composti in invertebrati (Ji et al., 2008; Li, 2009).

Gli animali sono stati esposti, separatamente a PFOS alla concentrazione di 0 mg/l, 0.625 mg/l, 1.25 mg/l, 2.5 mg/l, 5 mg/l, 7.5 mg/l e 10 mg/l e a PFOA alla concentrazione di 0 mg/L 10 mg/L, 50 mg/L e 100 mg/l.

Esposizioni di media e lunga durata

La tossicità dei composti è stata valutata mediante una serie di esposizioni sperimentali:

1. Nella prima serie, sono stati eseguiti 4 esperimenti per valutare i potenziali effetti estrogenici e la neurotossicità del contaminante. Due esperimenti sono stati condotti durante il periodo di riposo sessuale, due in periodo di pre-emissione dei gameti. Per entrambi i periodi, un'esposizione ha avuto una durata di 7 giorni, l'altra di 14 e sono stati esposti 25 animali per concentrazione.
2. Nella seconda serie, sono stati condotti alcuni esperimenti per valutare i potenziali effetti immunotossici ed eventuali condizioni di stress ossidativo nei molluschi. Anche in questo caso sono stati esposti 25 animali per concentrazione nel periodo di riposo sessuale per una durata di 7 giorni.

Per la determinazione del pattern di accumulo nei diversi tessuti sono stati esposti 25 animali per concentrazione nel periodo di riposo sessuale per una durata di 7 giorni

Prelievo dei tessuti

Al termine dell'esposizione, il prelievo dei tessuti è stato diverso secondo la tipologia di analisi da eseguire:

1. In seguito all'esposizione delle vongole per 7 e 14 giorni, per valutare gli effetti estrogenici è stata dapprima prelevata l'emolinfa dal muscolo adduttore anteriore mediante una siringa da insulina. Nella fase di riposo sessuale, quando gli animali non sono distinguibili in base al sesso, sono stati preparati 10 pool di emolinfa (ciascuno ottenuto da 2 diversi animali) e prelevate 20 ghiandole digestive per concentrazione.

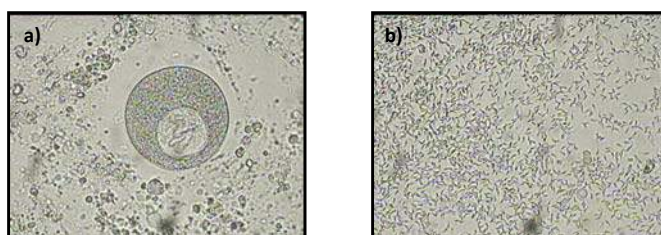


Figura 22. Ovocita (a) e spermatozoi (b) di esemplari di *R. philippinarum*.

In periodo riproduttivo, alla fine del trattamento è stato, invece, determinato il sesso degli animali mediante osservazione al microscopio ottico di piccole quantità di tessuto gonadico (figura 22). Poiché non è possibile distinguere il sesso degli animali su base morfologica, la numerosità di maschi e femmine è risultata variabile nelle diverse concentrazioni saggiate (tabella 49). Sia per i maschi che per le femmine, si è cercato di allestire almeno 4 pool di emolinfa (ciascuno da 2 animali) e sono state poi prelevate le ghiandole digestive, mantenendole separate in base al sesso.

Tabella 49. Numero minimo e massimo di maschi e femmine alle diverse concentrazioni sperimentali al termine delle esposizioni a PFOS in fase riproduttiva.

	Esposizione per 7 giorni		Esposizione per 14 giorni	
	Min.	Max.	Min.	Max.
maschi	6	12	10	12
femmine	8	14	8	10

Per valutare gli effetti neurotossici del contaminante, sono state prelevate, indipendentemente dal periodo di maturazione gonadica e dal sesso, 15 branchie per concentrazione. Tutti i tessuti sono stati congelati in azoto liquido e conservati in freezer a -80°C fino al momento delle analisi.

2. Per la misura degli immunomarkers sono stati allestiti per ogni concentrazione 5 pool (ciascuno da 5 animali diversi) di emolinfa, prelevata come sopra indicato. Ogni pool è stato suddiviso in tre aliquote, due sono state utilizzate subito dopo il prelievo per il conteggio del numero di emociti (THC) e per la valutazione della loro attività pinocitotica. Per valutare l'attività lisozima-like la terza aliquota di emolinfa è stata congelata in azoto liquido e conservata a -80°C, mentre la quarta aliquota è stata utilizzata per il saggio di proliferazione cellulare.

Anche il prelievo delle branchie e delle ghiandole digestive è stato eseguito sui suddetti 5 pool di 5 animali ciascuno: gli stessi pool e gli stessi animali sono stati quindi utilizzati per il prelievo dei tre diversi tipi di tessuto (emolinfa, branchia e ghiandola digestiva). Successivamente ogni pool, sia di branchie che di ghiandole, è stato opportunamente suddiviso in 5 aliquote. I tessuti sono stati prontamente congelati in azoto liquido e mantenuti a -80°C fino al momento delle analisi.

3. Per la determinazione dell'accumulo nei tessuti sono stati allestiti per ogni concentrazione 3 pool di 5 animali ciascuno per il prelievo di tre diversi tipi di tessuto (branchia, ghiandola digestiva e resto dei tessuti molli). In seguito ogni pool è stato sottoposto a estrazione con acetonitrile. Gli estratti sono stati purificati dai lipidi mediante congelamento a -20 °C e il surnatante è stato purificato con carbone grafitizzato (ENVI.CARB) prima dell'analisi LC-MS.

Biomarker biochimici

Saggio per le proteine vitellogenina-like

La presenza di proteine Vg-like è stata valutata, sia nell'emolinfa che nella ghiandola digestiva, mediante il metodo indiretto ALP (alkali labile phosphate) proposto da Blaise et al. (1999). Il metodo si basa sull'estrazione in etere di proteine Vg-like (glico-lipo-fosfo-proteine) e successivo rilascio dei fosfati ad esse legate mediante idrolisi con NaOH. La concentrazione di fosfati è stata quindi determinata a 660 nm mediante il saggio colorimetrico del fosfomolibdeno (Stanton, 1968). I risultati sono stati espressi come µg ALP/mg proteine. La concentrazione proteica totale dell'emolinfa e dell'omogenato di ghiandola è stata misurata secondo Bradford (1976).

Misura dell'attività dell'AChE

Ogni branchia è stata omogeneizzata in ghiaccio in 1ml di tampone di omogeneizzazione (Tris 0.1 M pH 7.2, NaCl 0.15 M, saccarosio 0.5 M, EDTA 1 mM, 40 mg /ml di aprotinina, DTT 1 mM) mediante un omogeneizzatore Ultra-Turrax T8. I campioni sono stati quindi sonicati e centrifugati a 12.000 g per 30 min a 4°C. Il supernatante è stato recuperato per la misura dell'attività enzimatica mediante il metodo di Ellman et al. (1961), ossia misurando la reazione colorimetrica tra l'acetilcolina (ATC) e il ditiobisnitrobenzoato (DTNB). La lettura dell'assorbanza è stata effettuata allo spettrofotometro a 415 nm e i risultati sono stati

espressi come nmol/min/mg proteine. La concentrazione proteica totale nel supernatante è stata quantificata col metodo di Bradford (1976).

Biomarker cellulari

Conta degli emociti totali (THC, Total Haemocyte Count)

I valori di THC, del volume e del diametro degli emociti sono stati determinati per mezzo di un Coulter Counter (modello Z2). Un'aliquota (100 µl) di emolinfa, è stata aggiunta a 100 µl di anticoagulante (0,38% sodio citrato in acqua di mare) e poi a 19,9 ml di acqua di mare filtrata a 0,45 µm (FSW). Il valore di THC è stato espresso come numero di emociti ($\times 10^6$)/ml emolinfa, mentre il diametro è stato espresso in µm e il volume in fentolitri (fl).

Saggio di pinocitosi: *Neutral Red (NR) Uptake*

L'attività pinocitotica è stata misurata secondo il metodo di Cajaraville et al. (1996), che si basa sulla capacità degli emociti di assumere il colorante vitale Rosso Neutro (in soluzione salina, 100 µl di soluzione madre NR in 100 ml di FSW). Dopo incubazione delle cellule in NR, la lettura allo spettrofotometro è stata effettuata a 550nm. I risultati sono stati espressi come densità ottica (OD)/ml di emolinfa.

Saggio di citotossicità (LDH)

Per questo saggio è stato usato un opportuno kit (*Citotoxicity Detection kit LDH*, Roche) che permette la determinazione della lattato deidrogenasi (LDH), un enzima rilasciato dalle cellule con danni alla membrana cellulare. Questo enzima citoplasmatico presenta un'ampia distribuzione nei tessuti, dove catalizza la conversione del lattato a piruvato. La tecnica che viene utilizzata si basa su un saggio colorimetrico. All'emolinfa (500 µl) sono stati aggiunti 500 µl della miscela di reazione (precedentemente preparata in base alle istruzioni fornite dal kit); il tutto è stato incubato per 30 minuti al buio a temperatura ambiente. I risultati sono stati espressi come DO/ml emolinfa (assorbanza: 490 nm).

Saggio di proliferazione cellulare (XTT)

Per valutare la proliferazione cellulare è stato usato un apposito kit: *Cell proliferation, Kit II* (Roche). Si tratta di un saggio colorimetrico in cui il sale di tetrazolio (XTT) è convertito a formazano solo dalle cellule vitali. A differenza del saggio che utilizza l'MTT e che ha come risultato la formazione di formazano poco solubile, il saggio con XTT ha come prodotto formazano più idrosolubile di colore arancio. Inoltre questo saggio è un'eccellente alternativa ai metodi che utilizzano isotopi radioattivi, ha una sensibilità molto alta nell'individuare anche poche cellule vitali, offre risultati in tempi relativamente brevi e i valori di assorbanza rilevati sono strettamente correlati al numero di cellule. Dopo il prelievo, a 400 µl di emolinfa sono stati aggiunti 200 µl della miscela di reazione composta da 5 ml di XTT labeling reagent e 100 µl di electron-coupling reagent, entrambi forniti dal kit. Il bianco conteneva 400 µl di acqua distillata ultrapura e 200 µl della miscela di reazione. I campioni sono stati incubati al buio per 5 ore a temperatura ambiente e sono stati periodicamente mescolati. L'assorbanza è stata quindi letta allo spettrofotometro a 450 nm. I risultati sono stati espressi come DO/ml di emolinfa.

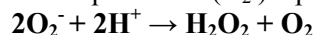
Attività lisozima-like

L'attività del lisozima è stata valutata nell'emolinfa, tramite un saggio spettrofotometrico proposto da Fisher et al. (1996). L'emolinfa è stata messa in contatto con una sospensione di *Micrococcus lysodeikticus* (Sigma)

allo 0.15% in tampone fosfato 66 mM, pH 5.8. Il decremento in assorbanza ($\Delta A/\text{min}$) è stato quindi letto allo spettrofotometro a 450 nm per 2 minuti a temperatura ambiente. L'attività è stata espressa come μg lisozima/mg proteine. Il contenuto proteico totale dei campioni di emolinfa è stato determinato secondo Bradford (1976).

Attività della superossido dismutasi (SOD)

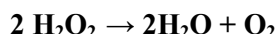
La SOD catalizza la dismutazione dell'anione superossido (O_2^-) a perossido d'idrogeno (H_2O_2) e ossigeno:



L'attività della SOD è stata misurata sia nelle branchie, sia nella ghiandola digestiva mediante un metodo indiretto che si basa sulla capacità della SOD di inibire la riduzione del citocromo c, causata dalla presenza dell'anione superossido (O_2^-), la cui formazione è a sua volta garantita dal complesso ipoxantina-xantina ossidasi (McCord e Fridovich, 1969). L'assorbanza è stata letta a 550 nm per 30 secondi. I risultati sono stati espressi come U SOD/mg di proteine.

Attività della catalasi (CAT)

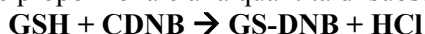
La CAT catalizza la conversione del perossido di idrogeno (H_2O_2) ad acqua e ossigeno secondo la seguente reazione:



L'attività della CAT è stata misurata nel supernatante di ghiandola digestiva e branchie mediante il saggio spettrofotometrico proposto da Aebi (1984), basato sulla valutazione del grado di decomposizione del perossido di idrogeno. La lettura dell'assorbanza è stata effettuata in cuvette di quarzo a 240 nm per 30 secondi. I risultati sono stati espressi come U CAT/mg di proteine.

Attività della glutation-S-transferasi (GST)

Il GST catalizza una reazione di coniugazione tra il glutatione ridotto (GSH) e 1-cloro-2,4-dinitro-benzene (CDNB), fornito come substrato. Il prodotto della reazione è 1-glutatione-2,4-dinitrobenzene (GS-DNB). La velocità della reazione è proporzionale alla quantità di substrato utilizzata:



L'attività del GST è stata misurata, usando il saggio spettrofotometrico proposto da Habig et al. (1974), su campioni di branchia e ghiandola digestiva, omogeneizzati in 1 ml di tampone di omogeneizzazione (TRIS-HCl 50 mM, KCl 0.15 M, saccarosio 0.5 M, inibitori di proteasi, pH 7.4). La lettura dell'assorbanza è stata effettuata in cuvette di quarzo ad una lunghezza d'onda di 340 nm per 30 secondi. I risultati sono stati espressi in nmol/min/mg prot. Il contenuto proteico totale dei campioni è stato determinato secondo Bradford (1976).

Perossidazione lipidica (TBARS)

La perossidazione dei lipidi di membrana porta alla formazione di TBARS (sostanze reattive all'acido tio-barbiturico). Sono prodotti della degradazione degli acidi grassi, alcheni, alcani, chetoni e aldeidi, come la malondialdeide, cui si fa riferimento per la quantificazione dei TBARS. Il tasso di produzione di TBARS può essere considerato, dunque, un biomarker non specifico di effetto tossico. Per la misura della produzione di TBARS è stato usato, sia su branchia che su ghiandola digestiva, il metodo proposto da Halliwell e Gutteridge (1985). L'assorbanza è stata letta a 530 nm e i risultati sono stati espressi in nmol MDA/mg prot. Il contenuto proteico totale dei campioni è stato determinato secondo Bradford (1976).

Analisi statistica

I risultati sono stati sottoposti a verifica della "distribuzione normale" (Shapiro-Wilk's test) e della "omogeneità delle varianze" (Bartlett's test). I risultati sono stati analizzati mediante test non parametrico di Kruskal-Wallis, seguito da confronti a coppie mediante il Test U di Mann-Whitney. L'analisi statistica è

stata realizzata con il software STATISTICA 10 (StatSoft, Tulsa, OK, USA). I risultati sono stati espressi come media $\pm$ errore standard.

Per quanto riguarda gli immunomarker e i biomarker di stress ossidativo è stata condotta un'analisi canonica delle coordinate principali (CAP) (Anderson e Willis, 2003). In particolare, è stata scelta l'opzione di correlazione canonica, che permette di verificare l'ipotesi che esista una relazione tra i dati ed una o più variabili quantitative (Anderson, 2002). La correlazione canonica è stata utilizzata per visualizzare la potenziale relazione multivariata tra i valori dei biomarker e la concentrazione di PFOS. Dopo standardizzazione dei dati è stata ricavata una matrice di distanza euclidea su cui sono state calcolate le correlazioni canoniche, usando 9999 permutazioni casuali "unrestricted" dei dati originali. Sullo stessa matrice di distanza euclidea è stata condotta una Cluster Analysis tra i biomarker che, utilizzando il legame medio, ha prodotto un dendrogramma. Per questa elaborazione è stato usato il programma PRIMER 6.

Risultati

Biomarker biochimici

Effetti neurotossici e di distruzione endocrina dopo esposizione per 7 giorni in periodo non riproduttivo

Dopo esposizione per 7 giorni a PFOS, l'attività dell'AChE aumenta all'aumentare della concentrazione del contaminante, ma si riduce alla concentrazione più alta. Differenze significative sono state registrate tra gli animali di controllo e quelli esposti a 5 mg/l ($p < 0.05$) e 7.5 mg/l ($p < 0.05$) (figura 23).

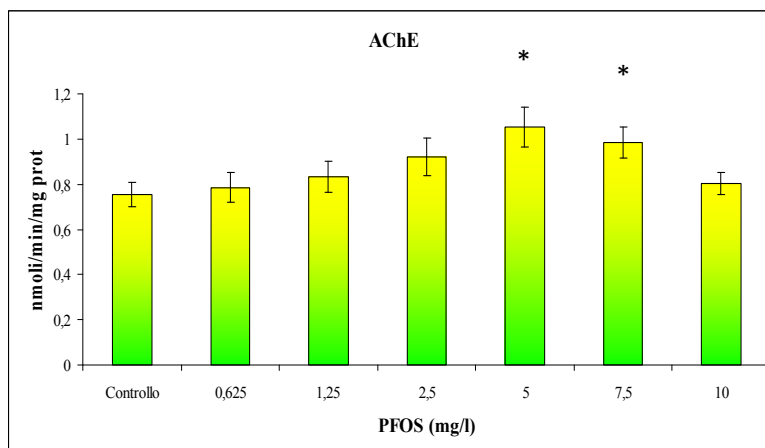


Figura 23. Attività dell'AChE in *R. philippinarum* dopo esposizione per 7 giorni a PFOS in fase non riproduttiva. I valori sono espressi come media $\pm$ e.s.; * $p < 0.05$.

I livelli di proteine Vg-like nella ghiandola digestiva (espressi come ALP) sono risultati pressoché simili tra gli animali di controllo e quelli esposti alle diverse concentrazioni di PFOS (figura 24A). Anche i livelli di proteine Vg-like misurati nell'emolinfa (figura 24B) non sono risultati significativamente diversi in controlli e trattati.

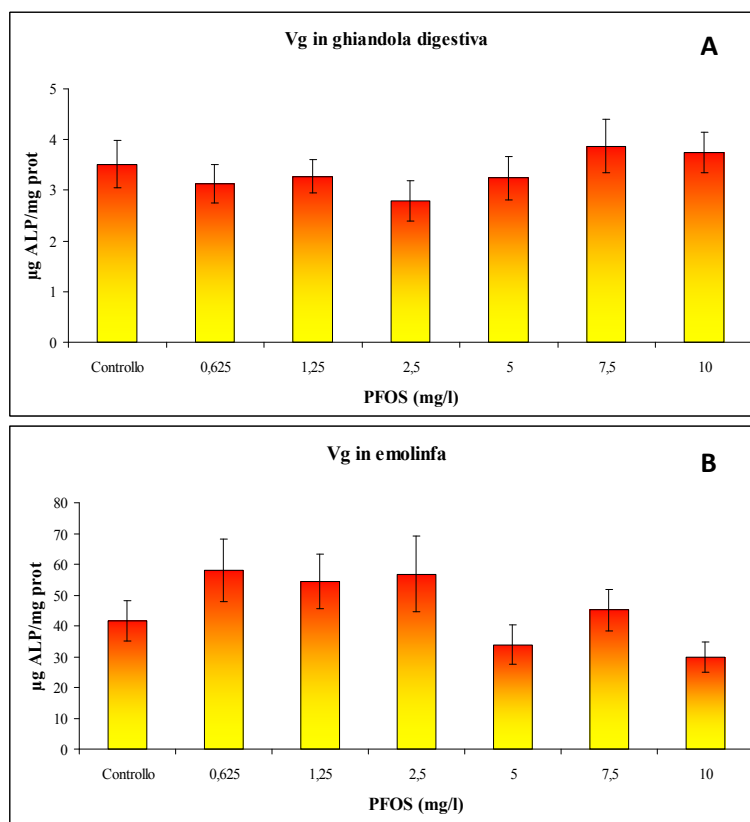


Figura 24. Livelli di proteine Vg-like in ghiandola digestiva (A) e nell'emolinfa (B) di *R. philippinarum* dopo esposizione per 7 giorni a PFOS in fase non riproduttiva. I valori sono espressi come media $\pm$ e.s.

Effetti neurotossici e di distruzione endocrina dopo esposizione per 14 giorni in periodo non riproduttivo

Differenze significative nell'attività dell'AChE sono state riscontrate tra gli animali esposti a 5 mg/l di PFOS e gli animali del controllo e quelli esposti a 1.25 mg/l di PFOS ($p < 0.05$) (figura 25).

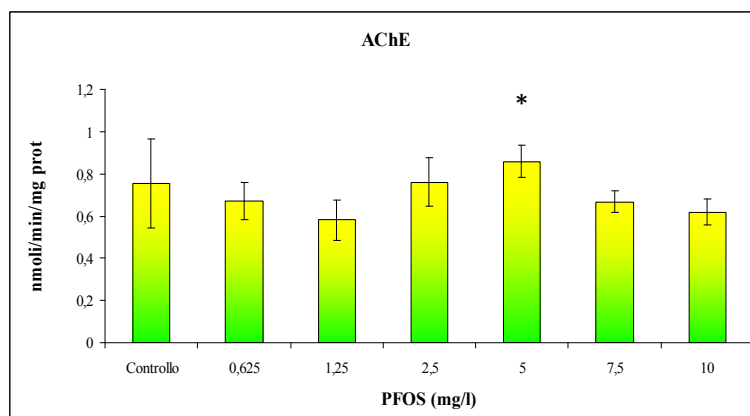


Figura 25. Attività dell'AChE in *R. philippinarum* dopo esposizione per 14 giorni a PFOS in fase non riproduttiva. I valori sono espressi come media $\pm$ e.s.; * $p < 0.05$.

I livelli di proteine Vg-like nella ghiandola digestiva non sono risultati significativamente diversi (figura 26A) tra le condizioni sperimentali. Viceversa, nell'emolinfa i livelli di Vg mostrano un trend a diminuire dal controllo fino alla concentrazione 5 mg/l, mentre alle concentrazioni più alte testate si nota un piccolo aumento dei livelli, comunque minori rispetto al controllo. L'analisi statistica ha evidenziato differenze altamente significative tra il controllo e la concentrazione 2.5 ($p<0.01$) e 5 mg/l ($p<0.01$) (figura 26B).

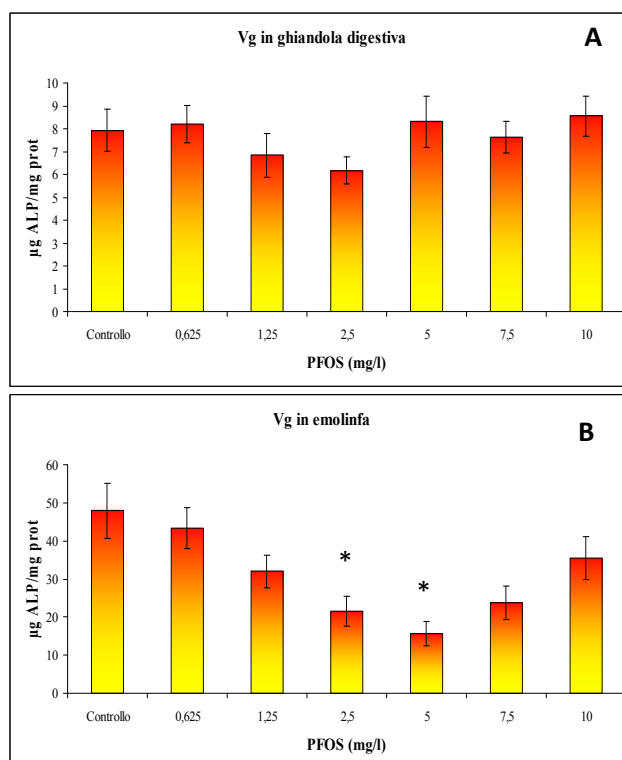


Figure 26. Livelli di proteine Vg-like nella ghiandola digestiva (A) e nell'emolinfa (B) di *R. philippinarum* dopo esposizione per 14 giorni a PFOS in fase non riproduttiva.

Effetti neurotossici e di distruzione endocrina dopo esposizione per 7 giorni in periodo riproduttivo

L'attività dell'AChE non presenta alcuna variazione significativa tra le condizioni sperimentali (figura 27).

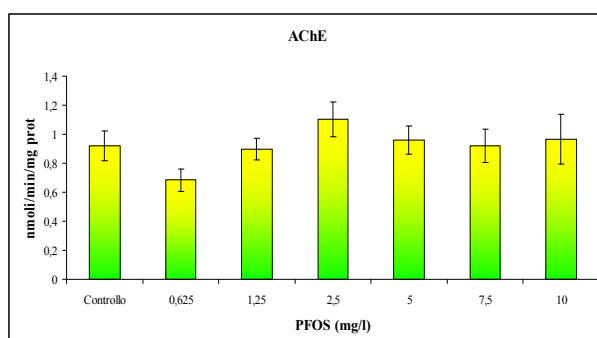


Figura 27. Attività dell'AChE in *R. philippinarum* dopo esposizione per 7 giorni a PFOS in fase riproduttiva.

Nell'emolinfa non è stata evidenziata alcuna differenza significativa nei livelli di proteine Vg-like tra le varie concentrazioni (figura 28A, B); tuttavia è stato osservato un pattern di variazione opposto tra maschi e femmine.

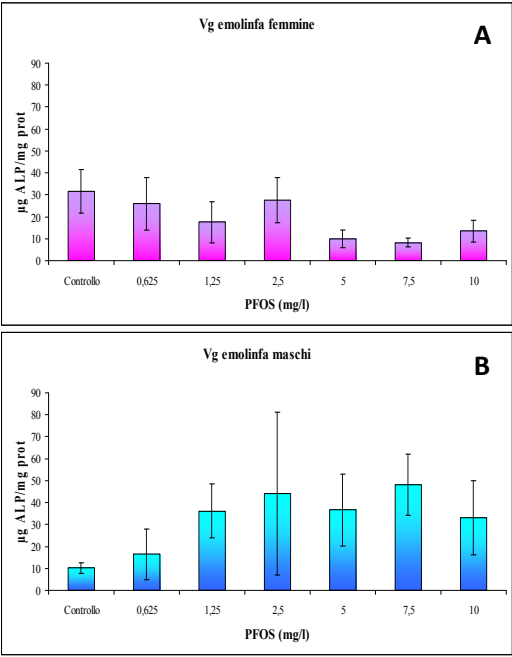


Figura 28. Livelli di proteine Vg-like nell'emolinfa di femmine (A) e maschi (B) di *R. philippinarum* dopo esposizione per 7 giorni a PFOS in fase riproduttiva. I valori sono espressi come media $\pm$ e.s.

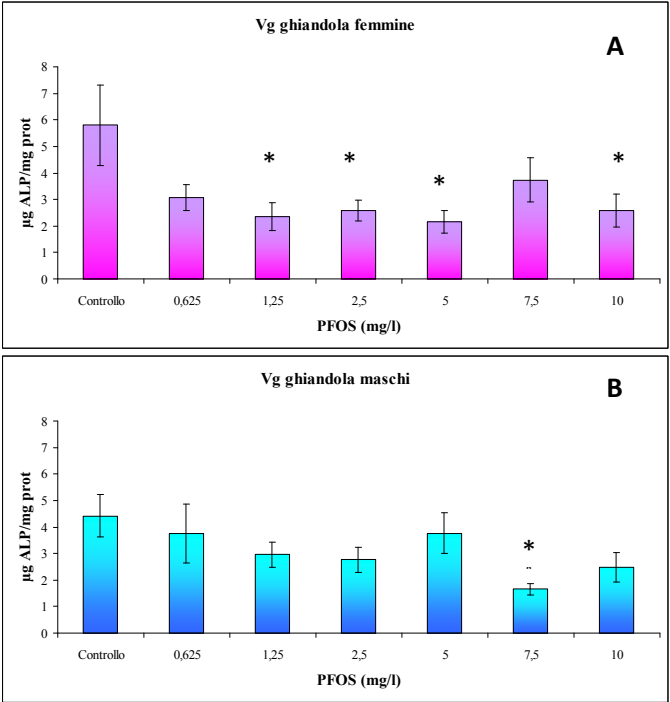


Figura 29. Livelli di proteine Vg-like in ghiandola digestiva di femmine (A) e maschi (B) di *R. philippinarum* dopo esposizione per 7 giorni a PFOS in fase riproduttiva.

I livelli delle proteine Vg-like nella ghiandola digestiva (figura 29A, B) mostrano una diminuzione significativa rispetto ai controlli a 1.25, 2.5, 5 e 10 mg/l ($p < 0.05$) nelle femmine (figura 29A) e a 7.5 mg/l nei maschi (fig. 29B).

Effetti neurotossici e di distruzione endocrina dopo esposizione per 14 giorni in periodo riproduttivo

L'analisi statistica non ha evidenziato alcuna differenza significativa nell'attività dell'AChE tra il controllo e gli animali trattati (figura 30).

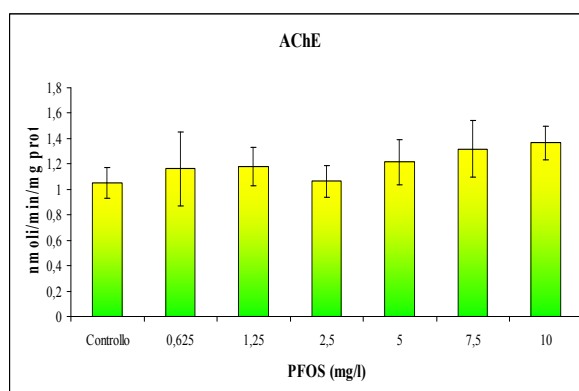


Figura 30. Attività dell'AChE in *R. philippinarum* dopo esposizione per 14 giorni a PFOS in fase riproduttiva.

I livelli di Vg nell'emolinfa delle femmine (figura 31A) sono risultati significativamente ($p < 0.05$) più bassi negli animali esposti a 2.5 mg/l, rispetto al controllo. Nei maschi (figura 31B) sono risultati significativamente più alti i livelli di Vg degli animali esposti a 5 mg/l ($p < 0.01$) e a 10 mg/l ($p < 0.05$) rispetto a quelli di controllo.

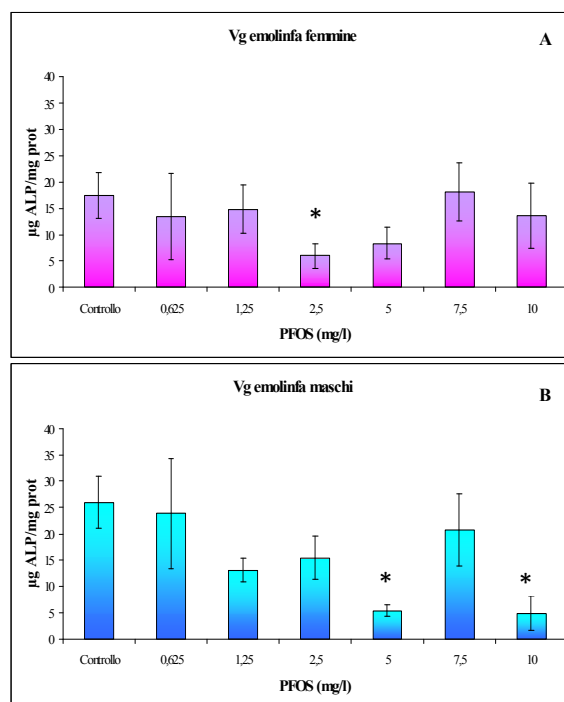


Figura 31. Livelli di proteine Vg-like nell'emolinfa di femmine (A) e maschi (B) di *R. philippinarum* dopo esposizione per 14 giorni a PFOS in fase riproduttiva.

I livelli di Vg nella ghiandola digestiva delle femmine (figura 32A) mostrano a tutte le concentrazioni di PFOS saggiati valori inferiori rispetto al controllo, con differenze significative tra gli animali del controllo e quelli esposti a 1.25 e 10 mg/l ($p < 0.05$). I livelli di Vg registrati nella ghiandola di maschi (figura 32B), invece, presentano un trend opposto, con valori più bassi nel controllo e più alti nei trattati, anche se le differenze non sono risultate statisticamente significative.

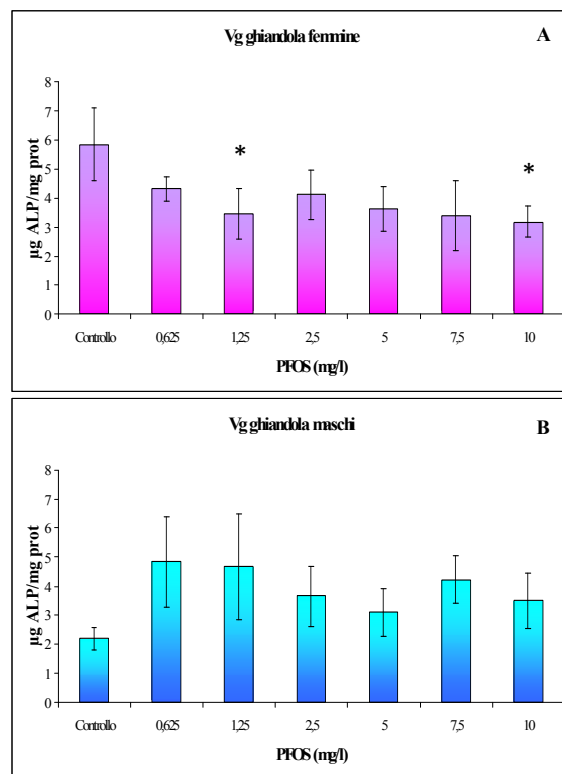


Figura 32. Livelli di proteine Vg-like in ghiandola digestiva di femmine (A) e maschi (B) di *R. philippinarum* dopo esposizione per 14 giorni a PFOS in fase riproduttiva. I valori sono espressi come media $\pm$ e.s.; * $p < 0.05$.

Biomarker cellulari

Effetti immunotossici e stress ossidativo dopo esposizione a PFOA per 7 giorni in periodo non riproduttivo

Un aumento statisticamente significativo ($p < 0.05$) dei valori di THC è stato registrato nelle vongole esposte a 100 mg/l rispetto al controllo (figura. 33).

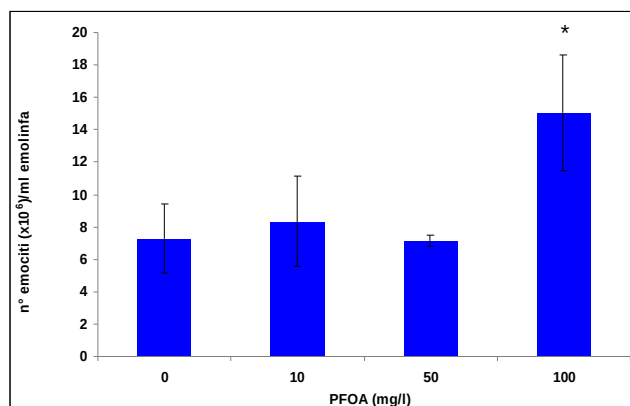


Figura 33. Valori di THC, espressi come n° emociti ($\times 10^6$)/ml di emolinfa, in *R. philippinarum* dopo esposizione a PFOA. I valori sono espressi come media $\pm$ e. s.; n=5; *p<0.05

Il diametro medio degli emociti non ha evidenziato nessuna differenza statisticamente significativa tra il controllo e i trattati (figura 34).

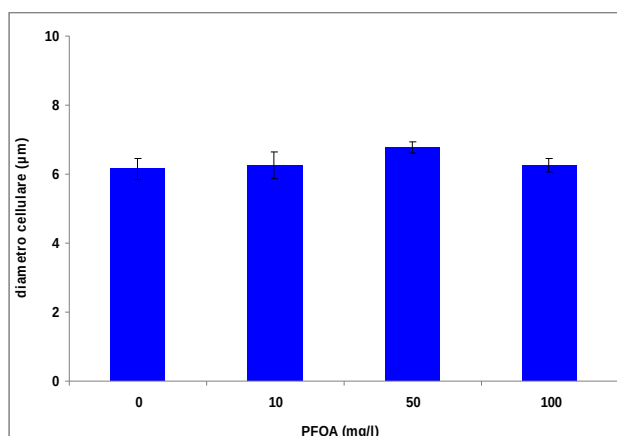


Figura 34. Diametro medio degli emociti in *R. philippinarum* dopo esposizione a PFOA.

Analogamente, il volume medio degli emociti non ha evidenziato nessuna differenza statisticamente significativa tra i controlli e i trattati (figura 35).

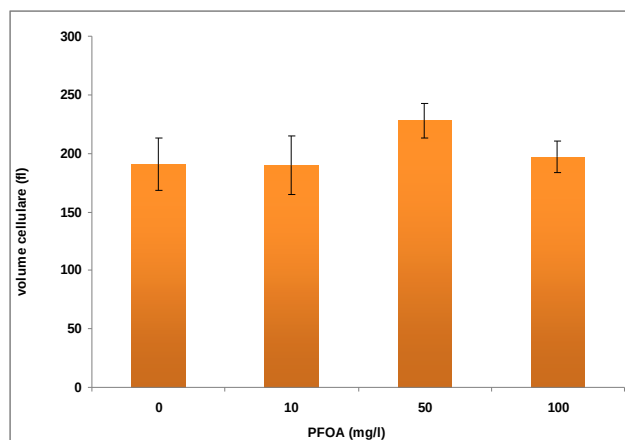


Figura 35. Volume medio degli emociti in *R. philippinarum* dopo esposizione a PFOA.

Il saggio di pinocitosi non ha evidenziato variazioni significative tra gli animali di controllo e quelli esposti a PFOA (figura 36).

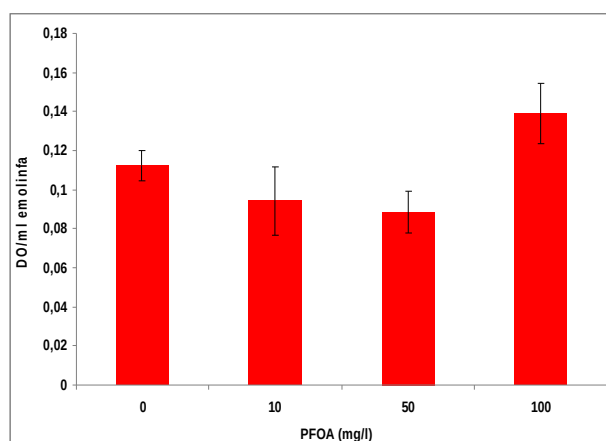


Figura 36. Attività pinocitotica, espressa come densità ottica (DO)/ml di emolinfa, in *R. philippinarum* dopo esposizione a PFOA.

Nel test di citotossicità, è stato osservato un significativo incremento dell'attività dell'LDH nell'emolinfa degli animali esposti a 100 mg/l ($p < 0.01$) rispetto alle vongole di controllo in acqua di mare (figura 37).

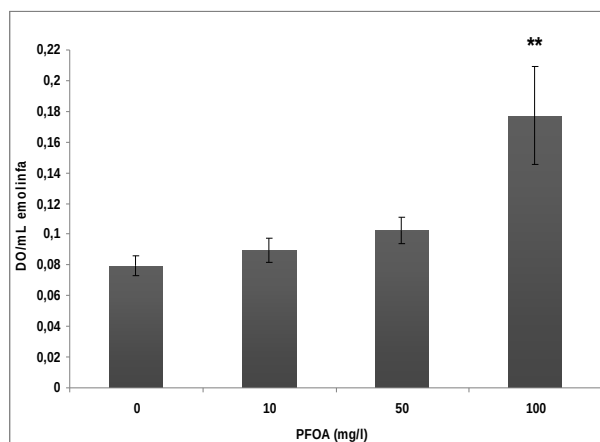


Figura 37. Livelli di LDH, espressa come DO/ml emolinfa, in *R. philippinarum* dopo esposizione a PFOA.

L'esposizione a PFOA ha causato un significativo incremento della proliferazione cellulare ($p < 0.05$) alla concentrazione più alta saggiata (100 mg/l), rispetto a quella del controllo (figura 38).

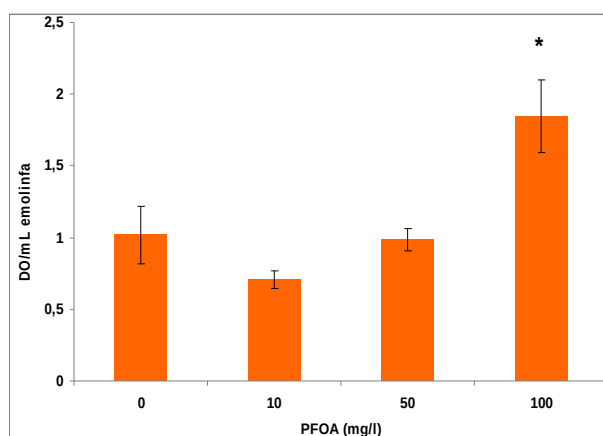


Figura 38. Proliferazione cellulare, espressa come densità ottica (DO)/ml di emolinfa, in *R. philippinarum* dopo esposizione a PFOA.

Effetti immunotossici e stress ossidativo dopo esposizione a PFOS per 7 giorni in periodo non riproduttivo

I valori di THC hanno evidenziato un trend di variazione crescente, con valori più bassi negli animali di controllo e in quelli esposti a 1.25 mg/l. Differenze significative sono state riscontrate alle concentrazioni di 0.625, 7.5 e 10 mg/l rispetto al controllo ($p < 0.05$) (figura 39).

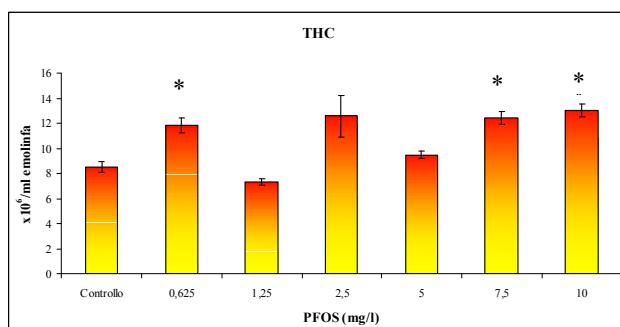


Figura 39. THC (n° di emociti x 10⁶/ml emolinfa) in *R. philippinarum* dopo esposizione per 7 giorni a PFOS.

L'attività pinocitotica degli emociti delle vongole di controllo è risultata significativamente più alta ($p < 0.01$) rispetto a quella degli animali esposti a di 1.25, 2.5, 5, 7.5 e 10 mg/l (figura 15A). L'attività del lisozima è risultata significativamente ($p < 0.05$) più alta negli animali esposti a 2.5 mg/l e 7.5 mg/l, rispetto al controllo (figura 40B).

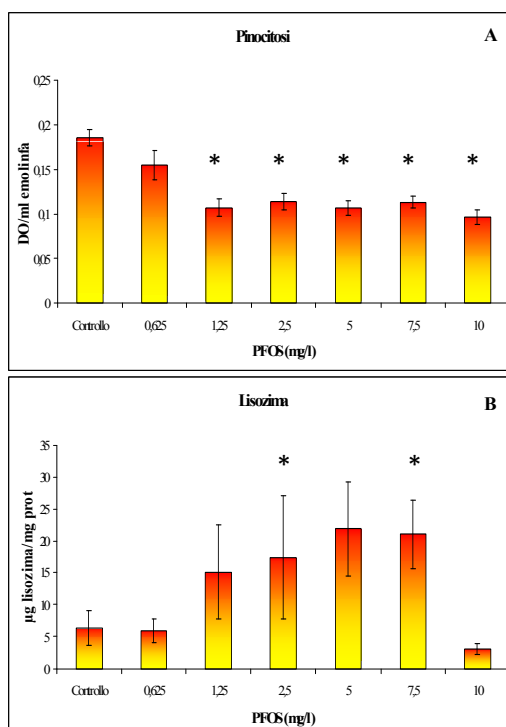


Figura 40. Pinocitosi (A) e attività del lisozima (B) in *R. philippinarum* dopo esposizione per 7 giorni a PFOS.

L'attività della SOD della branchia è risultata significativamente ($p < 0.05$) più bassa a 1.25, 5 e 10 mg/l, rispetto al controllo (figura 41A), mentre nella ghiandola digestiva, è risulta più alta nelle vongole esposte a 0.625 mg/l ($p < 0.01$) (figura 41B). L'attività della CAT non ha evidenziato significative variazioni nei due tessuti (figura 42A e B).

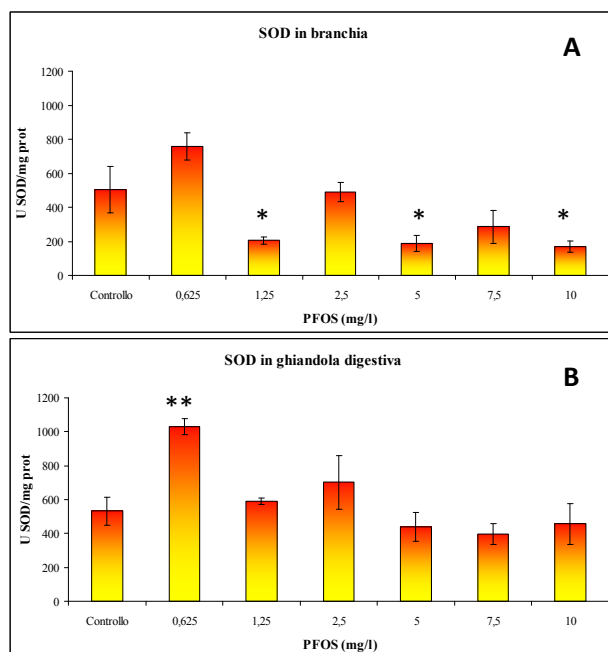


Figura 41. Attività della SOD in branchia (A) e ghiandola digestiva (B) di *R. philippinarum* dopo esposizione per 7 gg a PFOS.

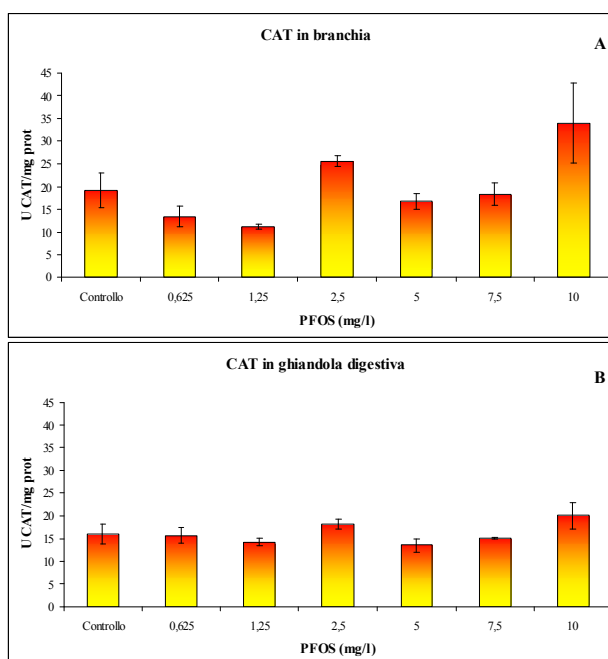


Figura 42. Attività della CAT nella branchia (A) e nella ghiandola digestiva (B) di *R. philippinarum* dopo esposizione per 7 giorni a PFOS.

Nella branchia, l'attività della GST è risultata significativamente più alta negli animali esposti a 1,25 mg/l ($p < 0.01$) e a 2,5, 5 e 10 mg/l ($p < 0.05$), rispetto al controllo (figura 43A). Nella ghiandola digestiva, invece, solo gli animali esposti alla concentrazione di 7,5 mg/l avevano un'attività significativamente più bassa ($p < 0.05$) rispetto al controllo (figura 43B).

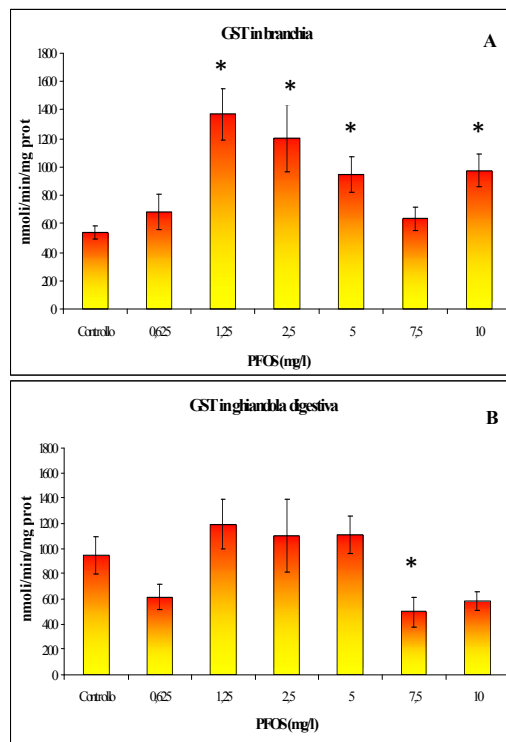


Figura 43. Attività della glutation-S-transferasi, GST, nella branchia (A) e nella ghiandola digestiva (B) di *R. philippinarum* dopo esposizione per 7 gg a PFOS in fase non riproduttiva. .

I livelli di TBARS della branchia, sono risultati significativamente più bassi negli animali esposti alle concentrazioni di 2.5, 5, 7.5 e 10 mg/l ($p < 0.05$), rispetto al controllo (figura 44A). Nella ghiandola, è stata evidenziata una differenza altamente significativa tra il controllo e gli animali esposti alle concentrazioni di 0.625 mg/l ($p < 0.01$) e 2.5 mg/l ($p < 0.05$) (figura 44B).

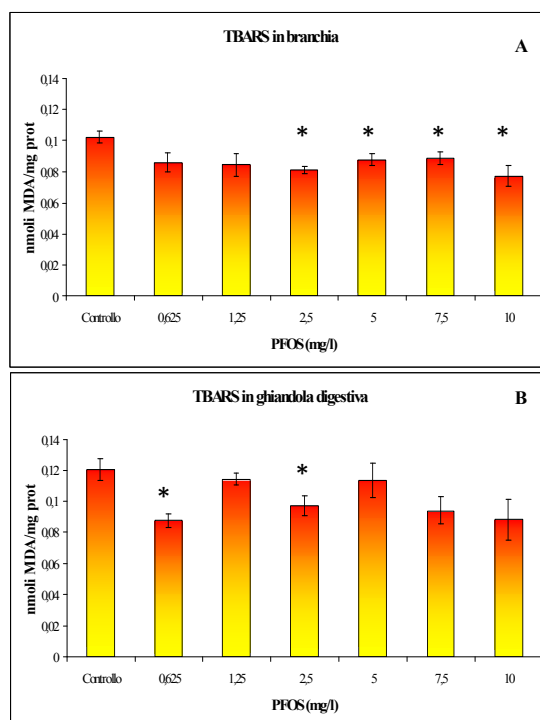


Figura 44. Sostanze reattive all'acido tiobarbiturico, TBARS, misurate come nmoli MDA/ mg prot in branchia (A) e ghiandola digestiva (B) di *R. philippinarum* dopo esposizione per 7 gg a PFOS in fase non riproduttiva.

Analisi di correlazione canonica (CAP) e dendrogramma prodotto dalla Cluster Analysis

L'analisi di correlazione canonica risulta significativa ($p = 0.001$) con un δ^2 pari a 0,714. La sua rappresentazione grafica (figura 45) evidenzia la correlazione esistente tra le risposte dei biomarker e la concentrazione di PFOS. Nonostante le repliche delle singole concentrazioni presentino un diverso grado di dispersione, i campioni alle diverse concentrazioni tendono a distribuirsi secondo un gradiente di valori decrescenti dell'asse di correlazione canonica, che va dal controllo, pari a 0, con valori positivi, alla concentrazione più alta (10 mg/l) con valori tutti negativi. Il dendrogramma prodotto dalla Cluster Analysis (figura 46) separa i primi due gruppi di biomarker (CAT in branchia e ghiandola digestiva e THC da un lato, e tutti gli altri biomarker dall'altro) ad una distanza euclidea di 8.76. Successivamente, ad una distanza di 8.5, si separano all'interno del secondo gruppo due ulteriori sottogruppi. Complessivamente le distanze che separano tra di loro i diversi biomarker sono molto simili, andando da un massimo di 8.76 ad un minimo di 5.5.

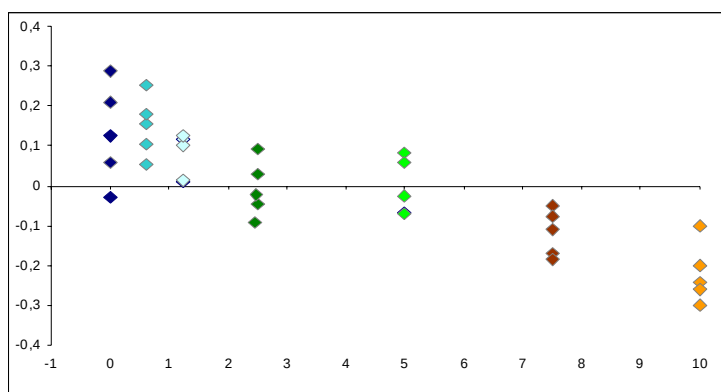


Figura 45. CAP, analisi canonica delle coordinate principali.

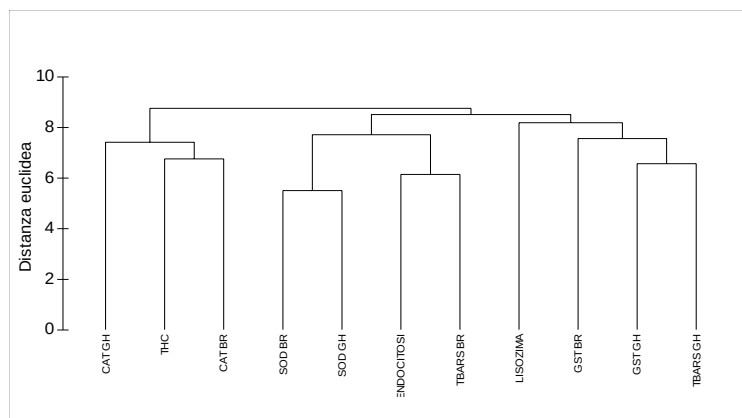


Figura 46. Dendrogramma risultante dalla Cluster Analysis. Scala in distanza euclidea.

Bioaccumulo

Lo studio dei pattern di bioaccumulo nei tessuti di *Ruditapes philippinarum* è stato condotto solo per il PFOA in quanto i risultati preliminari dell'attività di monitoraggio del fiume Po e del suo delta hanno escluso il rischio di contaminazione da PFOS di organismi acquatici.

Esemplari di bivalvi sono stati esposti per 7 giorni a 3 concentrazioni (10, 50 e 100 mg/L) di PFOA. Al termine dell'esposizione gli organismi sono stati sezionati e i diversi tessuti sottoposti a estrazione e analisi LC-MS secondo quanto riportato nella parte sperimentale.

Un batch di controllo è stato esposto ad acqua di mare pura e sottoposto ad analisi secondo lo stesso protocollo.

Nella figura 47 sono rappresentate le concentrazioni misurate nei diversi tessuti per ognuna delle concentrazioni testate.

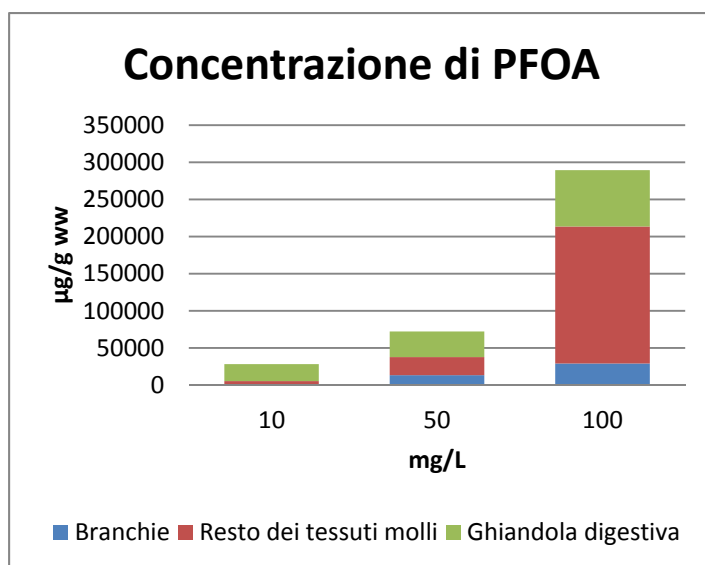


Figura 47. Concentrazioni di PFOA nei tessuti di *R. philippinarum* esposta per 7 giorni ad acqua fortificata.

La concentrazione di PFOA aumenta significativamente all'aumentare della concentrazione di esposizione in tutti i tessuti analizzati, ma l'aumento non è proporzionale alla concentrazione di esposizione. Se, infatti, è calcolato il profilo di distribuzione del PFOA nei diversi tessuti (figura 48) si può vedere che, alla concentrazione di esposizione più bassa (10 mg/L), il PFOA è all'incirca equamente distribuito tra la ghiandola digestiva e il resto del corpo. Alle due concentrazioni più alte (50 e 100 mg/L), invece, la maggior parte del PFOA (77-92%) è accumulato nel resto dei tessuti molli, composto principalmente dal mantello del mollusco, mentre la % accumulata nella ghiandola digestiva scende al 5%.

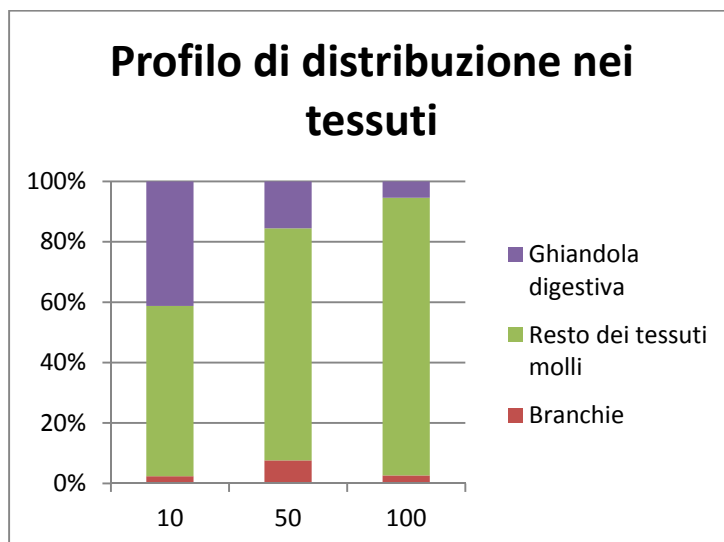


Figura 48. Distribuzione di PFOA nei tessuti di *R. philippinarum* esposti alle diverse concentrazioni della sostanza

Discussione

Valutazione dell'effetto di esposizioni a PFOS di esemplari di bivalvi

Il perfluorooottansolfonato (PFOS) è un composto fluorurato che fa parte della famiglia dei tensioattivi fluorurati, composti chimici di sintesi con ampio spettro di applicazioni. Presenta particolari caratteristiche chimico-fisiche quali: bassa tensione di vapore, bassa tensione superficiale, elevata resistenza termica, resistenza agli acidi e alle basi, resistenza alle sostanze ossidanti e riducenti (Kissa, 2001). Data la scarsità di studi riguardanti gli effetti del PFOS su organismi acquatici e in particolare sugli invertebrati marini, si è voluta indagare la tossicità del composto nel bivalve *Ruditapes philippinarum*.

La misura dell'AChE è largamente usata come biomarker di esposizione a composti neurotossici presenti nell'ambiente acquatico (Carajaville et al., 2000). L'AChE gioca un ruolo molto importante per la funzionalità del sistema neuro-muscolare, prevenendo continue contrazioni muscolari. L'inibizione dell'AChE può causare serie disfunzioni negli organismi, ad esempio un cambiamento del comportamento, paralisi e morte (Fulton e Key, 2000). Diversi studi hanno evidenziato l'effetto neurotossico di composti organofosforici (OP) e carbammati in molluschi, come in *Dreissena polymorpha* (Binelli et al., 2005), *Mytilus edulis*. Galloway et al. (2002), *Crassostrea rhizophorae* e *Perna perna* (Alves et al., 2002). Per quanto riguarda il PFOS, l'effetto neurotossico è stato analizzato in pochi studi, tra i quali quello più significativo è stato condotto da Mei-Hui (2007) su *Dugesia japonica*, una planaria di acqua dolce. In quello studio è stata misurata l'attività enzimatica dopo esposizione a PFOS, trovando una significativa diminuzione negli animali esposti a 10 mg/l. Gli autori hanno suggerito che alcuni surfattanti potrebbero cambiare l'attività dell'enzima modificando la conformazione dell'AChE solubile in seguito all'interazione con le micelle di surfattante (Guilhermino et al., 1998). Nel presente studio, i risultati ottenuti in periodo di riposo sessuale, sia per i 7 che per i 14 giorni, dimostrano un'induzione significativa dell'enzima alle più alte concentrazioni di PFOS. Per quanto riguarda l'esposizione effettuata nel periodo riproduttivo, rispettivamente per 7 e 14 giorni, non sono state segnalate differenze significative rispetto al controllo e la misura dell'attività dell'enzima nelle diverse concentrazioni presenta valori molto simili.

L'aumento dell'attività acetilcolinesterasica, piuttosto che una sua inibizione, è stato riscontrato anche nello studio di Matozzo et al. (2006), in cui esemplari di *R. philippinarum* furono esposti a clorpirifos e a 4-nonilfenolo (NP) per 7 e 14 giorni. Gli autori hanno ipotizzato che gli effetti neurotossici del NP riportati in studi precedenti fossero conseguenza di alterazioni a livello di altri neurotrasmettitori, come la serotonina e l'acido γ -amminobutirrico, già identificati nel sistema nervoso dei bivalvi (Vitellaro et al., 1991). Come per il NP, è possibile, quindi, che l'aumento di AChE registrato nell'esposizione a PFOS sia una reazione dell'organismo per compensare una possibile diminuzione di qualche altro neurotrasmettitore.

Uno dei biomarkers più utilizzati per l'individuazione degli effetti estrogenici prodotti dall'esposizione a contaminanti ambientali è l'induzione della vitellogenina (Vg), una glico-lipo-fosfoproteina ad elevato peso molecolare (≈ 500 kDa). Nelle femmine sessualmente immature e nei maschi, la Vg è sintetizzata a livelli molto bassi, a causa della scarsità o dell'assenza di estrogeni endogeni in circolo. Nei maschi, nonostante sia silente, è comunque presente il gene funzionale per la sintesi di Vg; quindi, l'esposizione a sostanze estrogeniche può indurre la sintesi della proteina anche in esemplari di sesso maschile (Flouriot et al., 1995). Per quanto riguarda i bivalvi, diversi lavori hanno indagato l'effetto estrogenico di alcuni contaminanti ambientali, come il 4-NP (Matozzo e Marin, 2005a; Quinn et al., 2006). Per quanto riguarda il PFOS, gli studi condotti per valutare un possibile effetto estrogenico di questo contaminante sono ancora limitati e fanno riferimento soprattutto a mammiferi roditori e a pesci. Dallo studio condotto da Liu et al. (2007a) è emerso per la prima volta che il PFOS è capace di indurre Vg in colture di epatociti di tilapia (*Oreochromis niloticus*). Ankley et al. (2005) hanno invece dimostrato che l'esposizione a PFOS riduce i livelli plasmatici di testosterone sia nei maschi che nelle femmine del teleosteo *Pimephales promelas*. Nelle femmine si è osservata anche una diminuzione dei livelli di estradiolo, così come della produzione di uova

all'aumentare della concentrazione di PFOS oltre 1 mg/l. Questi risultati hanno pertanto suggerito che l'esposizione a PFOS possa influenzare significativamente il processo riproduttivo nei pesci. In questo studio, nella fase non riproduttiva delle vongole, solo l'esposizione per 14 giorni e solo nell'emolinfa si sono riscontrate riduzioni significative del livello di proteine Vg-like negli animali esposti alle concentrazioni di 2.5 e 5 mg/l.

In fase di maturazione gonadica, entrambi i tessuti (emolinfa e ghiandola digestiva) hanno mostrato riduzioni significative dei livelli di Vg rispetto ai controlli, seppure con differenze nella risposta in relazione a sesso, concentrazione e durata dell'esposizione. Complessivamente la risposta è risultata più marcata nelle femmine, tra i sessi, e nella ghiandola digestiva, tra i due tessuti indagati. Solo un'aumentata durata dell'esposizione rende significativo il calo anche nell'emolinfa, per entrambi i sessi. E' interessante notare che nei maschi la diminuzione dei livelli di Vg appare, nell'esposizione breve, coinvolgere la ghiandola digestiva, ma non l'emolinfa anche se in quest'ultima la variabilità interindividuale è risultata particolarmente elevata. Viceversa, una situazione opposta si osserva nell'esposizione di maggior durata, quando i livelli di Vg tendono addirittura a crescere rispetto ai controlli nella ghiandola digestiva, ma calano significativamente nell'emolinfa. La diversa sensibilità nella risposta a livello di ghiandola digestiva in periodo non riproduttivo e in fase riproduttiva, soprattutto nelle femmine, fa ipotizzare un'interazione tra PFOS e ormoni endogeni, estradiolo in particolare. E' interessante notare che mentre l'esposizione a PFOS ha un effetto estrogenico sugli emociti di tilapia, l'esposizione combinata a PFOS e estradiolo determina una significativa inibizione della sintesi di Vg e quindi un effetto anti-estrogenico (Liu et al., 2007a). Anche se l'esatto meccanismo di distruzione endocrina non è stato dimostrato, i risultati ottenuti su colture cellulari suggeriscono che l'attività estrogenica del PFOS e di altri PFC possa coinvolgere il recettore per gli estrogeni ER (Maras et al., 2006; Liu et al., 2007a; Wei et al. 2007).

Gli emociti rappresentano la prima linea di difesa interna dei bivalvi contro organismi patogeni e particelle estranee all'organismo. E' ben documentata la possibilità che esposizioni a xenobiotici, sia *in vitro* che *in vivo*, inducano fenomeni di immunodepressione nei bivalvi (Oliver e Fisher, 1999). Alterazioni morfologiche e funzionali negli emociti di *R. philippinarum* esposti a diversi tipi di contaminanti sono state oggetto di recenti studi (Matozzo et al., 2001; Matozzo e Marin, 2005b). Tra i diversi parametri immunologici, la stima del numero totale di emociti circolanti (THC) è sicuramente una delle più usate come *immunomarker* per la definizione di una possibile esposizione degli animali a condizioni ambientali sfavorevoli (Oliver e Fisher, 1999). Nel presente studio l'analisi dei valori di THC ha evidenziato un significativo incremento del numero di cellule circolanti nell'emolinfa degli animali esposti alle concentrazioni più alte di PFOS (7.5 e 10 mg/l) ma anche nella concentrazione più bassa, ossia a 0.625 mg/l. L'incremento dei valori di THC è generalmente causato da una proliferazione cellulare o da una migrazione degli emociti dai tessuti periferici verso l'emolinfa (Pipe e Coles, 1995). Alti valori di THC sono stati trovati anche in studi precedenti, riguardanti l'esposizione a metalli pesanti e fenolo (Coles et al., 1994; Pipe et al., 1999).

Come dimostrato dal saggio del Rosso Neutro, anche la funzionalità delle membrane plasmatiche degli emociti di *R. philippinarum* appare significativamente influenzata dal PFOS. La ridotta capacità di assunzione del Rosso Neutro da parte degli emociti suggerisce un'alterazione dell'integrità cellulare (Cajaraville et al., 1996) e costituisce pertanto un'ulteriore conferma dell'azione tossica del PFOS sulle membrane riportata da più autori (Hu et al., 2003).

Un ruolo importante nelle risposte immunitarie è svolto anche da enzimi idrolitici, come il lisozima. È un enzima lisosomiale secreto dagli emociti nell'emolinfa dove svolge un ruolo importante nell'eliminazione di potenziali agenti patogeni. In questo studio, l'attività del lisozima è stata misurata nell'emolinfa come indice di instabilità lisosomiale. Dai risultati ottenuti è possibile notare un aumento dell'attività al crescere della concentrazione di PFOS, con una brusca e netta diminuzione alla concentrazione più alta. È difficile formulare un'ipotesi che possa spiegare univocamente l'incremento dell'attività lisozima-like nell'emolinfa.

Probabilmente la presenza del contaminante ha influenzato negativamente la stabilità delle membrane cellulari, in misura tale da indurre un rilascio consistente del lisozima nell'emolinfa.

L'esposizione a contaminanti può portare ad una accresciuta produzione di specie reattive dell'ossigeno (ROS) e al conseguente instaurarsi di condizioni di stress e di danno ossidativo. Variazioni nelle risposte antiossidanti rappresentano utili biomarker per la valutazione della tossicità indotta da xenobiotici (Sheehan and Power, 1999). La SOD e la CAT, in quanto enzimi antiossidanti, sono implicati nel sistema di difesa nei confronti dei radicali liberi generati da inquinanti ossidativi e sono tra i più usati biomarker non specifici di esposizione a stress ambientale. In questo studio, l'attività della SOD presenta nei due tessuti analizzati un trend di variazione abbastanza simile, con un aumento alla concentrazione più bassa e una riduzione alle concentrazioni medie e alte. Nella branchia sono state evidenziate riduzioni significative dell'attività negli animali esposti alle concentrazioni di 1.25, 5 e 10 mg/l, mentre nella ghiandola solo gli animali della concentrazione 0.625 mg/l hanno mostrato un aumento significativo della SOD. In generale, si conferma una maggiore risposta a livello della branchia, peraltro più esposta agli effetti dell'ossigeno in relazione alla sua funzione respiratoria (Santovito et al., 2005). La CAT variava in egual misura in entrambi i tessuti, presentando lo stesso trend di variazione al variare della concentrazione di PFOS. Nello studio di Liu et al. (2007b) effettuato su epatociti di *O. niloticus* esposti a PFOS, è stato riscontrato un significativo aumento dell'attività della CAT alla concentrazione di 30 mg/l e gli autori lo giustificano affermando che l'elevata attività della CAT può essere attribuita ad un aumento di pro-ossidanti. Bisogna sottolineare tuttavia che si tratta di uno studio in vitro, in cui la sensibilità della risposta può risultare sottoposta a condizionamenti ben diversi rispetto ad uno studio in vivo, come quello qui presentato. L'esposizione a PFOS di epatociti di tilapia ha prodotto un aumento significativo anche dell'attività della SOD che rivela un aumento della produzione di ROS (Liu et al., 2007b). Nel presente studio l'induzione della SOD osservata soprattutto nella ghiandola digestiva alla concentrazione più bassa di PFOS indica una capacità di risposta omeostatica degli organismi sottoposti ad accresciuta presenza di ROS; la depressione della risposta alle concentrazioni maggiori, soprattutto nella branchia, suggerisce invece il manifestarsi di un danno.

Le glutathione-S-transferasi (GST) sono una famiglia di isoenzimi detossificanti che catalizzano la coniugazione di varie molecole tossiche con il glutathione, rendendole meno reattive e più facilmente eliminabili dall'organismo. Poiché molti induttori della sintesi delle GST sono inquinanti, è stata suggerita la possibilità di utilizzare l'espressione di GST per valutare i possibili effetti derivanti dall'esposizione a PFOS. Liu et al. (2007b) hanno rilevato una diminuzione significativa dell'attività del GST in epatociti di *O. niloticus* esposti a PFOS alla concentrazione di 30 mg/l. Nel nostro studio, invece, l'attività del GST, valutata in branchia e ghiandola, ha mostrato incrementi significativi solo nel primo tessuto, sebbene i trend di variazione nei due tessuti siano abbastanza simili ed evidenzino nel complesso un aumento dell'attività soprattutto alle basse e medie concentrazioni. Dato che il GST è implicato nella fase di biotrasformazione e di detossificazione degli xenobiotici, un incremento dell'attività enzimatica alle basse e medie concentrazioni evidenzia la capacità di *R. philippinarum* di far fronte all'esposizione a PFOS, attivando un meccanismo di difesa che gli consente di potenziare un processo di eliminazione del contaminante. Invece, alle più alte concentrazioni testate è stata osservata una riduzione dell'attività, visibile soprattutto nella ghiandola digestiva, che può suggerire una riduzione della capacità di detossificazione.

L'aumento dei livelli di ROS può causare l'ossidazione degli acidi grassi polinsaturi, dando origine a fenomeni di perossidazione lipidica, caratterizzati da una complessa serie di eventi attraverso i quali le catene di acidi grassi dei fosfolipidi di membrana sono convertiti in prodotti di frammentazione, quali acidi grassi a basso peso molecolare, alcani, alcheni, chetoni e malondialdeide. In letteratura piuttosto limitati gli studi che mostrano la capacità del PFOS di influenzare la struttura e le funzioni di membrana (Hu et al., 2000, 2002). Il presente studio ha evidenziato riduzioni significative della perossidazione, espressa dalla concentrazione di malondialdeide (MDA), soprattutto nella branchia, mentre nella ghiandola digestiva non è facilmente

identificabile un trend. Le variazioni nel sistema di difesa antiossidante nella ghiandola digestiva sembrerebbero avere una relazione inversa con il livelli di perossidazione lipidica (Niyogi et al., 2001; Viarengo et al., 1991), come dimostrato anche dai risultati ottenuti in questo lavoro. Una diminuzione significativa dei livelli di MDA, è stata osservata in *C. gallina*, *C. gigas* e *R. decussatus*, utilizzati come bioindicatori dell'inquinamento marino lungo le coste spagnole (Rodriguez-Arisa et al., 1993). Questi risultati suggeriscono la possibilità dei bivalvi di attuare strategie di difesa in presenza di rischio di stress ossidativo.

Diversamente da quanto osservato in questo studio, precedenti ricerche hanno mostrato un aumento della perossidazione lipidica in seguito all'esposizione di bivalvi a contaminanti ambientali, come in esemplari di *M. arenaria* esposti a idrocarburi policiclici aromatici (Frouin et al., 2007) Nello studio di Liu et al. (2007b), i livelli di MDA degli epatociti di tilapia sono rimasti inalterati a tutte le concentrazioni di PFOS testate.

La CAP ha mostrato come l'insieme dei diversi biomarker sia in grado di fornire una netta risposta concentrazione-dipendente, evidenziando una correlazione elevata e significativa tra concentrazione di PFOS e i valori assunti dalle variabili considerate. E' interessante sottolineare che lo stesso risultato non appare altrettanto facilmente apprezzabile dall'osservazione delle risposte dei singoli biomarker all'aumentare della concentrazione del contaminante.

La Cluster Analysis non evidenzia forti separazioni tra biomarker o gruppi di biomarker diversi, suggerendo che tutti possano contribuire in misura molto simile alla definizione delle condizioni prodotte dall'esposizione. Si può notare tuttavia che gli stessi biomarker misurati su tessuti diversi (SOD, CAT e GST in branchia e ghiandola digestiva) si raggruppano generalmente nel medesimo cluster, ma con una bassa similarità (distanza euclidea mai < 5.5). Questo indica che, anche se lo stesso biomarker misurato in tessuti diversi è in grado di fornire informazioni simili, è importante la doppia determinazione in quanto nessuna delle due misure risulta sovrapponibile all'altra e quindi sostituibile. Il quadro complessivo dell'analisi multivariata conferma l'importanza di un approccio multi-biomarker nella valutazione degli effetti prodotti dall'esposizione a contaminanti ambientali sia in laboratorio che in campo.

Valutazione dell'effetto di esposizioni a PFOA di esemplari di bivalvi

I principali protagonisti della risposta immunitaria nei molluschi bivalvi sono gli emociti. Le attività svolte dagli emociti sono varie e complesse ma tutte legate alla loro capacità di riconoscere materiale estraneo, di aderire al substrato, di legare ed ingerire particelle, di uccidere e digerire organismi patogeni (Fisher, 1986). E' ben documentata la possibilità che esposizioni a xenobiotici, sia in vitro che in vivo, inducano fenomeni di immunodepressione in molluschi bivalvi (Oliver e Fisher, 1999). Alterazioni morfologiche e funzionali negli emociti di *R. philippinarum* esposti a diversi tipi di contaminanti sono state oggetto di precedenti studi (Matozzo et al., 2001; Matozzo e Marin, 2005b). Tra le diverse risposte funzionali degli emociti, la stima del numero totale di emociti circolanti (THC) è sicuramente una delle più usate come immunomarker per la definizione di una possibile esposizione degli animali a condizioni ambientali sfavorevoli (Oliver e Fisher, 1999).

Nel presente studio l'analisi dei valori di THC ha evidenziato un significativo incremento del numero di cellule circolanti nell'emolinfa degli animali esposti alla concentrazione più alta di PFOA (100 mg/L). Un aumento dei valori di THC potrebbe essere causato da un aumento della proliferazione cellulare o dalla massiccia migrazione degli emociti dai tessuti periferici verso l'emolinfa, mentre una riduzione del THC può essere dovuta ad una ridotta mobilitazione degli emociti o a lisi cellulare (Pipe e Coles, 1995). Pertanto, l'aumento del numero di emociti circolanti osservato negli animali esposti alla dose più alta di PFOA può essere stato causato sia dalla mobilitazione delle cellule dai tessuti all'emolinfa, sia dall'aumento della proliferazione cellulare, come osservato negli animali esposti a 100 mg/L di PFOA. Analogamente, le vongole esposte a PFOS hanno fatto registrare un significativo incremento del numero di

emociti circolanti nell'emolinfa degli animali esposti al contaminante. Anche l'esposizione a NP ha indotto un significativo aumento dei valori di THC in *R. philippinarum*, almeno alle più alte concentrazioni saggiate (Matozzo e Marin, 2005b).

L'esposizione alle varie concentrazioni di PFOA non ha indotto variazioni significative sia del diametro che del volume degli emociti in *R. philippinarum*. In altri studi, invece, è stata osservata l'alterazione di entrambi i parametri dopo esposizione di *R. philippinarum* a NP (Matozzo e Marin, 2005b) e a Triclosan (TCS) (Matozzo et al., 2012).

Per valutare la citotossicità del PFOA nei confronti degli emociti, è stato utilizzato il saggio dell'LDH (lattato deidrogenasi), un enzima lisosomiale rilasciato dalle cellule a seguito di gravi danni alla membrana cellulare. I nostri risultati dimostrano che PFOA induce un rilascio significativo di LDH negli animali esposti a 100 mg/L, sintomo di una marcata alterazione a carico delle membrane cellulari. Analogo risultato è stato ottenuto negli emociti di *R. philippinarum* dopo esposizione a 300 e 600 ng/L di TCS; invece, alla più alta concentrazione di TCS saggiata (900 ng/l), si è verificato un calo di LDH nell'emolinfa. Una possibile causa di questa diminuzione può essere attribuita all'inibizione della produzione dell'enzima stesso da parte del contaminante (Matozzo et al., 2012).

Sebbene il PFOA abbia incrementato il numero di emociti circolanti nelle vongole, non ha invece causato significative variazioni della loro funzionalità. Nel saggio del Rosso Neutro, il colorante vitale è usato per evidenziare eventuali alterazioni della stabilità delle membrane cellulari e/o dell'attività pinocitotica degli emociti. Come anticipato, l'assunzione di questo colorante avviene per pinocitosi o per diffusione passiva (Coles et al., 1995). Sulla base dei nostri risultati possiamo escludere l'ipotesi che il PFOA abbia un qualche effetto sull'attività pinocitotica degli emociti. Contrariamente, l'esposizione delle vongole a PFOS ha causato riduzioni significative dell'assunzione del NR, suggerendo una destabilizzazione delle membrane degli emociti e una compromissione del citoscheletro negli stessi. Analoghi risultati sono stati ottenuti in studi precedenti con altri tipi di contaminanti (Canesi et al., 2007; Matozzo et al., 2012). I risultati ottenuti suggeriscono un diverso meccanismo di azione del PFOA e del PFOS, almeno a livello di membrana cellulare degli emociti.

Bioaccumulo di PFOA in molluschi bivalvi

E' stato recentemente dimostrato che il bioaccumulo di PFAS negli organismi non segue il modello convenzionale cinetico di ripartizione, ma il fattore di bioaccumulo, così come il tempo per raggiungere lo stato stazionario sono maggiori alle concentrazioni minori (Liu et. al 2011). Una possibile spiegazione di questa dipendenza del bioaccumulo dalla concentrazione cui gli organismi sono esposti è che il bioaccumulo di PFAS è un processo di adsorbimento durante il quale le molecole perfluorurate si legano alle proteine poste sulla superficie delle cellule (presumibilmente emociti e cellule del fegato).

Nell'interpretazione dei risultati è importante, inoltre, tener conto dei risultati dei test eco-tossicologici: alla concentrazione di 100 mg/L l'esposizione a PFOA ha causato un significativo incremento della proliferazione cellulare ($p < 0.05$) rispetto a quella del controllo (fig. 38). Tuttavia, sebbene il PFOA abbia incrementato il numero di emociti circolanti nelle vongole, non ha causato significative variazioni della loro funzionalità.

Il calcolo del fattore di bioaccumulo (BAF) per gli organismi esposti in questo studio sembra indicare che il modello proposto è valido anche per *Ruditapes philippinarum* anche se non nello stesso modo per i diversi tessuti analizzati (tabella 50). Il BAF calcolato per il tessuto branchiale è abbastanza costante per tutte le concentrazioni saggiate; nel caso della ghiandola digestiva il BAF è maggiore alla concentrazione più bassa, mentre per il resto dei tessuti il massimo valore di BAF è calcolato a 100 mg/L.

Tabella 50. Fattore di bioaccumulo (L/Kg) nei diversi tessuti analizzati.

PFOA in acqua (mg/L)	BAF (branchie) (L/kg)	BAF (ghiandola digestiva) (L/kg)	BAF (resto dei tessuti molli) (L/kg)

10	105	2275	448
50	267	687	489
100	292	758	1844

Nel tessuto branchiale, che ha causa della sua attività filtrante è a stretto contatto con il PFOA disciolto nell'acqua, l'accumulo sembra essere dominato da un meccanismo di ripartizione e il BAF resta costante per qualsiasi delle concentrazioni testate. Per la ghiandola gastrica sembra invece possibile adottare il modello per adsorbimento (Liu et al., 2011) secondo il quale il BAF è maggiore alle concentrazioni più basse. Nel caso del resto dei tessuti invece potrebbe essere importante la risposta immunitaria che è attivata in questi organismi dalle alte concentrazioni di PFOA che induce un aumento del numero di emociti circolanti che sembrano essere le cellule sulla cui superficie i PFAS si accumulano (Liu et al., 2011).

Conclusioni dell'Attività 2

In conclusione, i risultati ottenuti hanno permesso di evidenziare l'assenza di un'attività neurotossica del PFOS, anche se rimangono da verificare le possibili alterazioni a carico di altri neurotrasmettitori. Sono invece emersi significativi effetti di distruzione endocrina, con un'inibizione della sintesi delle Vg, evidente in particolare nelle femmine esposte al contaminante. Gli immunomarker hanno dimostrato che il PFOS può indurre una marcata alterazione delle risposte funzionali degli emociti, suggerendo una riduzione dell'immunosorveglianza. Nella valutazione delle attività enzimatiche diversamente coinvolte nella risposta allo stress ossidativo, la branchia si è dimostrata maggiormente sensibile rispetto alla ghiandola digestiva; è stata osservata una modulazione della risposta in funzione della concentrazione di PFOS e al contempo un'interdipendenza nei pattern di variazione di risposte diverse, ma tra loro correlate. In generale, strategie di difesa allo stress ossidativo risultano attuate, seppure con diverse modalità all'aumentare della concentrazione di PFOS. L'applicazione di tecniche di analisi multivariata, che rappresenta un approccio nuovo nella valutazione di risultati prodotti dall'esposizione ad un contaminante, ha permesso di ottenere un quadro completo e sinottico degli effetti dei singoli biomarker, evidenziando una chiara relazione concentrazione-dipendente. I parametri immunologici misurati in questo studio hanno evidenziato che il PFOA può indurre alterazioni delle risposte funzionali degli emociti, analogamente a quanto già osservato per il PFOS. Seppur preliminari, i dati ottenuti possono essere considerati un valido punto di partenza per la valutazione dei rischi per le biocenosi acquatiche legati alla presenza di queste sostanze negli ecosistemi acquatici. E' necessario sottolineare che le concentrazioni testate in laboratorio sono ordini di grandezza superiori a quelle misurate sui fiumi e le lagune italiane.

Complessa è risultata l'interpretazione del pattern di bioaccumulo di PFOA nei diversi tessuti. Si può affermare che i bivalvi considerati sono in grado di accumulare PFOA nei loro tessuti ma in maniera differente dagli altri contaminanti organici persistenti. I valori massimi di BAF calcolati (circa 2000 L/Kg) permettono di classificare il PFOA come potenzialmente bioaccumulativo in accordo con i criteri normativi (REACH 2006). Utilizzando questo valore come *upper limit*, considerando una concentrazione media di 20 ng/L di PFOA nella zona deltizia del fiume Po, si può stimare una concentrazione massima di 40 ng/g (wet weight) nei molluschi allevati in questa zona. Questi valori indicano che è necessaria una campagna di misura delle concentrazioni degli animali allevati nel delta da effettuarsi nel secondo anno di progetto per poter valutare il rischio per il consumatore.

Sintesi dei risultati raggiunti nel primo anno di attività

Il presente progetto si propone di ottenere un quadro esaustivo dei livelli ambientali e delle sorgenti di sostanze perfluorurate nei principali bacini fluviali italiani, con particolare attenzione al bacino del fiume Po che è stato individuato, da studi pregressi, come una sorgente importante di queste molecole per il Mare Adriatico.

Una visione integrata della distribuzione delle principali sostanze perfluorurate nei principali bacini italiani si può avere tramite le mappe riportate in appendice per 4 sostanze o gruppi di sostanze (PFOA, PFOS, PFPeA + PFHxA, PFBS).

Riassumendo la situazione per ciascun composto, si può concludere che:

Il **PFOS** (Mappa 1) è generalmente presente a concentrazioni molto 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 by-product di altri prodotti fluorurati. La Pianura Padana presenta concentrazioni mediamente più alte nei suoi fiumi (in particolare Ticino, Lambro, Adda e Serio), tipiche di un inquinamento urbano diffuso.

Il **PFOA** (Mappa 2) è ancora presente specie nel bacino del Po ma in continua diminuzione (tab. 35-38).

Lo stabilimento di fluoropolimeri a **Spinetta Marengo** (AL) si è confermato la sorgente principale di **PFOA** nel fiume Po, con un carico annuo di circa una tonnellata, come da autorizzazione provinciale.

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, ponendo un rischio, comunque molto limitato, al consumatore. Infatti i limiti alle acque potabili, adottati in paesi europei o Stati degli USA, sono in genere dell'ordine di 500 ng/l.

Dagli studi di bioaccumulo, condotti in laboratorio, si può stimare che i bivalvi allevati nel Delta del Po abbiano una concentrazione massima di 40 ng/g. Questo valore può essere confrontato solo con uno standard di qualità proposto dall'UE per il biota per il PFOS di 9.1 ng/g (European Commission, 2011). Si ritiene perciò opportuno condurre nel secondo anno di progetto una apposita campagna di misura sui bivalvi allevati in questa area per poter giungere ad una stima del rischio per il consumatore.

I composti a catena più corta: PFPeA (acido perfluoro pentanoico) e PFHxA (acido perfluoro esanoico) (Mappa 3) e PFBS (acido perfluorobutansolfonico) (Mappa 4):

Alla stazione di chiusura di bacino a Pontelagoscuro sono stati misurati a concentrazioni significative il **PFBS**, usato in sostituzione del PFOS perché con un minor rischio ambientale e sanitario, **PFPeA** e **PFHxA**. PFPeA e PFHxA, la cui fonte è da ricercarsi nel **tratto terminale del fiume Adda**, sono omologhi a catena corta del PFOA e risultano, allo stato attuale delle conoscenze, meno tossici e accumulabili del PFOA.

L'origine di perfluorocomposti nel fiume Brenta è imputabile principalmente allo scarico dello stabilimento della **Miteni spa a Trissino**: i composti rinvenuti a maggior concentrazione alla foce del Brenta sono PFBS, PFOA, PFPeA e PFHxA (gli stessi del fiume Po).

Nel fiume Arno, a valle degli scarichi del **distretto tessile di Prato**, si rinvenivano elevati livelli solo di PFPeA. L'origine di queste molecole, probabilmente attribuibili a produzione legate ad attività industriali tessili, sarà oggetto di uno studio apposito nel secondo anno del progetto.

Tra gli obiettivi della Convenzione IRSA-MATT c'è anche l'**individuazione delle possibili fonti da specifiche attività industriali** attraverso un piano di monitoraggio dell'asta del fiume Po e dei suoi principali tributari e la misura dei livelli di PFAS negli altri principali bacini fluviali dell'Italia. A tale scopo

sono state effettuate campagne di monitoraggio nella Laguna di Venezia, in 4 importanti fiumi non tributari del fiume Po (Tevere, Arno, Adige e Brenta), nonché in corpi idrici superficiali e reflui industriali e di depurazione del reticolo idrografico della valle del Chiampo dove è ubicato lo stabilimento di produzione di composti fluorurati della Miteni spa.

L'elaborazione dei risultati ha permesso di descrivere un primo quadro conoscitivo della contaminazione di aree italiane finora mai studiate.

Tale studio ha evidenziato la presenza di 4 aree critiche industriali nel nord e nel centro Italia:

- il **Polo Industriale di Spinetta Marengo** con lo stabilimento di fluoropolimeri della Solvay Solexis, che scarica nel Bormida.
- il **Distretto Industriale di Valdagno e Valle del Chiampo** dove è localizzato il più importante distretto tessile e conciario italiano e lo **stabilimento di fluorocomposti della Miteni** spa, che scarica nel bacino Fratta-Gorzzone/Brenta
- il **Distretto Tessile di Prato**, che scarica in Arno
- il tratto terminale del **Fiume Adda**, dopo l'immissione del fiume Serio.

Tra le altre aree studiate, Tevere Adige e laguna di Venezia non presentano alcun rischio particolare per le sostanze perfluorate, neppure nel sito di Porto Marghera o a valle degli impianti di depurazione urbani.

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

In conclusione la contaminazione da composti perfluorurati nei corpi idrici italiani ha, prevalentemente, origine industriale. Non solo il bacino del fiume **Po** ma anche i bacini del fiume **Arno** e del fiume **Brenta** sono stati trovati contaminati da sostanze perfluorate.

Oltre alle **industrie chimiche**, che direttamente producono composti o polimeri fluorurati (Solvay-Solexis e Miteni), i **distretti tessili** sembrano una sorgente di sostanze fluorurate a catena più corta. E' necessaria però un'indagine mirata per la conferma di questi ipotesi e studi di tossicità per queste nuove sostanze.

Di seguito riportiamo un sommario delle principali informazioni per ciascuna area individuata a rischio

IL BACINO DEL FIUME PO E IL POLO INDUSTRIALE DI SPINETTA MARENGO

DATI ANALITICI

- Lo scarico Solvay Solexis rimane la principale sorgente di PFOA nel fiume Po.
- Il carico misurato nelle campagne (circa 0.9 t/y) è molto vicino al valore indicato dall'autorizzazione allo scarico di PFOA rilasciato allo stabilimento produttivo che è di 1 tonnellata annua.
- Le concentrazioni misurate sembrano indicare un trend in diminuzione delle concentrazioni di PFOA sia nei fiumi Bormida e Tanaro, che ricevono gli scarichi dello stabilimento, che nella stazione di chiusura di bacino del fiume Po localizzata a Pontelagoscuro (FE). A Pontelagoscuro nel 2006 le concentrazioni erano comprese tra 60-200 ng/l. Nelle nostre campagne 2010 le concentrazioni sono comprese tra 17-93 ng/l, ridotte di circa un terzo rispetto alle precedenti campagne, mentre nelle 3 campagne effettuate per questo progetto, le concentrazioni misurate sono scese ulteriormente a 25-37 ng/l (tabelle 46-47).
- Rimane un potenziale rischio di esposizione degli abitanti di Ferrara attraverso l'acqua potabile prelevata dal Po: dai dati analitici disponibili, ottenuti sia nelle nostre campagne che nel monitoraggio effettuato da Hera, si può stimare una concentrazione di PFOA di 10-20 ng/l nelle acque potabili alla distribuzione, comunque lontano dai limiti in genere utilizzati a livello internazionale (500 ng/l).

Sono stati valutati anche gli interventi effettuati da Solvay Solexis, secondo informazioni raccolte da ARPA Piemonte

- Lo stabilimento era già dotato di un impianto di depurazione preceduto da una vasca di equalizzazione. Gli scarichi probabilmente vengono diluiti con acqua prelevata da un pozzo interno allo stabilimento
- La Solvay Solexis ha dichiarato che è già in via di sperimentazione un sostituto e ha reso pubblica la volontà di eliminare il PFOA dalle materie prime entro il 2012.
- A parere dell'ARPA-Piemonte distretto di Alessandria la produzione di fluoropolimeri da parte della Solvay Solexis a Spinetta Marengo non ha risentito della crisi economica contingente ed ha confermato la volontà della società di sostituire il PFOA nei cicli produttivi entro il prossimo anno.

Per quanto riguarda invece gli interventi effettuati da HERA a Ferrara per la protezione delle acque potabili, abbiamo potuto visitare gli impianti e parlare direttamente col Direttore Tecnico. Hera ha confermato di avere in corso programmi per la gestione di questo problema.

- Hera sta già effettuando il monitoraggio regolare di questi composti e altri distruttori endocrini nelle acque potabili
- Hera ha in corso un progetto con il Politecnico di Milano (prof. Canziani e Malpei) per lo studio di tecnologie innovative di trattamento, a cui collaboriamo per la parte di valutazione del rischio.

COMPENSORIO DI VICENZA

- La Miteni spa è una fonte puntiforme di composti perfluorurati (PFBS, PFPeA, PFHxA e PFOA) nel sistema idrografico del fiume Fratta-Gorzone anche se è stata riscontrata la presenza di altre fonti di inquinamento di PFOA nel bacino idrografico. In generale le concentrazioni di composti perfluorurati sono elevate, nell'ordine dei $\mu\text{g/L}$, sia negli scarichi industriali della Miteni che nei reflui depurati del collettore consortile ARICA di Cologna Veneta che tratta le acque della Valle del Chiampo e anche della Miteni.
- Successive indagini sono necessarie per l'individuazione della precisa localizzazione di queste sorgenti. La probabile sorgente è nel distretto tessile della valle dell'Agno, ma questo risultato deve essere confermato da un'ulteriore campagna di misure
- In questo bacino il PFBS (acido perfluorobutansolfonico) è il composto dominante e raggiunge concentrazioni nelle acque superficiali dell'ordine di $\mu\text{g/L}$. Questa molecola viene forse utilizzata in sostituzione del PFOS (acido perfluorooctansolfonico), soggetto a restrizioni di uso. Dai pochi dati disponibili si può supporre che a tossicità e accumulabilità di PFBS sia inferiore a quella del PFOS: questo risultato sarà verificato nel corso del secondo anno di attività.
- Questa area industriale appartiene al bacino del fiume Brenta, che ha la foce direttamente in Mar Adriatico. Il Brenta alla chiusura di bacino, prima della sua confluenza nel mar Adriatico, risulta significativamente contaminato a causa della confluenza con il Fratta-Gorzone che riceve le acque del comprensorio Vicentino del consorzio ARICA.

Sono stati valutati anche gli interventi effettuati da Miteni, secondo informazioni raccolte da ARPA Veneto

- A parere dell'ARPA-Veneto, dai dati di produzione mensile, non appare che la Miteni stia andando verso un alleggerimento della produzione di perfluorati.
- La Miteni è dotata di un impianto di depurazione a scambio ionico per il PFOA. Le sue acque poi vengono scaricate nel depuratore consortile ARICA.
- Al momento non siamo a conoscenza di iniziative specifiche finalizzate al contenimento della contaminazione da perfluorocomposti nella Valle del Chiampo.

DISTRETTO TESSILE DI PRATO

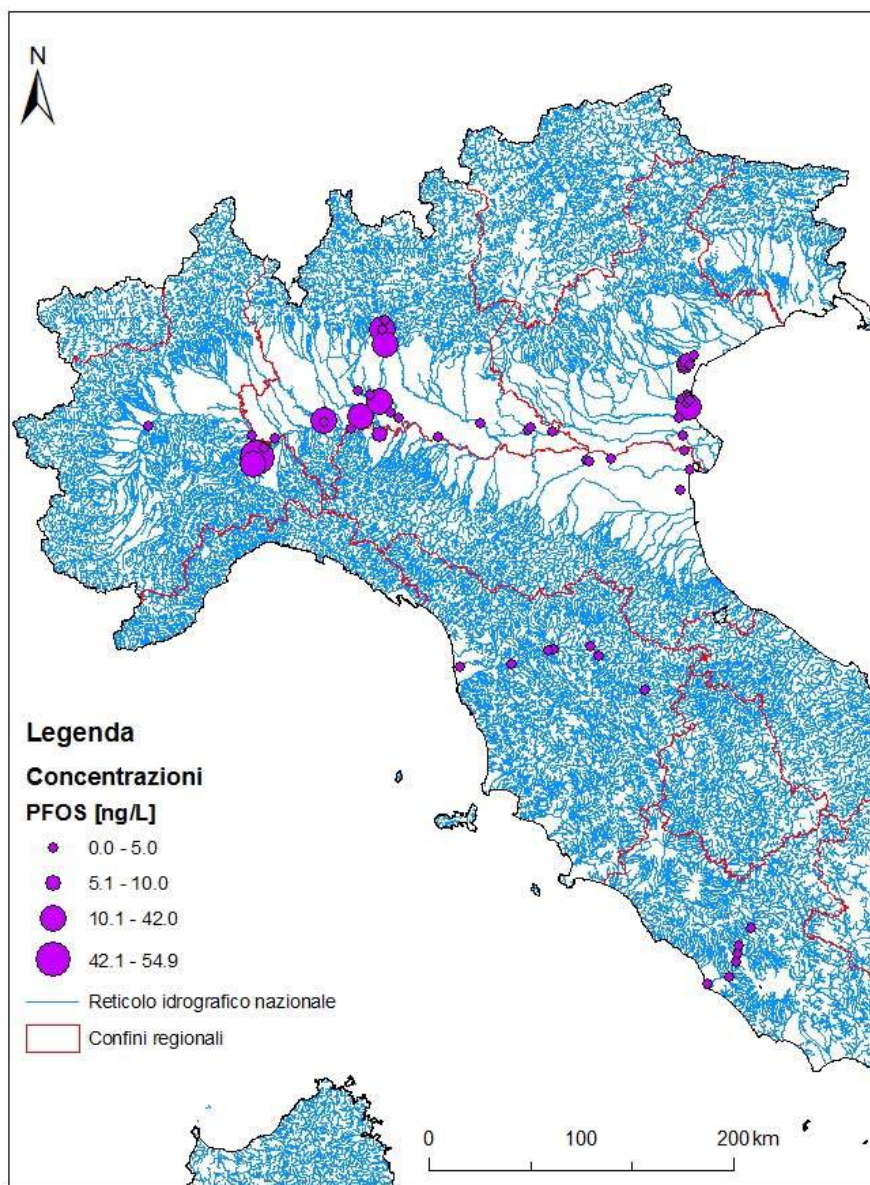
- Il fiume Arno nel suo tratto iniziale è scarsamente contaminato e paragonabile all'Adige e al Tevere.

- Le concentrazioni di perfluorurati aumentano però dopo la confluenza degli scarichi della città di Firenze ma soprattutto dopo l'immissione del fiume Ombrone. Esso raccoglie le acque dei depuratori di Baciacavallo e di Calice che fanno parte del il “sistema centralizzato di depurazione” del **distretto tessile di Prato**. Le acque del fiume Arno a valle del torrente Ombrone presentano concentrazioni significative (centinaia di ng/L) di PFPeA (acido perfluoropentanoico) paragonabili alle concentrazioni misurate nel canale Fratta-Gorzone a valle del collettore consortile ARICA del Distretto Industriale della Valle del Chiampo.
- In generale l'impatto del tessile riguardo ai PFAS non è stato ancora valutato da produttori, depuratori ed organi di controllo.

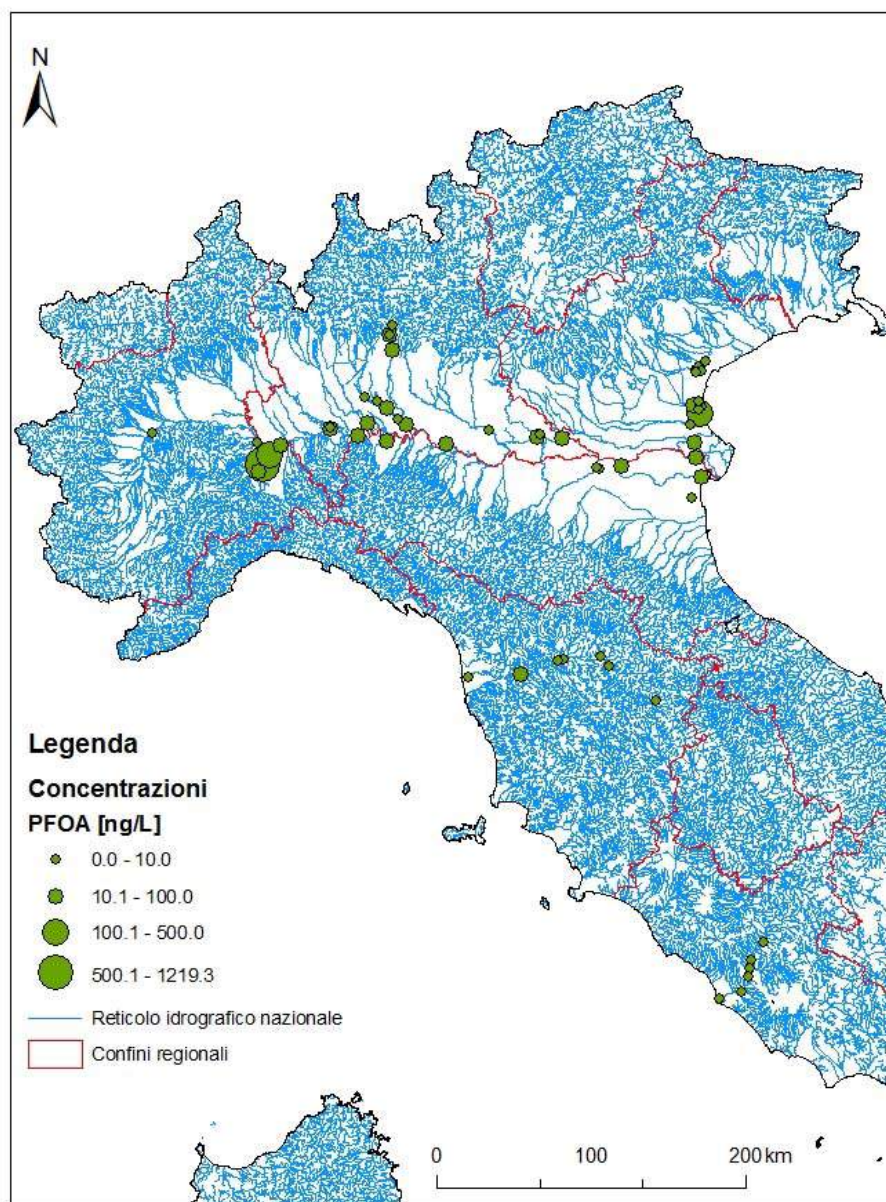
TRATTO TERMINALE DELL'ADDA

- Abbiamo evidenziato anche una contaminazione del **fiume Adda** nella stazione alla chiusura di bacino da PFPeA (acido perfluoropentanoico) e PFHxA (acido perfluoroesanoico). Monitoraggi specifici lungo l'asta del fiume hanno consentito di localizzare tra la città di Lodi e il paese di Castiglione d'Adda, a valle della confluenza del Serio:
- La **sorgente di contaminazione** di questi composti che, però, non è stata ancora identificata e sarà oggetto di apposite campagne di misura nel corso del secondo anno di progetto.

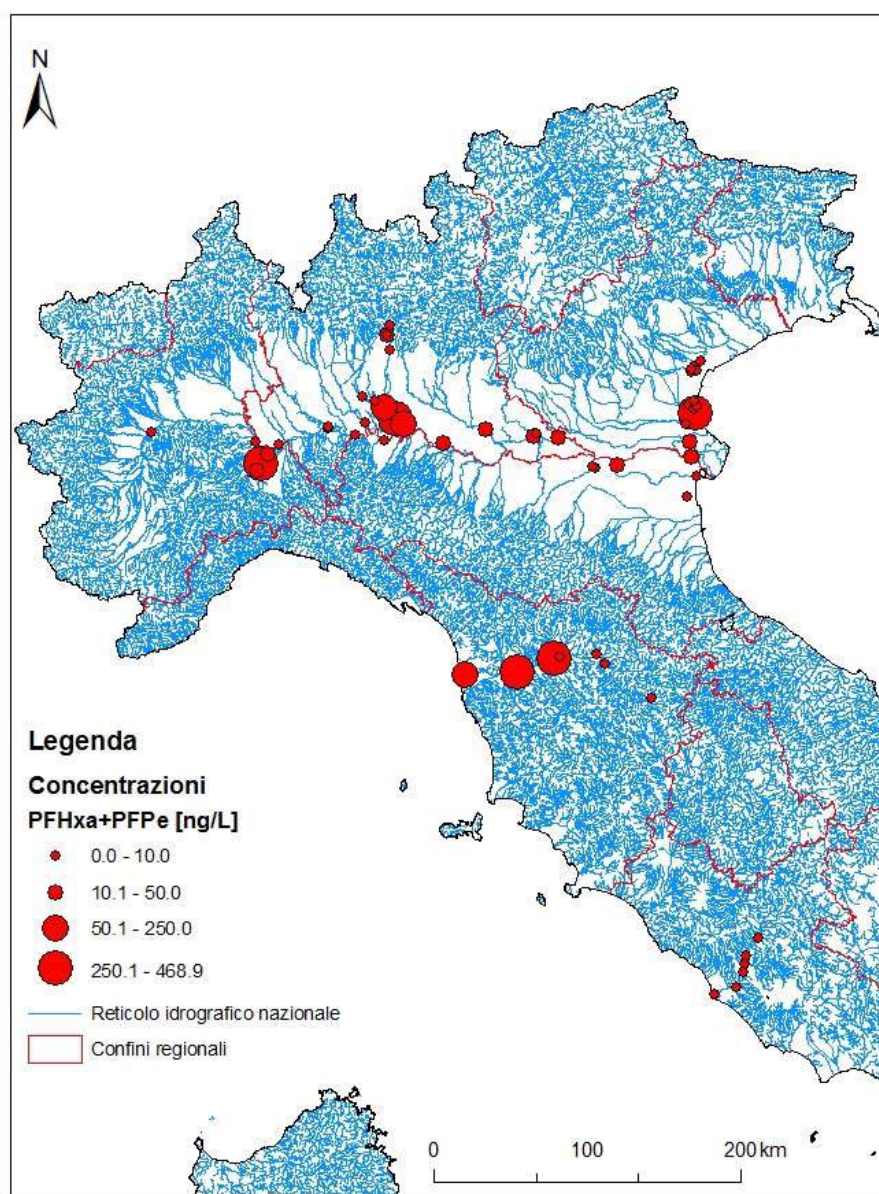
Mappa 1: Distribuzione di PFOS nei principali bacini fluviali italiani



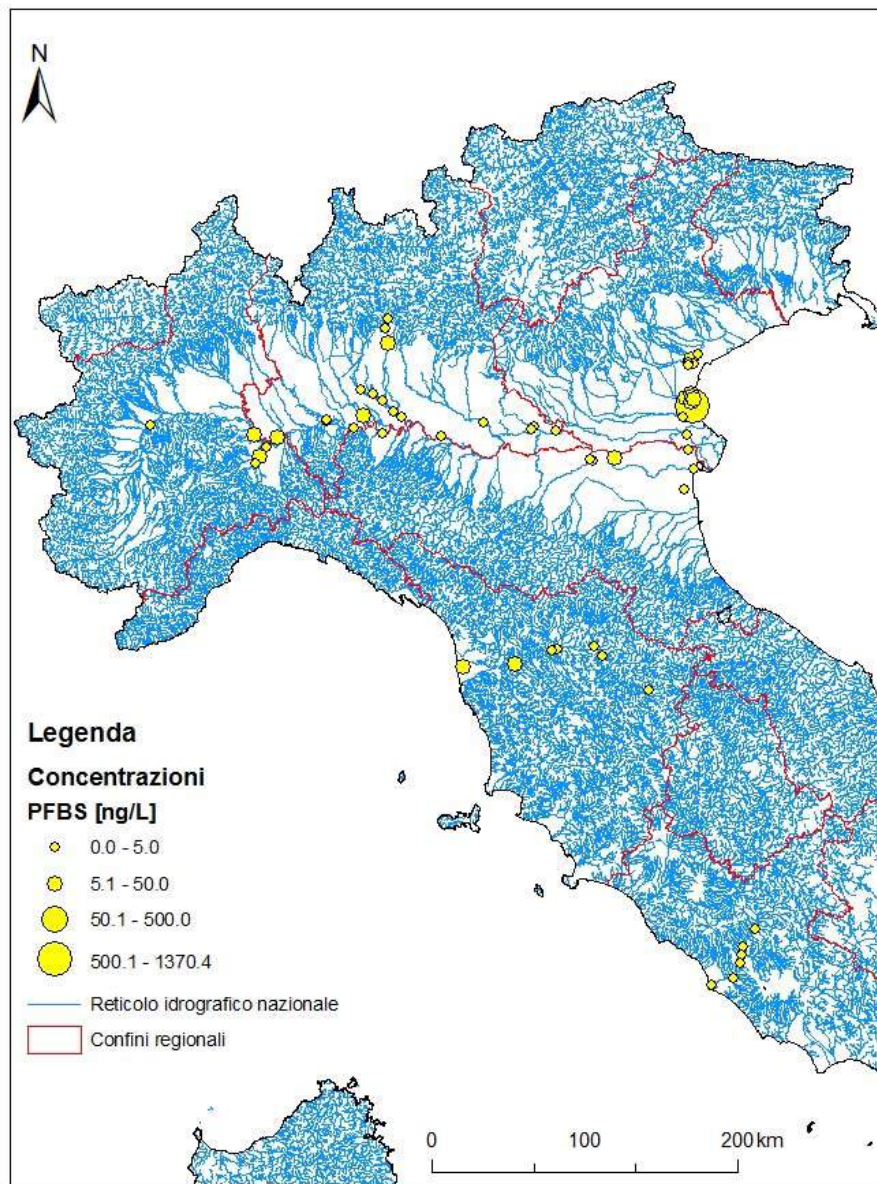
Mappa 2: Distribuzione di PFOA nei principali bacini fluviali italiani



Mappa 3: Distribuzione della somma di PFPeA e PFHxA nei principali bacini fluviali italiani



Mappa 4: Distribuzione della somma di PFBS nei principali bacini fluviali italiani



Ringraziamenti

Vogliamo ringraziare tutti gli Enti locali che hanno collaborato alla realizzazione di questo progetto a vario titolo, dalla scelta dei siti all'assistenza diretta nella fase di campionamento, dall'accesso a dati e informazioni alla discussione congiunta dei risultati preliminari.

In particolare per il campionamento nel bacino del Fratta-Gorzone (VI) ringraziamo l'Ing. Restaino, il dott. Bizzotto, i Sigg Lovato e Feriotti dell'ARPA Veneto, Dipartimento di Vicenza, oltre all'AATO Valle del Chiampo (Autorità D'Ambito Territoriale Ottimale Valle Del Chiampo) e al Consorzio ARICA che ci hanno concesso l'accesso all'impianto consortile di depurazione.

Per la comprensione dell'impatto dello stabilimento chimico a Spinetta Marengo è stata indispensabile la collaborazione del dott. Maffiotti e del dott. Priarone dell'ARPA Piemonte, Dipartimento di Alessandria.

Dati di portata di alcuni bacini idrografici sono stati gentilmente forniti dall'Autorità di bacino del Po, da ARPA SIMC Emilia Romagna - Area Idrologia, sede di Parma (dati di Portata Po e Panaro), da ARPA Piemonte - Regione Piemonte (Portate Tanaro, Bormida), dall'Ufficio Idrografico e Mareografico di Roma (Portate Tevere a Roma).

Ringraziamo inoltre Hera S.p.A. per la visita guidata all'impianto di produzione dell'acqua potabile di Ferrara e per lo scambio di dati di monitoraggio.

Ringraziamo infine i colleghi Ademollo, Patrolecco Previtali, Marziali e L. Valsecchi per l'assistenza nei campionamenti e nelle misure e Viviano per la redazione delle mappe di concentrazione.

RELAZIONE SECONDO ANNO DI ATTIVITA'

ATTIVITÀ 3

Valutazione delle fonti di esposizione per l'uomo con particolare riferimento ad aree contaminate da PFAS.

3.1 Verifica dei livelli presenti nelle acque destinate al consumo umano

3.1.1 Acqua potabile prodotta da acque potenzialmente non contaminate da PFAS: approvvigionamento idrico da acque sotterranee ubicate in zona a elevato impatto antropico, privo d'insediamenti produttivi significativi di molecole fluorurate

Indagine preliminare sulla presenza di PFAS in acque potabili

Nel precedente anno della Convenzione, benché non fosse prevista espressamente nel piano esecutivo del primo anno, abbiamo iniziato alcune campagne di prelievi di acqua potabile, per l'individuazione di eventuali "hot spot" sui quali concentrare le attività del secondo anno.

Nei bacini fluviali, dove sono state campionate le acque superficiali, sono stati effettuati anche prelievi di acque potabili, in genere da abitazioni private o punti di erogazione pubblici (fontanelle). Abbiamo poi condotto alcune campagne di misura su acque potabili nella zona lombarda della pianura padana, prodotte da acque sotterranee, 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 (Relazione Finale 1° anno, Polesello *et al.*, 2012 tabella 48).

L'area su cui si è concentrata la nostra attenzione nel primo anno della Convenzione è stata la città di Ferrara in quanto utilizza l'acqua del fiume Po come sorgente idropotabile. Dal 2008 a gennaio 2012 sono stati condotti 13 prelievi di acqua potabile a Ferrara, in punti diversi di erogazione. La fonte di acqua potabile per la città di Ferrara è il Po, sia come prelievo diretto sia miscelata con minori quantità di acque sotterranee golenali. La media della concentrazione di PFOA misurata in questo periodo è di 23 ± 8 ng/l, identica alla media delle concentrazioni misurate nel Po a Pontelagoscuro da ottobre 2010 a gennaio 2012 (26 ± 8 ng/l). I dati di monitoraggio sono stati poi oggetto di un incontro con Hera, gestore dell'impianto di Ferrara, il 20 gennaio 2012. In questo incontro abbiamo confrontato i dati di monitoraggio a disposizione di Hera e discusso l'efficacia degli impianti di depurazione, in collaborazione col Politecnico di Milano. I risultati di questa attività sono presentati in dettaglio nel resoconto dell'Attività 5, paragrafo 5.1.1, nella presente relazione.

Altre aree dove è stata rilevata la presenza costante di PFOA nelle acque distribuite in rete sono Monza e Lodi con medie rispettivamente di 11 e 10 ng/l PFOA.

Tra le zone campionate, solamente l'area di Lodi presenta valori molto elevati di PFOS (media 110 ng/l), che si avvicinano ai limiti proposti. Questo risultato preliminare ha imposto una verifica nel secondo anno di progetto.

Approfondimenti sulla presenza di PFAS in acque potabili

Scelta dei campioni

Per una conferma dei risultati del primo anno di progetto e per un'analisi più dettagliata delle zone a rischio abbiamo effettuato campagne di raccolta di campioni di acqua potabile nella città di Roma (Tabella 3.1), nel bacino del fiume Arno (Tabella 3.1), del fiume Lambro (Tabella 3.2), nella città di Lodi e in alcuni comuni lungo il corso del fiume Adda e del fiume Serio (Tabella 3.4). E' stata inoltre stabilita una collaborazione con Metropolitana Milanese Spa che gestisce il servizio idrico integrato della città di Milano che ci ha fornito acqua di pozzi di captazione di acqua sotterranea destinata alla potabilizzazione e l'acqua dopo trattamento destinata alla distribuzione (Tabella 3.3 e 3.3bis). A seguito dei risultati delle analisi di alcuni campioni di acqua potabile raccolti nella città di Lodi è stata contattata l'ente gestore del servizio idrico della città di Lodi

(SAL) che ha fornito campioni d'acqua di pozzi di captazione di una centrale pozzi dell'area critica individuata (Tabella 3.5).

Tabella 3.1. Elenco dei siti di raccolta di campioni di acqua potabile del bacino del fiume Arno ed erogata nella città di Roma (attività 3.1).

Sigla	Descrizione	Località	Indicazioni stradali	Coordinate geografiche
TW-RO	Acquedotto di Peschiera-Capore	Salisano (RI)	Acquedotto centrale ACEA	42.259525 12.747731
TW FI	Fontanella parco	Firenze (FI)	Piazzale delle Cascine	43.781997 11.219363
TW POG	Lavandino servizi igienici	Poggio a Caiano (PO)	Villa Medicea	43.816995 11.056793
TW CAST	Fontanella parco	Castelfranco di Sotto (PI)	Parco via Garibaldi	43.694912 10.748286
TW FOR	Rubinetto esercizio commerciale	Fornacette (PI)	Piazza Kolbe	43.67194, 10.572648
TW CASC	Rubinetto esercizio pubblico	Cascina (PI)	Via Piccina	43.651514 10.554256
TW MARI	Rubinetto esercizio pubblico	Marina di Pisa (PI)	Cimitero	43.68298 10.347746

Tabella 3.2. Elenco dei siti di raccolta di campioni di acqua potabile del bacino del fiume Lambro (attività 3.1).

Sigla	Descrizione	Località	Indicazioni stradali	Coordinate geografiche
TW-BRE	Fontanella parco	Bresso (MI)	Via Papa Giovanni XXIII, 103	45.533089 9.185074
TW-CARPER	Rubinetto abitazione privata	Caronno Pertusella (MI)	Via Trieste, 1107	45.594417 9.059254
TW-COLM	Rubinetto abitazione privata	Cologno Monzese (MI)	Via Cavallotti, 25	45.52896 9.274646
TW-COR	Rubinetto cimitero	Corteolona (PV)	Strada Provinciale, 191	45.158875 9.368945
TW-ME	Rubinetto cimitero	Merone (CO)	Via Papa Giovanni XXIII, 6	45.782167 9.230155
TW-MI	Rubinetto abitazione privata	Milano	Via Orbetello 8	45.501881 9.246882
TW-PERO	Rubinetto abitazione privata	Pero (MI)	Via Trieste, 14	45.513023 9.08584
TW-POR	Rubinetto esercizio pubblico	Portalbera (PV)	Località San Pietro, 13,	45.099594 9.334019
TW-RHO	Rubinetto abitazione privata	Rho (MI)	Via Padova, 6	45.540849 9.040972
TW-SAL	Rubinetto cimitero	Sant'Angelo Lodigiano (MI)	Via Cascina Branduzza	45.232032 9.403993
TW-IRSA	Rubinetto abitazione privata	Brugherio (MB)	Via Mulino, 19	45.559842 9.27411

Tabella 3.3. Elenco dei campioni di acqua grezza consegnati da Metropolitana Milanese Spa (attività 3.1).

Sigla	Descrizione	Centrale pozzi
IF_CHIUSABELLA	ingresso filtri	Chiusabella
IF_CIMABUE	ingresso filtri	Cimabue
IF_SANSIRO	ingresso filtri	San Siro
IF_TONEZZA	ingresso filtri	Tonezza
IV_ASSIANO	ingresso vasche	Assiago
IV_BAGGIO	ingresso vasche	Baggio
IFLIN	ingresso filtri	Linate
IFSAL	ingresso filtri	Salemi
IFVIAL	ingresso filtri	Vialba
IFARMI	ingresso filtri	Armi
IFABBIA	ingresso filtri	Abbiategrosso
IVESTE	ingresso vasche	Este
IFCANT	ingresso filtri	Cantore
IFMART	ingresso filtri	Martini
IFPOVI	ingresso filtri	Ovidio
IFBICO	ingresso filtri	Bicocca
IFCOMA	ingresso filtri	Comasina
IFCRESC	ingresso filtri	Crescenzago
IFFELTRE	ingresso filtri	Feltre
IFGORLA	ingresso filtri	Gorla
IFITA	ingresso filtri	Italia
IFNOVA	ingresso filtri	Novara
IFPARCO	ingresso filtri	Parco
IVDXLAMBRO	ingresso vasche destro	Parco Lambro
IVSXLAMBRO	ingresso vasche sinistro	Parco Lambro
IFSUZ	ingresso filtri	Suzzani

Tabella 3.3bis. Elenco dei campioni di acqua trattata e destinata alla distribuzione consegnati da Metropolitana Milanese Spa (attività 3.1).

Sigla	Descrizione	Centrale pozzi
RI_CHIUSABELLA	Rubinetto d'igiene	Chiusabella
RI_CIMABUE	Rubinetto d'igiene	Cimabue
RI_SANSIRO	Rubinetto d'igiene	San siro
UR_TONEZZA	Uscita Rubinetto	Tonezza
UR_ASSIANO	Uscita Rubinetto	Assiago
UR_BAGGIO	Uscita Rubinetto	Baggio
RLIN	Rubinetto d'igiene	Linate
RSAL	Rubinetto d'igiene	Salemi
RVIAL	Rubinetto d'igiene	Vialba
RARMI	Rubinetto d'igiene	Armi
RABBIA	Rubinetto d'igiene	Abbiategrosso
RESTE	Rubinetto d'igiene	Este
RCANT	Rubinetto d'igiene	Cantore
RMART	Rubinetto d'igiene	Martini
ROVI	Rubinetto d'igiene	Ovidio
UBICO	Uscita Rubinetto	Bicocca
RCOMA	Rubinetto d'igiene	Comasina
URCRESC	Uscita Rubinetto	Crescenzago
URFELTRE	Uscita Rubinetto	Feltre
URGORLA	Uscita Rubinetto	Gorla
RITA	Rubinetto d'igiene	Italia
URNOVA	Uscita Rubinetto	Novara
RPARCO	Rubinetto d'igiene	Parco
URLAMBRO	Uscita Rubinetto	Parco Lambro
USUZ	Uscita Rubinetto	Suzzani

Tabella 3.4. Elenco dei siti di raccolta di campioni di acqua potabile nel comune di Lodi e nei comuni lungo il corso del fiume Adda e del fiume Serio (attività 3.1).

Sigla	Descrizione	Località	Indicazioni stradali	Coordinate geografiche
TW-LO_SBern	Rubinetto cimitero	Lodi	Viale Toscana	45.294207 9.516058
TW-LO-IVnov	Fontanella pubblica	Lodi	via IV novembre	45.311381 9.499319
TW-LO_Bianca	Rubinetto abitazione privata	Lodi	Via Biancardi	45.309183 9.501969
TW-LO_10maggio	Fontanella pubblica	Lodi	Via 10 maggio	45.318161 9.507526
TW-LO_Torretta	Rubinetto esercizio commerciale	Lodi	Viale Milano, 91	45.322401 9.482732
TW-LO_Tova	Rubinetto abitazione privata	Lodi	Via Tovaiera	45.32225 9.464414
TW-LO_SGrato	Fontanella pubblica	Lodi	Via San Grato	45.32400 9.463066
TW-LO-FO	Rubinetto abitazione privata	Lodi	Via Fogazzaro 3	45.316245 9.495742
TW-LO-Lutero	Rubinetto abitazione privata	Lodi	via M. Lutero	45.306844 9.480125
TW-LO-Gandini	Rubinetto abitazione privata	Lodi	via Gandini	45.311115 9.492441
TW-LO-Vinci	Rubinetto abitazione privata	Lodi	via Leonardo da Vinci	45.305395 9.490019
TW-LO-Vecchio	Rubinetto abitazione privata	Lodi	via Lodi Vecchio	45.310888 9.486755
TWLO-Fasc	Fontanella pubblica	Lodi	via Fascetti	45.307161 9.498857
TW-LOV_CODA	Rubinetto privato	Lodi Vecchio (LO)	via Codazzi	45.301667 9.423945
TW-LOV_FRE	Rubinetto privato	Lodi Vecchio (LO)	via Fregoni	45.301682 9.425365
TW-MONT	Fontanella pubblica	Montodine (CR)	Via lungo Serio	45.282194 9.710301
TW-RIOLO	Rubinetto esercizio commerciale	Riolo (LO)	Via Felice Cavallotti	45.325931 9.515457
TW-MAIRA	Rubinetto esercizio commerciale	Mairago (LO),	Strada Provinciale 26	45.269571 9.588743
TW-CAVE	Rubinetto esercizio commerciale	Cavenago d'Adda (LO)	Via Roma	45.28347 9.603648
TW-TAVAZ	Rubinetto esercizio commerciale	Tavazzano (LO)		45.327953 9.405448
TW-MELE	Fontanella pubblica	Melegnano (MI)	Piazza della Vittoria	45.357468 9.32417
TW-MULAZZANO	Fontanella cimitero	Mulazzano (LO)		45.374217 9.399827
TW-PAULLO	Fontanella cimitero	Paullo (MI)		45.416949 9.404111
TW-ZELO	Fontanella cimitero	Zelo Buon Persico (LO)		45.411768 9.431319

TW-MERLINO	Fontanella cimitero	Merlino (LO)		45.433816 9.429957
TW-TRUCAZZANO	Rubinetto esercizio commerciale	Trucazzano (MI)	Via Lombardia, 19	45.485034 9.467529
TW-PIEV	Rubinetto privato	Pieve Fissiraga (LO)		45.263757 9.458839
TW-MASSA	Rubinetto privato	Massalengo (LO)		45.264013 9.491776
TW-CORN	Rubinetto privato	Cornegliano Laudense (LO)		45.287448 9.489373
TW-CAS	Rubinetto privato	Castelnuovo Bocca D'Adda	Via Alessandro Spelta, 3	45.113057 9.867775
TWAR	Fontanella pubblica	Arcagna fraz. Montanaso Lombardo (LO)		45.34367 9.451196
TWMONTA	Fontanella cimitero	Montanaso Lombardo (LO)		45.335706 9.462183
TWGAL	Fontanella cimitero	Galgagnano (LO)		45.358011 9.442617
TWQUA	Fontanella cimitero	Quartiano fraz Mulazzano (LO)		45.358237 9.422908
TWVILLA	Fontanella cimitero	Villavesco fraz Tavazzano con Villavesco (LO)		45.336913 9.404075
TWCASALM	Fontanella cimitero	Casalmaiocco (LO)		45.351964 9.366868
TWCASALP	Rubinetto privato	Casalpusterlengo (LO)	Via Marzagaglia, 8	45.171434 9.647237
TWVISI	Pozzo privato (profondità 124 m)	Castelverde Cremona, fr. Ossalengo	Azienda Visigalli	45.187217 10.023827

Tabella 3.5. Elenco dei campioni di acqua di pozzo di captazione consegnati da Società Acque Lodigiane (attività 3.1).

Sigla	Descrizione	Località
P5_SGRA	Pozzo di captazione	Lodi, centrale pozzi San Grato
P6_SGRA	Pozzo di captazione	Lodi, centrale pozzi San Grato
P7_SGRA	Pozzo di captazione	Lodi, centrale pozzi San Grato
P16_SGRA	Pozzo di captazione	Lodi, centrale pozzi San Grato
P333_SGRA	Pozzo di captazione	Lodi, centrale pozzi San Grato

Risultati

Tabella 3.6 Macrodescrittori fisico-chimici determinati sui campioni di acqua potabile del fiume Arno ed erogata nella città di Roma (attività 3.1).

Sigla	Descrizione	Data di Campionamento	Località	pH °C	Conducibilità μS/cm	Sodio mg/L	Potassio mg/L	Magnesio mg/L	Calcio mg/L	Cloruro mg/L	Solfato mg/L	Nitrato mgN/L
TW-RO	Acquedotto di Peschiera-Capore	16 giugno 2013	Salisano (RI)	7.3	583	1.0	0.7	19.4	61.0	4.3	10.6	0.6
TW FI	Fontanella parco	24 luglio 2013	Firenze (FI)	7.56	489	42.0	49.0	0.8	34.7	3.4	13.8	50.1
TW POG	Lavandino servizi igienici	24 luglio 2013	Poggio a Caiano (PO)	7.09	1093	76.7	136.0	4.1	47.5	1.8	24.3	134.0
TW CAST	Fontanella parco	24 luglio 2013	Castelfranco di Sotto (PI)	7.56	985	70.9	34.2	1.3	88.1	1.5	25.2	66.5
TW FOR	Rubinetto esercizio commerciale	24 luglio 2013	Fornacette (PI)	7.29	1091	78.2	38.0	1.0	102.9	1.8	29.6	77.5
TW CASC	Rubinetto esercizio pubblico	25 luglio 2013	Cascina (PI)	7.39	1079	79.4	37.7	1.0	150.8	2.3	28.3	65.0
TW MARI	Rubinetto esercizio pubblico	25 luglio 2013	Marina di Pisa (PI)	7.33	608	47.1	83.0	0.8	34.2	2.4	12.0	89.9

Tabella 3.7 Macrodescrittori fisico-chimici determinati sui campioni di acqua potabile del bacino del fiume Lambro (attività 3.1).

Sigla	Descrizione	Data di Campionamento	Località	pH °C	Conducibilità μS/cm	Sodio mg/L	Potassio mg/L	Magnesio mg/L	Calcio mg/L	Cloruro mg/L	Solfato mg/L	Nitrato mgN/L
TW-BRE	Fontanella parco	20 nov 2012	Bresso (MI)	7.47	604	13.7	1.8	16.1	59.7	27.6	49.6	8.5
TW-CARPER	Rubinetto abitazione privata	22 nov 2012	Caronno Pertusella (MI)	8.21	205.3	6.25	0.85	5.96	26.65	<5	<5	3.41
TW-COLM	Rubinetto abitazione privata	20 nov 2012	Cologno Monzese (MI)	7.48	642	18.4	1.7	20.3	53.9	29.7	34.9	5.4
TW-COR	Rubinetto cimitero	20 nov 2012	Corteolona (PV)	7.93	348	10.7	1.5	11.1	43.5	6.6	12.5	<0.2
TW-ME	Rubinetto cimitero	20 nov 2012	Merone (CO)	7.65	454	6.6	1.5	12.1	64.0	9.3	15.1	3.3
TW-MI	Rubinetto abitazione privata	20 nov 2012	Milano	7.26	718	21.4	1.6	23.1	58.6	43.4	50.9	7.3
TW-PERO	Rubinetto abitazione privata	22 nov 2012	Pero (MI)	7.67	302.7	7.78	0.93	9.11	38.08	12.54	15.63	4.45
TW-POR	Rubinetto esercizio pubblico	20 nov 2012	Portalbera (PV)	7.33	770	28.7	2.0	25.3	93.1	46.8	71.6	4.6
TW-RHO	Rubinetto abitazione privata	20 nov 2012	Rho (MI)	7.55	471	15.2	1.2	13.5	57.3	24.0	37.0	9.5
TW-SAL	Rubinetto cimitero	18 nov 2012	Sant'Angelo Lodigiano (MI)	7.79	768	8.2	1.5	8.0	30.8	5.3	<5	<0.2
TW-IRSA	Rubinetto abitazione privata	10 dic 2012	Brugherio (MB)	7.65	580	17.8	1.9	20.3	74.2	26.5	26.7	4.9

Tabella 3.8 Macrodescrittori fisico-chimici determinati sui campioni di acqua potabile nel comune di Lodi e nei comuni lungo il corso del fiume Adda e del fiume Serio (attività 3.1).

Sigla	Descrizione	Data di Campionamento	Località	pH °C	Conducibilità $\mu\text{S}/\text{cm}$	Sodio mg/L	Potassio mg/L	Magnesio mg/L	Calcio mg/L	Cloruro mg/L	Solfato mg/L	Nitrato mgN/L
TW-MONT	Fontanella pubblica	30-mag-2012	Montodine (CR)	8.06	355	11.0	0.6	12.7	64.8	1.0	4.5	0.2
		13-set-2012		7.99	420	25.7	4.2	11.3	49.5	32.4	31.7	4.1
TW-MAIRA	Rubinetto esercizio commerciale	30-mag-2012	Mairago (LO),	8.23	335	10.3	1.1	12.0	57.7	3.2	< 4	< 0.2
TW-CAVE	Rubinetto esercizio commerciale	30-mag-2012	Cavenago d'Adda (LO)	8.14	349	10.3	0.8	12.6	54.5	2.8	< 4	< 0.2
TW-LO_SBern	Rubinetto cimitero	30-mag-2012	Lodi	8.06	335	7.5	1.0	12.2	61.9	3.4	5.2	< 0.2
TW-LO-IVnov	Fontanella pubblica	30-mag-2012	Lodi	7.86	469	9.8	1.5	13.9	69.3	14.3	29.0	0.3
		13-set-2012		7.79	534	9.6	3.1	18.7	53.4	17.8	35.0	0.5
		14-giu-2013		7.53	512	8.6	3.0	18.3	60.2	17.7	35.3	0.4
TW-LO_Bianca	Rubinetto abitazione privata	30-mag-2012	Lodi	7.82	473	9.1	1.3	13.8	66.4	13.7	30.4	0.5
TW-LO_10maggio	Fontanella pubblica	30-mag-2012	Lodi	7.89	422	7.7	1.1	12.7	71.6	10.5	28.2	0.7
		13-set-2012		7.70	494	7.8	2.4	17.3	55.3	13.1	34.0	1.0
TW-LO_Torretta	Rubinetto esercizio commerciale	30-mag-2012	Lodi	7.81	422	5.9	0.8	11.8	73.0	7.7	28.7	1.2
TW-LO_SGrato	Fontanella pubblica	30-mag-2012	Lodi	7.83	427	5.9	0.8	11.8	72.5	7.5	28.4	1.2
		13-set-2012		7.75	447	5.9	1.6	15.4	48.6	8.7	33.1	1.5
		04-dic-2012		n.d.	n.d.	6.1	1.7	16.1	55.6	8.7	33.2	1.4
TW-RIOLO	Rubinetto esercizio commerciale	30-mag-2012	Riolo (LO)	7.73	476	6.6	0.9	14.1	90.7	9.4	35.3	2.7
TW-LO-FO	Rubinetto abitazione privata	22-ott-2012	Lodi	7.72	459	6.1	1.7	15.9	63.0	8.5	31.9	1.3
TW-LO-Lutero	Rubinetto abitazione privata	22-ott-2012	Lodi	7.64	444	6.2	1.7	15.7	61.4	9.2	33.1	1.4
TW-LO-Gandini	Rubinetto abitazione privata	22-ott-2012	Lodi	7.55	449	5.8	1.6	15.4	61.2	8.4	31.9	1.3
TW-LO-Vinci	Rubinetto abitazione privata	22-ott-2012	Lodi	7.27	448	5.9	1.6	15.6	62.7	9.2	32.2	1.4
TW-LO-	Rubinetto abitazione	22-ott-2012	Lodi	7.72	453	6.0	1.7	15.8	62.6	8.3	31.8	1.3



Vecchio	privata	14-giu-2013		7.59	477	4.4	1.5	15.0	54.4	8.5	32.0	1.2
TWLO-Fasc	Fontanella pubblica	14-giu-2013	Lodi	7.49	411	8.1	2.5	17.7	51.9	16.2	33.9	0.5
TW-LOV_CODA	Rubinetto privato	22-ott-2012	Lodi Vecchio (LO)	6.66	544	7.2	2.1	17.8	75.4	14.1	43.4	<0.2
TW-LOV_FRE	Rubinetto privato	22-ott-2012	Lodi Vecchio (LO)	7.99	528	7.2	2.2	17.3	41.4	13.8	43.1	<0.2
TW-TAVAZ	Rubinetto esercizio commerciale	13-set-2012	Tavazzano (LO)	7.67	651	7.2	1.9	22.0	55.6	18.6	45.5	7.4
TW-MELE	Fontanella pubblica	13-set-2012	Melegnano (MI)	7.92	263	6.6	1.4	10.8	28.3	<5	<5	0.3
TW-MULAZZANO	Fontanella cimitero	13-set-2012	Mulazzano (LO)	7.76	561	10.2	1.2	18.8	52.2	16.5	37.6	4.2
TW-PAULLO	Fontanella cimitero	13-set-2012	Paullo (MI)	7.80	393	5.4	1.4	17.0	46.2	<5	<5	0.9
TW-ZELO	Fontanella cimitero	13-set-2012	Zelo Buon Persico (LO)	7.63	516	6.7	1.3	17.9	60.0	9.8	27.7	3.7
TW-MERLINO	Fontanella cimitero	13-set-2012	Merlino (LO)	7.66	536	7.0	1.4	19.7	56.2	9.8	23.0	3.8
TW-TRUCAZZANO	Rubinetto esercizio commerciale	13-set-2012	Trucazzano (MI)	7.82	391	5.1	1.2	16.6	41.4	<5	21.1	2.8
TW-PIEV	Rubinetto privato	22-ott-2012	Pieve Fissiraga (LO)	7.73	458	8.8	2.3	15.0	63.8	13.1	34.6	0.6
TW-MASSA	Rubinetto privato	22-ott-2012	Massalengo (LO)	7.91	419	5.8	2.0	13.9	58.7	9.5	31.9	0.8
TW-CORN	Rubinetto privato	22-ott-2012	Cornegliano Laudense (LO)	8.11	385	10.0	1.8	16.3	49.3	5.8	<5	<0.2
TW-CAS	Rubinetto privato	22-nov-2012	Castelnuovo Bocca D'Adda	n.d.	n.d.	19.4	2.4	16.2	50.1	26.9	21.0	<0.2
TWAR	Fontanella pubblica	04-dic-2012	Arcagna fraz. Montanaso Lombardo (LO)	7.75	526	6.3	1.7	19.4	76.6	13.4	38.2	5.2
TWMONTA	Fontanella cimitero	04-dic-2012	Montanaso Lombardo (LO)	7.65	525	6.3	1.7	19.2	59.4	13.5	38.4	5.2
TWGAL	Fontanella cimitero	04-dic-2012	Galgagnano (LO)	7.8	470	5.9	1.6	17.2	48.3	8.7	29.6	2.7
TWQUA	Fontanella cimitero	04-dic-2012	Quartiano fraz Mulazzano (LO)	7.39	728	13.2	1.2	22.7	61.2	21.0	41.1	12.3
TWVILLA	Fontanella cimitero	04-dic-2012	Villavesco fraz Tavazzano con Villavesco (LO)	7.55	653	7.7	2.0	23.1	50.3	18.6	48.1	7.4
TWCASALM	Fontanella cimitero	04-dic-2012	Casalmiocco (LO)	7.76	515	10.8	1.6	16.6	65.1	17.5	41.1	2.9



TWCASALP	Rubinetto privato	22-nov-2012	Casalpusterlengo (LO)	7.58	505	12.1	2.5	18.1	64.6	14.6	47.2	0.5
TWVISI	Pozzo privato (profondità 124 m)	Giu-2012	Castelverde Cremona	7.7	409	13.7	1.2	11.8	62.3	1.5	<5	<0.2

Composti Perfluorurati PFAS: Concentrazioni in ng/L

Tabella 3.9. Concentrazioni di perfluorurati misurate nei campioni di acqua potabile del fiume Arno ed erogata nella città di Roma (attività 3.1).

Sigla	Data	Località	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA	PFBS	PFHxS	PFOS
			ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L
TW-RO	11/06/2013	Acquedotto Peschiera	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
TWFI	24/07/2013	Firenze	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
TWPOG	24/07/2013	Poggio a Caiano	<LOD	<LOD	1	3	20	5	1	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
TWCAST	24/07/2013	Castelfranco di sotto	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
TWFOR	24/07/2013	Fornacette	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
TWCASI	25/07/2013	Cascina	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
TWMARI	25/07/2013	Marina di Pisa	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
LOD			5	2	0,2	0,2	0,5	0,5	0,5	0,5	1	1	5	2,5

Tabella 3.10 Concentrazioni di perfluorurati misurate nei campioni di acqua potabile del bacino del fiume Lambro (attività 3.1).

Sigla	Data	Località	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDaDA	PFBS	PFHxS	PFOS
			ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L
TW-BRE	20/11/12	Bresso (MI)	20	3	4		10	<LOD	<LOD	<LOD	4	<LOD	<LOD	3
TW-CARPER	22/11/12	Caronno Pertusella (MI)	22	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	5	<LOD	<LOD	<LOD
TW-COLM	20/11/12	Cologno Monzese (MI)	28	5	10	16	47	9	<LOD	<LOD	5	2	<LOD	30
	20/02/13		16	<LOD	<LOD	2	37	3	<LOD	<LOD		<LOD	<LOD	13
TW-COR	20/11/12	Corte Olona (PV)	34	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	4	<LOD	<LOD	<LOD
TW-ME	20/11/12	Merone (CO)	6	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	4	<LOD	<LOD	6
TW-MI	20/11/12	Milano Via Orbetello 8	11	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	4	<LOD	<LOD	<LOD
TW-PERO	22/11/12	Pero (MI)	25	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	3	5	<LOD	<LOD	<LOD
TW-POR	20/11/12	Portabella (PV)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	3	<LOD	<LOD	<LOD
TW-RHO	20/11/12	Rho (MI)	35	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	3	<LOD	<LOD	<LOD
TW-SAL	20/11/12	Sant'Angelo Lodigiano (MI)	70	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	3	<LOD	<LOD	<LOD
	17/07/13		<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	2	<LOD	<LOD	3
TW-IRSA	18/04/12	Brugherio (MB)	<LOD	4	3	2	11	1	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	6
	17/05/12		<LOD	<LOD	1	3	12	3	0.7	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	16
	30/05/12		<LOD	<LOD	3	3	10	2	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	8
	26/06/12		7	<LOD	5	4	14	2	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	13
	19/07/12		<LOD	<LOD	5	5	15	2	<LOD	<LOD	<LOD	3	<LOD	16
	08/11/12		29	<LOD	4	5	17	3	2	2	2	<LOD	<LOD	9
	19/07/13		<LOD	<LOD	<LOD	2	11	1	2	4	3	<LOD	<LOD	6
LOD			5	2	0,2	0,2	0,5	0,5	0,5	0,5	1	1	5	2,5

Tabella 3.11. Concentrazioni di perfluorurati misurate nei campioni di acqua grezza consegnati da Metropolitana Milanese Spa (attività 3.1).

Sigla	Data	Descrizione	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA	PFBS	PFHxS	PFOS
			ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L
IF_CHIUSABELLA	dic-12	Chiusabella	10	<LOD	3	<LOD	14	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	16
IF_CIMABUE	dic-12	Cimabue	24	<LOD	11	<LOD	17	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	9
IF_SANSIRO	dic-12	San Siro	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	7	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	7
IF_TONEZZA	dic-12	Tonezza	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	5	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	8
IV_ASSIANO	dic-12	Assiago	31	<LOD	3	<LOD	10	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	2	<LOD	7
IV_BAGGIO	dic-12	Baggio	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	16	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	16
ILIN	feb-13	Linate	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	5	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	4
IFSAL	feb-13	Salemi	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	9	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
IFVIAL	feb-13	Vialba	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	7	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	3
IFARMI	feb-13	Armi	<LOD	4	3	<LOD	8	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	2	<LOD	<LOD
IFABBIA	feb-13	Abbiategrosso	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	5	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
IVESTE	feb-13	Este	25	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
IFCANT	feb-13	Cantore	19	4	3	<LOD	13	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
IFMART	feb-13	Martini	<LOD	6	8	3	23	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	13
IFPOVI	feb-13	Ovidio	9	<LOD	<LOD	<LOD	17	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	16
IFABBIA	mar-13	Abbiategrosso	<LOD	<LOD	2	2	7	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	2	<LOD	6
IFBICO	mar-13	Bicocca	<LOD	6	8	4	11	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	2
IFCOMA	mar-13	Comasina	<LOD	<LOD	3	2	8	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	2	<LOD	3
IFCRESC	mar-13	Crescenzago	<LOD	<LOD	4	2	13	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	2	<LOD	7
IFFELTRE	mar-13	Feltre		2	3	2	11	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	3	<LOD	7
IFGORLA	mar-13	Gorla	15	6	8	3	10	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	2	<LOD	<LOD
IFITA_01	mar-13	Italia	<LOD	8	9	2		<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	2	<LOD	<LOD
IFNOVA	mar-13	Novara	<LOD	2	6	5	20	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	14	<LOD	23
IFPARCO	mar-13	Parco	6	4	4	2	10	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	2	<LOD	4



IVDXLAMBRO	mar-13	Parco Lambro	9	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
IVSXLAMBRO	mar-13	Parco Lambro	<LOD	<LOD	2	2	9	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	2	<LOD	11
IFSUZ	mar-13	Suzzani	10	4	6	2	7	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	2	<LOD	5
LOD			5	2	0,2	0,2	0,5	0,5	0,5	0,5	1	1	5	2,5

Tabella 3.12 Concentrazioni di perfluorurati misurate nei campioni di acqua trattata e destinata alla distribuzione consegnati da Metropolitana Milanese Spa (attività 3.1).

Sigla	Data	Descrizione	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA	PFBS	PFHxS	PFOS
			ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L
RI_CHIUSABELLA	dic-12	Chiusabella	50	<LOD	3	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
RI_CIMABUE	dic-12	Cimabue	38	3	11	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
RI_SANSIRO	dic-12	San siro	32	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
UR_TONEZZA	dic-12	Tonezza	55	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
UR_ASSIANO	dic-12	Assiago	33	<LOD	3	<LOD	8	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	7
UR_BAGGIO	dic-12	Baggio	11	<LOD	<LOD	<LOD	16	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	11
RLIN	feb-13	Linate	11	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	5
RSAL	feb-13	Salemi	<LOD	<LOD	3	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
RVIAL	feb-13	Vialba	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	2	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
RARM	feb-13	Armi	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
RABBIA	feb-13	Abbiategrosso	14	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
RETE	feb-13	Este	12	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
RCANT	feb-13	Cantore	22	7	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
RMART	feb-13	Martini	33	8	2	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
ROVI	feb-13	Ovidio	23	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
RABBIA	mar-13	Abbiategrosso	8	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
UBICO	mar-13	Bicocca	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
RCOMA	mar-13	Comasina	<LOD	<LOD	3	2	6	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	2	<LOD	4
URCRESC	mar-13	Crescenzo	23	4	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
URFELTRE	mar-13	Feltre	8	4	6	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	2	<LOD	<LOD
URGORLA	mar-13	Gorla	<LOD	6	6	3	11	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	3	<LOD	<LOD
RITA	mar-13	Italia	<LOD	6	8	4	6	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	2	<LOD	<LOD
URNOVA	mar-13	Novara	20	3	7	5	17	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	14	<LOD	16
RPARCO	mar-13	Parco	<LOD	2	4	<LOD	3	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	2	<LOD	<LOD
URLAMBRO	mar-13	Lambro	<LOD	<LOD	2	2	10	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	2	<LOD	14



USUZ	mar-13	Suzzani	<LOD	3	3	2	5	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	1	<LOD	1
LOD			5	2	0,2	0,2	0,5	0,5	0,5	0,5	1	1	5	2,5

Tabella 3.13 Concentrazione di perfluorurati misurate nei campioni di acqua potabile nel comune di Lodi e nei comuni lungo il corso del fiume Adda e del fiume Serio (attività 3.1).

Sigla	Data	Località	PFBA ng/L	PFPeA ng/L	PFHxA ng/L	PFHpA ng/L	PFOA ng/L	PFNA ng/L	PFDA ng/L	PFUnDA ng/L	PFDoDA ng/L	PFBS ng/L	PFHxS ng/L	PFOS ng/L
TW-LO_SBerrn	30/05/12	Lodi (LO), Cimitero San Bernardo	<LOD	<LOD	0.5	0.4	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	5
TW-LO_IVNov	30/05/12	Lodi (LO), via IV novembre	<LOD	<LOD	1.3	1	3	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	13/09/12		<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	2	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	14/06/13		<LOD	<LOD	<LOD	1	5	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	7
TW-LO_Biancardi	30/05/12	Lodi (LO), Via Biancardi 18	<LOD	<LOD	2.4	1	6	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	12	40
TW-LO_10maggio	30/05/12	Lodi (LO) Ponte 10 maggio	<LOD	<LOD	5.5	2	8	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	26	86
	13/09/12		<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	9	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	18	76
TW-LO_Torretta	30/05/12	Lodi (LO) Viale Milano 91	<LOD	<LOD	10	2	14	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	3	45	116
TW-LO-VT	09/03/11	Lodi (LO), Via Tovaiera	n.d.	<LOD	8	1	13	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	2	n.d.	121
	28/04/11		n.d.	<LOD	2	0.4	4	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	n.d.	117
	25/07/11		<LOD	<LOD	11	<LOD	12	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	2	34	95
TW-LO_Sgrato	30/05/12	Lodi (LO) Via San Grato	<LOD	<LOD	10	2	11	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	2	45	118
	13/09/12		<LOD	<LOD	4	<LOD	15	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	41	117
	04/12/12		26	<LOD	10	<LOD	12	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	52	136
TW-LO-FO	set-12	Lodi (LO), Via Fogazzaro 3	<LOD	<LOD	9	<LOD	15	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	35	146
	22/10/12		<LOD	<LOD	10	<LOD	14	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	44	128
TW-LO-LUT	22/10/12	Lodi, via M. Lutero	<LOD	<LOD	5	<LOD	9	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	28	150
TW-LO-GAN	22/10/12	Lodi, via Gandini	20	<LOD	8	<LOD	10	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	45	136
TW-LO-VINC	22/10/12	Lodi, via Leonardo da Vinci	<LOD	<LOD	5	<LOD	6	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	24	66
TW-LO-LOV	22/10/12	Lodi, via Lodivecchio 5	12	<LOD	11	<LOD	14	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	2	44	141
	14/06/13		<LOD	<LOD	6	2	14	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	34	141
TWLO-Fasc	14/06/13	Lodi, giardini via Fascetti	<LOD	<LOD	<LOD	1	5	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	7	18
TW-LOV_CODA	22/10/12	Lodi Vecchio, via Codazzi	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD



TW-LOV_FRE	22/10/12	Lodi Vecchio, via Fregoni	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
TW-MONT	30/05/12	Montodine (CR)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	13/09/12		<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
TW-RIOLO	30/05/12	Riolo (LO)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
TW-MAIRA	30/05/12	Mairago (LO), Strada Provinciale 26	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
TW-CAVE	30/05/12	Cavenago (LO), centro paese	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
TW-TAVAZ	13/09/12	Tavazzano	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
TW-MELE	13/09/12	Melegnano	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
TW-MULAZZANO	13/09/12	Mulazzano	7	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
TW-PAULLO	13/09/12	Paullo	16	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
TW-ZELO	13/09/12	Zelo	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	6	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
TW-MERLINO	13/09/12	Merlino	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	7	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
TW-TRUCCAZZANO	13/09/12	Truccazzano	20	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
TW-PIEV	22/10/12	Pieve Fissiraga (LO)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	4.1	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	13
TW-MASSA	set-12	Massalengo (LO)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.6	<LOD	1.2	3	3	<LOD	<LOD	<LOD
	22/10/12		<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
TW-CORN	set-12	Cornegliano Laudense (LO)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	2	2	<LOD	<LOD	<LOD
	22/10/12		<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
TW-CAS	22/11/12	Castelnuovo Bocca D'Adda (LO)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	64	<LOD	<LOD	<LOD	4	<LOD	<LOD	<LOD
TWAR	04/12/12	Arcagna fraz. Montanaso Lombardo (LO)	<LOD	<LOD	18	<LOD	18	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	6	139	122
TWMONTA	04/12/12	Montanaso Lombardo (LO)	<LOD	<LOD	22	<LOD	19	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	5	141	143
TWGAL	04/12/12	Galgagnano (LO)	34	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	15
TWQUA	04/12/12	Quartiano fraz Mulazzano (LO)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	8	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	5
TWVILLA	04/12/12	Villavesco fraz Tavazzano con	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD



		Villavesco (LO)												
TWCASALM	04/12/12	Casalmaiocco (LO)	68	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
TWCASALP	22/11/12	Casalpusterlengo LO)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
TWVISI	Giugno20 13	Castelverde Cremona, fr Ossalengo (Pozzo profondità 124 m)	13	<LOD	<LOD	1	<LOD	<LOD	2	2	3	<LOD	<LOD	3
LOD			5	2	0,2	0,2	0,5	0,5	0,5	0,5	1	1	5	2,5

Tabella 3.14 Concentrazioni di perfluorurati misurate nei campioni di acqua di pozzo di captazione consegnati da Società Acque Lodigiane (attività 3.1).

Sigla	Data	Località	PFBA ng/L	PFPeA ng/L	PFHxA ng/L	PFHpA ng/L	PFOA ng/L	PFNA ng/L	PFDA ng/L	PUnDA ng/L	PDoDA ng/L	PFBS ng/L	PFHxS ng/L	PFOS ng/L
P5_SGRA	24.01.13	Lodi, campione SAL	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	1	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	12	30
P6_SGRA	24.01.13	Lodi, campione SAL	7	<LOD	11	<LOD	15	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	62	139
P7_SGRA	24.01.13	Lodi, campione SAL	15	1	24	<LOD	28	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	2	125	234
P16_SGRA	24.01.13	Lodi, campione SAL	10	<LOD	<LOD	<LOD	2	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	18	51
P333_SGRA	24.01.13	Lodi, campione SAL	<LOD	<LOD	6	<LOD	7	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	49	88
LOD			5	2	0,2	0,2	0,5	0,5	0,5	0,5	1	1	5	2,5

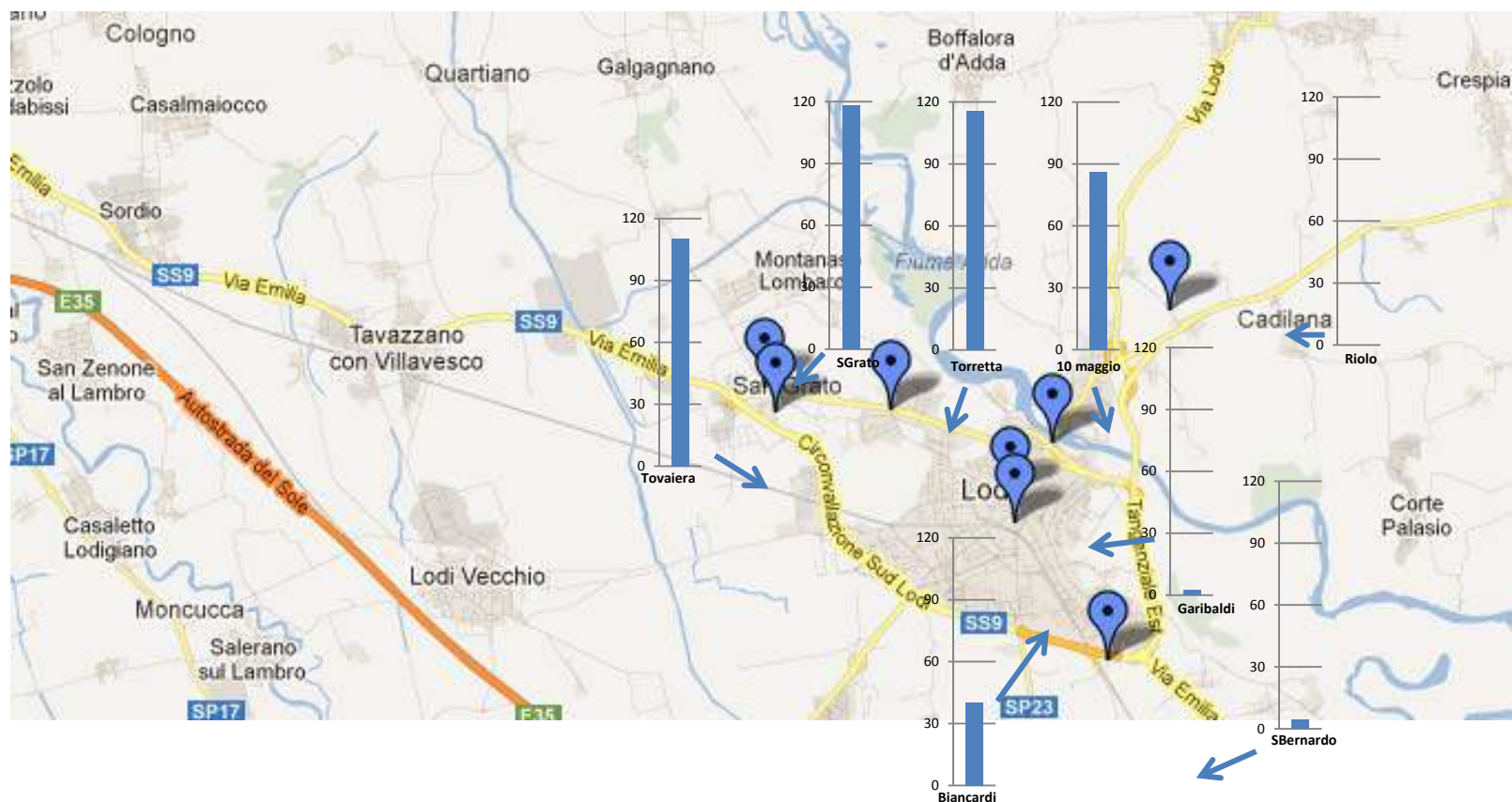


Figura 3.1 Concentrazioni di PFOS nei campioni d'acqua potabile della città di Lodi campagna 2012 (attività 3.1).

Nelle tabelle 3.6-3.8 e 3.10-3.14 sono riportati rispettivamente le concentrazioni di macrocostituenti e di PFAS misurate nei campioni di acqua potabili. L'analisi dei macrocostituenti ha lo scopo di interpretare l'origine dei diversi campioni d'acqua in quanto dipendono dal chimismo di base degli acquiferi di origine.

Per quanto riguarda i campioni raccolti a Roma e nel bacino del fiume Arno non vi sono evidenze di contaminazione (Tabella 3.9), con campioni praticamente tutti inferiori al limite di rivelabilità.

I campioni prelevati da comuni dell'hinterland milanese, in particolare nella zona nord-est (Brugherio e Cologno Monzese), presentano invece concentrazioni di qualche decina di ng/L di PFOA e PFOS (comunque molto inferiori ai limiti disponibili per le acque potabili), con massimi di 47 e 30 ng/L rispettivamente di PFOA e PFOS a Cologno Monzese (Tabella 3.10). Gli altri campioni, pur prelevati nel bacino dei fiumi Lambro e Olona, non hanno concentrazioni superiori a LOD. Tutte queste acque potabili provengono da acque di falda.

Molto interessante è la mappatura delle acque potabili di Milano, sempre provenienti da falde sotterranee, effettuata grazie alla collaborazione nei prelievi di Metropolitane Milanesi.

In tabella 3.11, dove sono riportate le concentrazioni delle acque grezze prima dei trattamenti, si può notare che quasi tutti i campioni hanno concentrazioni misurabili di PFOA e PFOS, non superiori a 20 ng/L. Le acque provenienti dagli stessi pozzi, dopo il trattamento di potabilizzazione, prelevati dai rubinetti d'igiene, hanno concentrazioni praticamente sempre < LOD a parte il PFBA, indicando una buona efficacia dei trattamenti (Tabella 3.12).

Un caso particolare è risultata la zona urbana di Lodi, dove in circa un terzo della città (Figura 3.1) sono state misurate concentrazioni di PFOS superiori a 100 ng/l, concentrazione che comincia a destare qualche preoccupazione. I dati sono stati ottenuti sia campionando utenze private che fontanelle pubbliche. L'area di Lodi in cui è stato riscontrato è quella nord-orientale, parallela alla riva destra del fiume Adda in direzione verso la via Emilia. L'andamento della falda suggerisce la presenza di una sorgente nell'hinterland sud-est di Milano. L'indagine nei comuni limitrofi e la visita agli impianti del gestore SAL hanno permesso di identificare la sorgente in un pozzo nella zona tra Montanaso e San Grato (periferia nord-ovest di Lodi) (Tabella 3.13). I dati dell'analisi dei macrodescrittori (Tabella 3.8) confermano che l'acquifero a sud di Lodi (dal campione TW-LO_SBern a Cavenago), non inquinato da PFOS, è di origine geologica diversa dall'acquifero che serve la zona Nord-est della città, nel quale sono state riscontrate le concentrazioni più alte di PFOS. Indagini condotte in collaborazione con SAL nel gennaio 2013 non sono riuscite comunque ad identificare la causa dell'inquinamento (Tabella 3.14), che tuttora persiste nella città di Lodi, come verificato in un ultimo prelievo del 14/06/13 (Tabella 3.13).

3.1.2 Acqua potabile prodotta da acque potenzialmente contaminate da PFAS: approvvigionamento idrico da acque sotterranee nelle aree dove sono ubicati insediamenti produttivi di molecole o polimeri fluorurati.

Scelta dei campioni

Dai risultati raccolti durante il primo anno di progetto sono state individuate due aree critiche le cui acque sotterranee potrebbero essere contaminate da molecole perfluorurate.

L'area di Spinetta Marengo-Alessandria dove è ubicata la produzione di fluoropolimeri della Solvay Solexis e il bacino del Fratta-Gorzone nella parte bassa della provincia di Vicenza dove è situata la produzione di composto perfluorurati della Miteni spa.

Sono state campionate acque potabili da rubinetti in esercizi commerciali in prossimità del fiume Bormida (Tabella 3.15). Inoltre è stato stabilito un accordo con l'ARPA Piemonte, Dipartimento di Alessandria, per un campionamento estensivo delle acque emunte da falda profonda, e da falda superficiale a monte e a valle

idrogeologica dell'impianto Solvay-Solexis (Tabella 3.16) e per l'analisi di alcuni campioni di acqua potabile erogata a Spinetta Marengo (Tabella 3.16).

Per quanto riguarda l'area di Vicenza sono stati raccolti campioni d'acqua a Trissino, dove è ubicato lo stabilimento della Miteni Spa, nei paesi circostanti Trissino e nei comuni del bacino del fiume Fratta-Gorzone che riceve le acque del collettore ARICA che collette le acque di cinque depuratori del distretto industriale di Vicenza compreso quello di Trissino (Tabella 3.17).

In ultimo, in concomitanza con il campionamento dei molluschi per l'attività 3.2 è stato prelevato un campione di acqua potabile della città di Goro (FE) ubicata nel delta del fiume Po (Tabella 3.18).

Tabella 3.15. Elenco dei campioni di acqua potabile nell'area circostante il sito produttivo di Spinetta Marengo (attività 3.1).

Sigla	Descrizione	Località	Indicazioni stradali	Coordinate geografiche
TW-AL_MarePa	Rubinetto esercizio commerciale	Alessandria (AL)	Via Marengo	44.909189 8.636173
TW-AL-CP	Rubinetto esercizio commerciale	Alessandria (AL)	Corso Romita	44.906712 8.633823
TW-AL-WOK	Rubinetto esercizio commerciale	Alessandria (AL)	Via Marengo	44.909189 8.636173
TW-AL_ARPA 7213_01	Acqua potabile fornita da ARPA	Spinetta Marengo (AL)	n.d.	44.884215 8.682261
TW-AL_ARPA 7214_01	Acqua potabile fornita da ARPA	Spinetta Marengo (AL)	n.d.	44.884215 8.682261

Tabella 3.16. Elenco dei campioni di acqua sotterranea, monte e valle impianto Solvay-Solexis, consegnati da ARPA Piemonte Dipartimento di Alessandria (attività 3.1).

Sigla	Descrizione
TW-AL_ARPA28700 (Pz Monte 1)	Pozzo piezometrico falda superficiale- area Spinetta Marengo
TW-AL_ARPA28701 (Pz Valle 1)	Pozzo piezometrico falda superficiale- area Spinetta Marengo
TW-AL_ARPA28702 (Pz PP01BIS)	Pozzo piezometrico falda profonda oltre 90 m - area Spinetta Marengo
TW-AL_ARPA29012 (Pz 2)	Pozzo piezometrico falda superficiale- area Spinetta Marengo
TW-AL_ARPA29013 (Pz 5)	Pozzo piezometrico falda superficiale- area Spinetta Marengo
TW-AL_ARPA29014 (Pz 8)	Pozzo piezometrico falda superficiale- area Spinetta Marengo
TW-AL_ARPA29015 (Pz 21)	Pozzo piezometrico falda superficiale- area Spinetta Marengo
TW-AL_ARPA29016 (Pz 22)	Pozzo piezometrico falda superficiale- area Spinetta Marengo
TW-AL_ARPA31044 (PZ Bolla)	Pozzo di Captazione 96 m, Strada Bolla angolo via Frugarolo
TW-AL_ARPA1517/2012/AL-01 (PZ 3) 60822	n.d
TW-AL_ARPA1517/2012/AL-02 (PZ MONTE1) 60823	Pozzo piezometrico falda superficiale- area Spinetta Marengo
TW-AL_ARPA1517/2012/AL-04 (PZ 9) 61077	n.d
TW-AL_ARPA1517/2012/AL-05 (PZ 18) 61079	n.d
TW-AL_ARPA1517/2012/AL-07 (PZ 6) 61251	n.d
TW-AL_ARPA1517/2012/AL-08 (PZ 10) 61252	n.d
TW-AL_ARPA1517/2012/AL-09 (PZ 8) 61254	n.d

Tabella 3.17. Elenco dei siti di raccolta di campioni di acqua potabile nell'area circostante il sito produttivo di Trissino e nei comuni lungo il corso del fiume Fratta-Gorzone (attività 3.1).

Sigla	Descrizione	Località	Indicazioni stradali	Coordinate geografiche
TW-TRI	Esercizio commerciale	Trissino (VI) (Monte Miteni)	Via Roma	45.563283 11.375846
TW-TEZ	Campetto sportivo, fontanella	Tezze (VI) (valle Miteni)		45.682229 11.706741
TW-ARZI	Esercizio commerciale	Arzignano (VI) (valle Miteni)		45.522947 11.334257
TW-MONORSO	Cimitero, fontanella	Montorso Vicentino (VI)		45.488148 11.363933
TW-MONTBE	Esercizio commerciale	Montebello Vicentino (VI)	Via Po 26	45.454833 11.387197
TW-MONMAG	Esercizio commerciale	Montecchio Maggiore (VI)	SS246	45.498376 11.421483
TW-PERZ	Cimitero, fontanella	Perzacco (VR)		45.363514 11.186092
TW-ALBA	Esercizio commerciale	Albaredo (VR)	Piazza V. Emanuele	45.317901 11.267353
TW-COL	Cimitero, fontanella	Cologna Veneto (VI)		44.967288 11.897027
TW-ESTE	Esercizio commerciale	Este (PD)	Via Prodoscimi	45.230249 11.665245
TW-DOLF	Esercizio commerciale	Dolfina Cavarzere (VE)	Valcerere Dolfina 45/A	45.150327 12.212491
TW-MOT	Esercizio commerciale	Motta (VI)	SS Pasubio 10/A	45.600407 11.494946
TWSBONI	Chiesa S. Abbondio, fontanella	San Bonifacio (VR)		45.395467 11.274201
TWZE	Cortile presso Parrocchiale	Zevio (VR)	Piazza Santa Toscana	45.374669 11.136421
TWOPP	Cimitero, fontanella con tubo di gomma	Oppeano (VR)		45.308413 11.17277
TWMINE	fontanella	Minerbe (VR)	Piazza della Chiesa	45.241294 11.329794
TWBEVI	Cimitero, fontanella	Bevilacqua (VR)		45.233649 11.398008
TWMONTA	fontanella	Montagnana (PD)	Porta Rocca degli Alberi	45.230959 11.463275
TWPOIA	Cimitero, fontanella	Poiana Maggiore (VI)		45.290286 11.500869
TWNOVE	fontanella	Noventa Vicentina (VI)	P.zza Villa Barbarigo	45.292702 11.537518
TWAGU	Esercizio commerciale	Agugliaro (VI)	Via Zanella 8	45.325071 11.58362
TWPILA	Cimitero, fontanella	Pilastro, fraz. Lonigo (VI)		45.388475 11.387966
TWCOL	Cimitero, fontanella	Cologna Veneto (VI)		44.967288 11.897027
TWBAG	P.zza Chiesa, fontanella	Bagnolo (VI)	Piazza della Chiesa	45.356774 11.372284
TWLONI	palazzo Pisani, fontanella	Lonigo (VI)	Piazza Garibaldi	45.388535 11.388867
TWMD	Esercizio commerciale	Meledo (VI)		45.429841

				11.412892
TWVICIMO	Esercizio commerciale	Vicenza	Via Paolo Lioy	45.545357 11.547786
TWVICBEB	B&B casa Palladio, privato	Vicenza	Contrà Santa Caterina 84	45.542096 11.550876
TWMAR	Cimitero, fontanella	Marano Vicentino (VI)		45.69419 11.431603
TWSCHIO	Esercizio commerciale	Schio (VI)	Via Paraiso 2	45.709131 11.36531
TWVALD	Esercizio commerciale	Valdagno (VI)	Parco della Favorita 2	45.648758 11.307546
TWCORNE	Cimitero, fontanella	Cornedo Vicentino (VI)		45.615478 11.337619
TWBRO	Esercizio commerciale	Brogliano (VI)	Via Meucci 42	45.588335 11.36767
TWTRIPLE	Esercizio commerciale	Trissino (VI)	Via Stradella San Antonio 6	45.588576 11.36767
TWTRIVE	Campo sportivo, fontanella	Trissino (VI)	Via Verdi	45.564485 11.372724
TWARZI	Cimitero, fontanella	Arzignano (VI)		45.522646 11.334107
TWMONTBE	fontanella	Montebello Vicentino (VI)	via XXIV Maggio	45.457482 11.387004
TWMONMAG	Esercizio commerciale	Montebellio Maggiore (VI)	SS11 ang. Via Dante	45.493052 11.428674
TW BONA	Cimitero, fontanella	Bonavigo (VR)		45.258652 11.278342
TW TER	Cimitero, fontanella	Terrazzo (VR)		45.174262 11.397965
TW LEG	Rubinetto esercizio commerciale	Legnago (VR)	p.zza Libertà 13	45.192423 11.310875
TW ROVE	Cimitero, fontanella	Roverchiarella, fraz. Roverchiara (VR)		45.260147 11.263719
TW MEG	Centro sportivo, canna di plastica	Megliadino san Vitale (PD)		45.193924 11.524265
TW BAD PO	fontanella	Badia Polesine (RO)	Via Stazione	45.09514 11.486953
TW MERL	Cimitero, fontanella con canna di plastica	Merlara (PD)		45.167636 11.441731
TW PIAC ADI	Cimitero, fontanella	Piacenza d'Adige (PD)		45.126957 11.544642
TW VIGHI	Cimitero, fontanella	Vighizzolo d'Este (PD)		45.177167 11.625888

Tabella 3.18. Campionamento di acqua potabile nel delta del fiume Po.

Sigla	Descrizione	Località	Indicazioni stradali	Coordinate geografiche
TW GORO	Rubinetto esercizio commerciale	Goro	Via Aldo Moro, 78	44.853526 12.294084

Risultati

Tabella 3.19 Macrodescrittori fisico-chimici determinati sui campioni di acqua potabile nell'area circostante il sito produttivo di Spinetta Marengo (attività 3.1).

Sigla	Descrizione	Data di Campionamento	Località	pH °C	Conducibilità µS/cm	Sodio mg/L	Potassio mg/L	Magnesio mg/L	Calcio mg/L	Cloruro mg/L	Solfato mg/L	Nitrato mgN/L
TW-AL_Mare	Rubinetto esercizio commerciale	16 maggio 2012	Alessandria (AL)	7.2	428	7.3	0.3	17.0	57.3	11.0	26.1	2.4
TW-AL-CP	Rubinetto esercizio commerciale	06 luglio 2012	Alessandria (AL)	7.0	414	8.21	0.35	18.15	59.99	11.69	28.35	10.93
TW-AL-WOK	Rubinetto esercizio commerciale	16 ottobre 2012	Alessandria (AL)	7.9	433	7.3	0.7	21.1	43.4	11.0	26.9	2.5
TW-AL_ARPA 7213_01	Acqua potabile fornita da ARPA	28-feb-2013	Spinetta Marengo (AL)	n.d.	n.d.	13.7	0.9	18.1	52.6	5.9	5.2	1.1
TW-AL_ARPA 7214_01	Acqua potabile fornita da ARPA	28-feb-2013	Spinetta Marengo (AL)	n.d.	n.d.	22.5	1.1	15.6	46.4	7.2	5.5	1.7

Tabella 3.20 Macrodescrittori fisico-chimici determinati sui campioni di acqua sotterranea, monte e valle impianto Solvay-Solexis, consegnati da ARPA Piemonte Dipartimento di Alessandria (attività 3.1).

Sigla	Data di Campionamento	Località	pH °C	Conducibilità µS/cm	Sodio mg/L	Potassio mg/L	Magnesio mg/L	Calcio mg/L	Cloruro mg/L	Solfato mg/L	Nitrato mgN/L
AL_ARPA28700 (Pz Monte 1)	18/06/2012	Pozzo piezometrico falda superficiale-area Spinetta Marengo	7.36	753	13.3	0.56	9.1	149.5	31.3	52.1	90.9
AL_ARPA28701 (Pz Valle 1)	18/06/2012	Pozzo piezometrico falda superficiale-area Spinetta Marengo	7.40	752	23.0	1.29	10.3	127.4	35.8	58.3	71.9
AL_ARPA28702 (Pz PP01BIS)	18/06/2012	Pozzo piezometrico falda profonda oltre 90 m - area Spinetta Marengo	7.90	404	7.9	0.36	11.9	79.9	12.1	18.8	53.1
AL_ARPA29012 (Pz 2)	19/06/2012	Pozzo piezometrico falda superficiale-area Spinetta Marengo	7.39	792	21.0	1.06	13.4	109.0	35.5	61.5	74.7
AL_ARPA29013 (Pz 5)	19/06/2012	Pozzo piezometrico falda superficiale-area Spinetta Marengo	7.41	863	28.4	0.96	16.1	125.9	60.5	123.9	53.0
AL_ARPA29014 (Pz 8)	19/06/2012	Pozzo piezometrico falda superficiale-area Spinetta Marengo	7.44	769	19.3	1.05	13.7	94.8	33.9	52.7	93.0
AL_ARPA29015 (Pz 21)	19/06/2012	Pozzo piezometrico falda superficiale-area Spinetta Marengo	7.57	739	21.0	1.15	9.3	90.5	38.7	45.4	69.9

AL_ARPA29016 (Pz 22)	19/06/2012	Pozzo piezometrico falda superficiale- area Spinetta Marengo	7.60	670	18.9	1.44	10.6	107.5	33.3	55.9	44.3
AL_ARPA31044 (PZ Bolla)	02/07/2012	Pozzo di Captazione 96 m, Strada Bolla angolo via Frugarolo	7.64	442	8.5	0.31	9.0	75.0	10.8	11.7	33.8
AL_ARPA1517/2012/A L-01 (PZ 3) 60822	3/12/12	n.d.	8.1	441	10.3	1.0	17.8	62.9	14.3	10.0	5.0
AL_ARPA1517/2012/A L-02 (PZ MONTE1) 60823	3/12/12	Pozzo piezometrico falda superficiale- area Spinetta Marengo	7.6	1293	71.2	2.7	20.2	193.2	73.4	280.8	11.7
AL_ARPA1517/2012/A L-04 (PZ 9) 61077	4/12/12	n.d.	7.7	478	8.9	1.1	26.4	42.4	10.2	23.4	2.3
AL_ARPA1517/2012/A L-05 (PZ 18) 61079	4/12/12	n.d.	7.9	412	8.5	1.0	26.2	44.9	9.2	19.9	1.5
AL_ARPA1517/2012/A L-07 (PZ 6) 61251	5/12/12	n.d.	8.0	348	16.2	0.8	15.8	52.6	6.1	6.9	1.9
AL_ARPA1517/2012/A L-08 (PZ 10) 61252	5/12/12	n.d.	7.7	414	11.6	3.3	26.1	45.0	10.1	12.2	3.0
AL_ARPA1517/2012/A L-09 (PZ 8) 61254	5/12/12	n.d.	7.9	406	8.9	1.0	25.4	46.6	8.1	18.0	1.4

Tabella 3.21 Macrodescrittori fisico-chimici determinati sui campioni di acqua potabile nell'area circostante il sito produttivo di Trissino e nei comuni lungo il corso del fiume Fratta-Gorzzone (attività 3.1).

Sigla	Descrizione	Data	Località	pH °C	Conducibilità μS/cm	Sodio mg/L	Potassio mg/L	Magnesio mg/L	Calcio mg/L	Cloruro mg/L	Solfato mg/L	Nitrato mgN/L
TW BONA	Cimitero, fontanella	30/04/13	Bonavigo (VR)	8.00	622	24.4	1.0	26.8	53.6	28.3	52.4	3.6
TW TER	Cimitero, fontanella	30/04/13	Terrazzo (VR)	8.06	629	24.7	1.2	25.9	59.1	26.4	49.8	3.8
TW LEG	Rubinetto esercizio commerciale	30/04/13	Legnago (VR)	7.92	618	24.2	0.9	26.1	55.3	26.6	50.7	4.2
TW ROVE	Cimitero, fontanella	30/04/13	Roverchiaretta, fraz. Roverchiara (VR)	8.20	271.5	3.5	1.2	10.3	31.6	2.2	16.1	0.2
TW MEG	Centro sportivo, canna di plastica	30/04/13	Megliadino san Vitale (PD)	8.10	367	3.8	1.5	11.7	44.9	4.6	16.6	1.4
TW BAD PO	fontanella	30/04/13	Badia Polesine (RO)	7.79	256.3	4.8	1.4	8.0	28.4	12.2	22.6	1.1

TW MERL	Cimitero, fontanella con canna di plastica	30/04/13	Merlara (PD)	7.81	281.5	6.3	1.5	8.4	30.5	16.2	24.1	1.2
TW PIAC ADI	Cimitero, fontanella	30/04/13	Piacenza d'Adige (PD)	8.03	291.3	5.9	1.6	8.8	33.8	16.1	24.9	1.2
TW VIGHI	Cimitero, fontanella	30/04/13	Vighizzolo d'Este (PD)	8.13	361	3.8	1.5	11.7	44.4	<5	17.4	1.6

Tabella 3.22 Macrodescrittori fisico-chimici determinati sull'acqua potabile nel delta del fiume Po.

Sigla	Descrizione	Data di Campionamento	Località	pH °C	Conducibilità $\mu\text{S/cm}$	Sodio mg/L	Potassio mg/L	Magnesio mg/L	Calcio mg/L	Cloruro mg/L	Solfato mg/L	Nitrato mgN/L
TW GORO	Rubinetto esercizio commerciale	30/04/13	Goro	7.9	346	12.6	2.2	8.5	37.1	28.4	33.3	2.3

Tabella 3.23 Concentrazioni di perfluorurati misurate nei campioni di acqua potabile nell'area circostante il sito produttivo di Spinetta Marengo (attività 3.1).

Sigla	Data	Località	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA	PFBS	PFHxS	PFOS
			ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L
TW-AL_Mare	16/05/12	Alessandria (AL)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
TW-AL-CP	15/06/12	Alessandria (AL)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	06/07/12		<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	29/08/12		<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
TW-AL-WOOK	16/10/12	Alessandria (AL)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
TW-AL_ARPA 7213_01	05/02/13	Spinetta Marengo (AL)	47	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
TW-AL_ARPA 7214_01	05/02/13	Spinetta Marengo (AL)	23	<LOD	<LOD	<LOD	3.6	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
LOD			5	2	0,2	0,2	0,5	0,5	0,5	0,5	1	1	5	2,5

Tabella 3.24 Concentrazioni di perfluorurati misurate nei campioni di acqua sotterranea, monte e valle impianto Solvay-Solexis, consegnati da ARPA Piemonte Dipartimento di Alessandria (attività 3.1).

Sigla	Data	Località	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDaDA	PFBS	PFHxS	PFOS
			ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L
AL_ARPA28700 (Pz Monte 1)	18/06/12	Pozzo piezometrico falda superficiale-area Spinetta Marengo	<LOD	11	16	82	3175	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
AL_ARPA28701 (Pz Valle 1)	18/06/12	Pozzo piezometrico falda superficiale-area Spinetta Marengo	<LOD	<LOD	39	84	2376	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
AL_ARPA29012 (Pz 2)	19/06/12	Pozzo piezometrico falda superficiale-area Spinetta Marengo	<LOD	4	42	100	2938	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
AL_ARPA29013 (Pz 5)	19/06/12	Pozzo piezometrico falda superficiale-area Spinetta Marengo	<LOD	62	842	761	29886	34	34	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
AL_ARPA29014 (Pz 8)	19/06/12	Pozzo piezometrico falda superficiale-area Spinetta Marengo	<LOD	<LOD	44	80	1902	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
AL_ARPA29015 (Pz 21)	19/06/12	Pozzo piezometrico falda superficiale-area Spinetta Marengo	<LOD	<LOD	51	85	2014	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
AL_ARPA29016 (Pz 22)	19/06/12	Pozzo piezometrico falda superficiale-area Spinetta Marengo	<LOD	<LOD	161	252	12089	17	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
AL_ARPA1517/2012/AL-02 (PZ MONTE1) 60823	03/12/12	Pozzo piezometrico falda superficiale-area Spinetta Marengo	125	<LOD	30	56	8663	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
AL_ARPA31044 (PZ Bolla)	02/07/12	Pozzo di Captazione 96 m, Strada Bolla angolo via Frugarolo	<LOD	8	7	<LOD	2	<LOD	1	1	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD



AL_ARPA28702 (Pz PP01BIS)	18/06/12	Pozzo piezometrico falda profonda oltre 90 m - area Spinetta Marengo	<LOD	15	10	<LOD	2	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
AL_ARPA1517/2012/AL-01 (PZ 3) 60822	03/12/12	n.d.	31	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	7
AL_ARPA1517/2012/AL-04 (PZ 9) 61077	04/12/12	n.d.	75	<LOD	<LOD	<LOD	91	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
AL_ARPA1517/2012/AL-05 (PZ 18) 61079	04/12/12	n.d.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
AL_ARPA1517/2012/AL-07 (PZ 6) 61251	05/12/12	n.d.	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	3	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
AL_ARPA1517/2012/AL-08 (PZ 10) 61252	05/12/12	n.d.	29	<LOD	18	<LOD	105	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
AL_ARPA1517/2012/AL-09 (PZ 8) 61254	05/12/12	n.d.	107	13	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
LOD			5	2	0,2	0,2	0,5	0,5	0,5	0,5	1	1	5	2,5

Tabella 3.25 Concentrazioni di perfluorurati misurate nei campioni di acqua potabile nell'area circostante il sito produttivo di Trissino e nei comuni lungo il corso del fiume Fratta-Gorzone (attività 3.1).

Sigla	Data	Località	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA	PFBS	PFHxS	PFOS
			ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L
TW-TRI	25/10/2012	Trissino (VI)	<LOD	<LOD	11	5	195	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	9	<LOD	19
	15/02/2013		<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	15/02/2013		<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
TW-TEZ	25/10/2012	Tezze (VI)	30	2	16	2	172	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	7	<LOD	11
TWARZI	25/10/2012	Arzignano (VI)	<LOD	5	17	3	171	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	7	<LOD	6
	15/02/2013		5	<LOD	8	<LOD	170	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	6	<LOD	7
TW-MONORSO	25/10/2012	Montorso Vicentino (VI)	15	2	17	5	43	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	84	12	63
TW-MONTBE	25/10/2012	Montebello Vicentino (VI)	30	4	21	3	36	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	62	8	36
	15/02/2013		<LOD	5	12	<LOD	31	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	50	7	37
TW-MONMAG	25/10/2012	Montecchio Maggiore (VI)	35	<LOD	8	<LOD	70	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	27	<LOD	20
	15/02/2013		22	9	16	<LOD	127	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	44	<LOD	18
TW-PERZ	24/10/2012	Perzacco (VR)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0
TW-ALBA	24/10/2012	Albaredo (VR)	553	139	240	77	1886	<LOD	5	<LOD	<LOD	319	36	99
	14/02/2013		206	154	160	57	1528	<LOD	3	<LOD	<LOD	316	33	88
TW-COL	25/10/2012	Cologna Veneto (VI)	401	188	219	74	1502	<LOD	4	<LOD	<LOD	312	35	82
	14/02/2013		226	123	145	46	1340	<LOD	2	<LOD	<LOD	302	31	72
TW-ESTE	24/10/2012	Este (PD)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
TW-DOLF	24/10/2012	Dolfina Cavarzere (VE)	<LOD	10	14	4	27	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	44	6	27
TW-MOT	25/10/2012	Motta (VI)	41	<LOD	<LOD	<LOD	9	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
TWSBONI	14/02/2013	San Bonifacio (VR)	35	14	20	<LOD	29	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	10	<LOD	<LOD
TWZE	14/02/2013	Zevio (VR)	16	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
TWOPP	14/02/2013	Oppeano (VR)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
TWMINE	14/02/2013	Minerbe (VR)	207	168	195	63	1518	<LOD	1	<LOD	<LOD	322	36	71
TWBEVI	14/02/2013	Bevilacqua (VR)	271	130	153	51	1410	<LOD	3	<LOD	<LOD	279	27	69
TWMONTA	14/02/2013	Montagnana (PD)	239	140	167	59	1467	<LOD	2	<LOD	<LOD	335	33	69



TWPOIA	14/02/2013	Poiana Maggiore (VI)	209	153	168	61	1528	<LOD	2	<LOD	<LOD	347	31	69
TWNOVE	14/02/2013	Noventa Vicentina (VI)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0
TWAGU	14/02/2013	Agugliaro (VI)	153	82	107	32	727	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	136	10	35
TWPILA	14/02/2013	Pilastro, fraz. Lonigo (VI)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	11	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0
TWBAG	14/02/2013	Bagnolo (VI)	218	118	143	51	1205	<LOD	2	<LOD	<LOD	289	29	81
TWLONI	14/02/2013	Lonigo (VI)	226	154	178	63	1529	<LOD	3	<LOD	<LOD	341	35	90
TWMD	14/02/2013	Meledo (VI)	90	56	73	20	514	<LOD		<LOD	<LOD	105	6	25
TWVIC	14/02/2013	Vicenza	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	6	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	14/02/2013		<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	15/02/2013		<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	9	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	4
TWMAR	15/02/2013	Marano Vicentino (VI)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
TWSCHIO	15/02/2013	Schio (VI)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
TWVALD	15/02/2013	Valdagno (VI)	6	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
TWCORNE	15/02/2013	Cornedo Vicentino (VI)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
TWBRO	15/02/2013	Brogliano (VI)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
TWBONA	14/02/2013	Bonavigo (VR)	289	139	177	58	1514	<LOD	3	<LOD	<LOD	316	34	75
	30/04/2013		279	233	205	100	1499	2	3	<LOD	<LOD	247	28	91
TWTER	30/04/2013	Terrazzo (VR)	283	267	205	87	1255	2	3	<LOD	<LOD	286	29	88
TWLEG	30/04/2013	Legnago (VR)	250	178	169	<LOD	1225	2	6	<LOD	1	207	25	94
TWROVE	30/04/2013	Roverchiaretta (VR)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	3	<LOD	<LOD	<LOD	2	<LOD	<LOD	5
TWMEG	30/04/2013	Megliadino san Vitale (PD)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	3
TWBADPOL	30/04/2013	Badia Polesine (RO)	38	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	4
TWMERL	30/04/2013	Merlara (PD)	13	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	3
TWPIACADI	30/04/2013	Piacenza d'Adige (PD)	21	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	3
TWVIGHI	30/04/2013	Vighizzolo d'Este (PD)	8	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	4
LOD			5	2	0,2	0,2	0,5	0,5	0,5	0,5	1	1	5	2,5

Tabella 3.26 Concentrazioni di perfluorurati misurate nell'acqua potabile nel delta del fiume Po.

Sigla	Data	Località	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA	PFBS	PFHxS	PFOS
			ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L
TWGORO	30/4/2013	Goro (FE)	33	10	7	2	24	2	3	3	<LOD	4	<LOD	5
LOD			5	2	0,2	0,2	0,5	0,5	0,5	0,5	1	1	5	2,5

Sono stati prelevati campioni di acqua potabile ad Alessandria, in quartieri limitrofi all'insediamento industriale di Spinetta Marengo, che hanno presentato concentrazioni inferiori al limite di rivelabilità.

L'indagine sui campioni d'acqua potabile prelevati da rubinetti di Alessandria e Spinetta Marengo ha dato esito negativo, non essendo mai misurabili PFAS, in particolare PFOA (Tabella 3.23). Diverso è il quadro se si vanno ad esaminare i campioni prelevati da pozzi piezometrici nell'area dello stabilimento industriale ed in zone limitrofe (Tabella 3.24). In una campagna intensiva sulle falde più superficiali, non utilizzate a scopo potabile, a valle idrogeografica dell'insediamento produttivo, nei campioni prelevati dal Dipartimento Provinciale di Alessandria dell'Arpa abbiamo misurato fino a 30 mg/L di PFOA. Benchè allo stato attuale questa contaminazione non sembra aver raggiunto gli strati più profondi della falda, questa situazione è da monitorare con attenzione per l'elevata stabilità e persistenza di questa classe di composti. Inoltre sarebbe necessario valutare l'eventuale uso irriguo e per l'abbeveraggio del bestiame dell'acqua di prima falda prelevata dai pozzi nelle cascine limitrofe.

Per quanto riguarda la situazione in Veneto, rimandiamo al paragrafo appositamente dedicato a questo caso di studio che integra le informazioni su acque potabili e acque superficiali (paragrafo 3.3.2)

L'acqua prelevata a Goro nel Delta del Po (Tabella 3.26), di probabile provenienza golenale dal Po, ha concentrazioni simili a quelle misurate a Ferrara, per il commento delle quali rimandiamo al paragrafo 5.1.1.

3.2 Misura della presenza di PFAS in molluschi raccolti in aree di influenza del fiume Po (delta del Po)

Area di studio e campionamento: Sacca di Goro

La Sacca di Goro è una delle lagune salmastre di maggiori dimensioni dell'Alto Adriatico e si estende per circa 2000 ettari. La Sacca fa parte del Parco Naturale del Delta del Po, e riceve uno dei rami deltizi del Po: Po di Goro. Storicamente riceveva anche l'apporto dal Po di Volano che ora non è più attivo.

Confina a nord ovest con il Bosco della Mesola, a nord con l'argine del Po di Goro. A sud lo Scannone delimita il confine con il mare Adriatico: una bocca di circa 1500 m tra il Lido di Volano e la punta dello Scannone mette in comunicazione la Sacca con il mare aperto. L'intero comprensorio lagunare può essere suddiviso in tre ambienti differenti: la Sacca propriamente detta caratterizzata da acque aperte, la Valle di Gorino caratterizzata da fitti canneti e lo Scannone di Goro, una barra di sabbia che si estende dalla foce del Po di Goro verso il Lido di Volano (Fig. 3.2)



Figura 3.2 La Sacca di Goro (con i siti di campionamento)

La profondità media della Sacca di Goro è attorno ai 60 cm, riceve acqua salata dal mare e acqua dolce dal Po di Goro (tramite la chiusa di Gorino), dal Canal Bianco e da tutti i canali che raccolgono l'acqua della pianura circostante. La commistione d'acque dolci e salate determina un tenore salmastro (circa 23‰ di salinità). Il fondale interno della Sacca è caratterizzato da sedimenti fini (argillosi e limosi) e fondali sabbiosi dove le correnti sono più forti, ovvero presso l'imboccatura a mare della Sacca. La Sacca di Goro è, da un punto di vista ambientale, molto importante perché residuo di una tipologia lagunare costiera molto diffusa prima delle grandi bonifiche perpetuate negli ultimi 150 anni. Le peculiarità ecologiche di quest'ambiente permettono l'insediamento e la presenza di importanti comunità vegetali ed animali. Per questo motivo è annoverata tra le zone umide d'importanza internazionale ai sensi della Convenzione di Ramsar.

Sono stati scelti tre siti di campionamento differentemente impattati dalle acque del fiume Po. In ogni sito sono stati misurati temperatura e ossigeno disciolto e sono stati campionati acqua, sedimento e organismi. Il campionamento è stato effettuato il 29 aprile 2013. (Tabella 3.26)

1° sito: Laguna di Goro – Punta di Volano: sito poco impattato dal Po ma che riceve le acque scolanti delle campagne circostanti

2° sito: Laguna di Goro – Zona Nursery (confine Palchetto-COPEGO): zona di riproduzione delle vongole, sito poco impattato, contatto diretto con l’acqua dell’Adriatico

3° sito: Laguna di Goro – Bagnasciuga Zona Est: sito impattato, che riceve l’acqua dal Po di Goro

Nel medesimo campionamento è stata campionata l’acqua del Po alla stazione di chiusura di bacino a Pontelagoscuro (FE) e l’acqua del Po di Goro a monte della sacca a Mesola (FE).

I sedimenti sono stati prelevati durante il campionamento nella laguna di Goro, parallelamente ai campioni di acqua, utilizzando una draga. Per ogni sito sono stati effettuati 3 prelievi: sono state individuate 3 aree per ogni sito di campionamento e in ciascuna di queste è stata effettuata 1 dragata indipendente. Il materiale prelevato, appartenente ai primi 5-8 cm di sedimento, è stato omogeneizzato con un cucchiaino e trasferito in falcon etichettate di polipropilene da 50 mL. Tutti i campioni sono stati trasportati in laboratorio al buio in un frigo con panetti di ghiaccio. Quindi da ogni campione sono stati prelevati 5 g di sedimento che sono stati posti conservati già nel solvente utilizzato per la successiva estrazione. La frazione rimasta è stata congelata fino al momento della misurazione del carbonio organico.

Gli animali, raccolti durante il campionamento nella Sacca di Goro, sono molluschi bivalvi, precisamente *Tapes philippinarum* e *Mytilus galloprovincialis*. Queste specie sono state scelte perché sono allevate nel delta del Po, ricevono quindi gli apporti del fiume, per quanto riguarda i composti perfluoroalchilici, e pertanto possono fornire un buon quadro di esposizione ambientale. Inoltre, essendo specie commestibili, possono essere usate per valutare il rischio effettivo per la popolazione.

Per ogni sito sono stati raccolti 30 esemplari di ogni specie (Fig 3.3). Questi esemplari sono stati messi in retine etichettate e trasportati al buio in frigoriferi con panetti di ghiaccio fino al laboratorio. Gli animali sono quindi stati sgusciati, pesati per ottenere un campione di 10 g e posti in falcon di polipropilene con solvente per l’estrazione.



Figura 3.3 Fasi di raccolta di vongole e mitili nella laguna di Goro

Tabella 3.26. Siti di campionamento nella sacca di Goro e del delta del Po

Sigla	Descrizione	Località	Coordinate geografiche
LAG-GORO-PVOLAN	Laguna di Goro	Punta Volano	44°49'12.20"N 12°17'14.37"E
LAG-GORO-NURS	Laguna di Goro	Nursery (confine Palchetto –COPEGO)	44°48'23.21"N 12°18'22.98"E
LAG-GORO-EST	Laguna di Goro	Bagnasciuga zona est	44°47'43.19"N

			12°20'23.07"E
PO-GO-MES	Po	Mesola (FE)	44.924999, 12.231114
PO-PLS	Po	Pontelagoscuro (FE); chiusura di bacino del Po	44.88819, 11.6086

I campioni acquosi prelevati nella campagna di Goro sono stati presi sia in tre siti nella Sacca di Goro sia nel fiume Po alla stazione di chiusura (Po-PLS) che nel ramo di Po che convoglia le acque nella sacca di Goro (Po-GO-MES).

In tabella 3.27 osserviamo che la temperatura della laguna è costante nelle tre stazioni e più alta di quella del fiume. La conducibilità dei campioni della Sacca di Goro è elevata, ma è normale per campioni salmastri, ricchi di soluti, soprattutto sodio e cloruro. La differenza tra Punta Volano e le altre stazioni probabilmente riflette l'impatto dei canali che raccolgono l'acqua delle campagne circostanti e sfociano a Lido di Volano.

Tabella 3.27 Macrodescrittori dei campioni acquosi prelevati nella campagna di Goro, aprile 2013

Sigla	Descrizione	Località	T °C	Ossigeno mg/L	Ossigeno %	pH a 20 °C	Conducibilità µS/cm
LAGGOROPVOLANO	Sacca di Goro	Punta di Volano	18,7	8,0	85	8,1	10.440
LAGGORONURS	Sacca di Goro	Zona Nursery	18,9	7,3	78	8,4	20.260
LAGGOROEST	Sacca di Goro	Bagnasciuga Zona Est	19,2	7,4	80	8,3	20.940
PO_GO_MES	Po	Mesola (FE)	15,3	8,8	88	8,1	323

L'analisi in cromatografia ionica, effettuata solo sui campioni fluviali di PO_GO_MES e Po-PLS (tabella 3.28), mostrano che l'acqua del Po di Goro a Mesola è identica a quella in chiusura di bacino a Pontelagoscuro e quindi non riceve significativi apporti nell'ultimo tratto prima della foce.

Tabella 3.28 Concentrazioni di anioni e cationi nei campioni prelevati nella campagna di Goro, aprile 2013.

Sigla	Sodio mg/L	Potassio mg/L	Magnesio mg/L	Calcio mg/L	Cloruro mg/L	Solfato mg/L	N-Nitrato mgN/L
PO_GO_MES	9,4	1,9	8,7	34,2	12,0	33,4	1,9
Po-PLS	10,3	1,9	9,0	34,8	13,0	34,4	1,7

I risultati dei campioni acquosi mostrano concentrazioni di PFPeA, PFHxA, PFOA, PFBS, PFOS molto simili tra loro (Tab 3.29). Ciò indica che non c'è una differenza tra i diversi siti all'interno della laguna e sono tutti ugualmente influenzati dal fiume.

Nei sedimenti prelevati nei tre siti di campionamento (Tab 3.30-3.32) la percentuale di carbonio organico è inferiore all'1%. La percentuale inferiore è registrata nella "nursery", cioè la zona più aperta al mare e che mostra un sedimento sabbioso. Le concentrazioni della maggior parte dei PFAS sono inferiori al limite di rivelabilità, solo il PFOA è presente in tutti i campioni, con concentrazioni che variano da 0,05 ng/g a 0,35 ng/g.

Nelle vongole (Tab 3.30-3.32) il contenuto lipidico è pari all'1,5% del peso totale, con una prevalenza di glicolipidi (circa il 62%). I lipidi neutri sono circa il 17% della frazione lipidica mentre i fosfolipidi sono l'8%, la percentuale rimanente non è stata determinata.

Nei mitili invece il contenuto lipidico è pari all'1,8% del peso totale. La composizione lipidica è molto simile a quella delle vongole, con i glicolipidi che rappresentano più del 60% della frazione lipidica, i lipidi neutri il 12% e i fosfolipidi il 9%. La percentuale rimanente non è stata determinata.

L'analisi degli estratti delle vongole ha mostrato che le concentrazioni degli acidi perfluorocarbossilici vanno da LOD a 4,5 ng/g, mentre gli acidi perfluorosolfonici da LOD a 1,1 ng/g. Il composto con la concentrazione media più alta è il PFOA (4,5 ng/g nei campioni della zona nursery, 4,2 ng/g nelle vongole della zona est e 2,2 ng/g nei campioni di Punta Volano), mentre le concentrazioni di PFBS, PFHxS e PFPeA non superano la soglia di rilevabilità.

Nei mitili le concentrazioni sono sempre inferiori a quelle delle vongole, in particolare per il PFOA, che è stato misurato in concentrazione di 0,1 ng/g negli organismi prelevati dalla zona nursery e da Punta Volano e 0,3 ng/g negli animali della zona est.

Anche nel caso dei sedimenti e degli organismi bentonici non si notano significative differenze tra i siti scelti.

Tabella 3.29 Concentrazioni (ng/L) dei PFAS misurate nei campioni di acqua prelevati nella campagna di Goro, aprile 2013.

Sigla	Data	Descrizione	Località	PFBA ng/L	PFPeA ng/L	PFHxA ng/L	PFHpA ng/L	PFOA ng/L	PFNA ng/L	PFDA ng/L	PFUnDA ng/L	PFDoDA ng/L	PFBS ng/L	PFHxS ng/L	PFOS ng/L
LAGGOROPVOLANO	29/04/13	Sacca di Goro	Punta di Volano	16	8	4	<0,2	15	<0,5	<0,5	1	3	1	<5	5
LAGGORONURS	29/04/13	Sacca di Goro	Zona Nursery	<5	5	3	<0,2	12	<0,5	<0,5	<0,5	3	1	<5	4
LAGGOROEST	29/04/13	Sacca di Goro	Bagnasciuga Zona Est	31	5	3	<0,2	12	<0,5	<0,5	<0,5	2	2	<5	4
PO_GO_MES	30/04/13	Po di Goro	Mesola	<5	8	4	<0,2	16	<0,5	<0,5	<0,5	2	<1	<5	5
Po-PLS	29/04/13	Po chiusura di bacino	Pontelagoscuro (FE)	<5	11	4	<0,2	20	<0,5	3	4	2	<1	<5	7

Tabella 3.30 Concentrazioni (ng/g) dei PFAS misurate nel sedimento e negli organismi prelevati nella Sacca di Goro, zona Nursery

NURSERY	SEDIMENTO														
	% Carbonio organico				PFPeA ng/g p.f.	PFHxA ng/g p.f.	PFHpA ng/g p.f.	PFOA ng/g p.f.	PFNA ng/g p.f.	PFDA ng/g p.f.	PFUnA ng/g p.f.	PFDoDA ng/g p.f.	PFBS ng/g p.f.	PFHxS ng/g p.f.	PFOS ng/g p.f.
	0,22				<0,15	<0,03	<0,05	0,18± 0,04	<0,04	<0,04	<0,02	<0,02	<0,15	<0,05	<0,10
	VONGOLE														
	% frazione lipidica totale	% lipidi neutri	% glicolipidi	% fosfolipidi	PFPeA ng/g p.f.	PFHxA ng/g p.f.	PFHpA ng/g p.f.	PFOA ng/g p.f.	PFNA ng/g p.f.	PFDA ng/g p.f.	PFUnA ng/g p.f.	PFDoDA ng/g p.f.	PFBS ng/g p.f.	PFHxS ng/g p.f.	PFOS ng/g p.f.
	1,52 ± 0,10	16,69 ± 2,18	61,94 ± 1,70	7,88 ± 4,09	<0,3	0,1 ± 0,1	0,1± 0,1	4,5 ± 1,1	0,3 ± 0,04	0,3 ± 0,1	0,2 ± 0,05	0,2 ± 0,03	<0,3	<0,1	0,6 ± 0,2
	MITILI														
	% frazione lipidica totale	% lipidi neutri	% glicolipidi	% fosfolipidi	PFPeA ng/g p.f.	PFHxA ng/g p.f.	PFHpA ng/g p.f.	PFOA ng/g p.f.	PFNA ng/g p.f.	PFDA ng/g p.f.	PFUnA ng/g p.f.	PFDoDA ng/g p.f.	PFBS ng/g p.f.	PFHxS ng/g p.f.	PFOS ng/g p.f.
	1,84 ± 0,16	12,43	61,39	9,42	<0,3	<0,1	<0,1	0,1 ± 0,03	<0,1	0,1 ± 0,05	0,3 ± 0,1	0,4 ± 0,1	<0,3	<0,1	<0,2

Tabella 3.31 Concentrazioni (ng/g) dei PFAS misurate nel sedimento e negli organismi prelevati nella Sacca di Goro, zona Est.

ZONA EST	SEDIMENTO														
	% Carbonio organico				PFPeA ng/g p.f.	PFHxA ng/g p.f.	PFHpA ng/g p.f.	PFOA ng/g p.f.	PFNA ng/g p.f.	PFDA ng/g p.f.	PFUnA ng/g p.f.	PFDoDA ng/g p.f.	PFBS ng/g p.f.	PFHxS ng/g p.f.	PFOS ng/g p.f.
	0,74				<0,15	<0,03	<0,05	0,35 ± 0,1	<0,04	<0,04	<0,02	<0,02	<0,15	<0,05	<0,10
	VONGOLE														
	% frazione lipidica totale	% lipidi neutri	% glicolipidi	% fosfolipidi	PFPeA ng/g p.f.	PFHxA ng/g p.f.	PFHpA ng/g p.f.	PFOA ng/g p.f.	PFNA ng/g p.f.	PFDA ng/g p.f.	PFUnA ng/g p.f.	PFDoDA ng/g p.f.	PFBS ng/g p.f.	PFHxS ng/g p.f.	PFOS ng/g p.f.
	1,52 ± 0,10	16,69 ± 2,18	61,94 ± 1,70	7,88 ± 4,09	<0,3	<0,1	0,1 ± 0,04	4,2 ± 1,6	0,3 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,2 ± 0,03	0,2 ± 0,02	<0,3	<0,1	0,7 ± 0,4
	MITILI														
	% frazione lipidica totale	% lipidi neutri	% glicolipidi	% fosfolipidi	PFPeA ng/g p.f.	PFHxA ng/g p.f.	PFHpA ng/g p.f.	PFOA ng/g p.f.	PFNA ng/g p.f.	PFDA ng/g p.f.	PFUnA ng/g p.f.	PFDoDA ng/g p.f.	PFBS ng/g p.f.	PFHxS ng/g p.f.	PFOS ng/g p.f.
	1,84 ± 0,16	12,43	61,39	9,42	<0,3	0,1 ± 0,08	<0,1	0,3 ± 0,1	<0,1	0,1 ± 0,06	0,3 ± 0,1	0,4 ± 0,3	<0,3	<0,1	0,2 ± 0,1

Tabella 3.32 Concentrazioni (ng/g) dei PFAS misurate nel sedimento e negli organismi prelevati nella Sacca di Goro, punta Volano.

PUNTA VOLANO	SEDIMENTO														
	% Carbonio organico				PFPeA ng/g p.f.	PFHxA ng/g p.f.	PFHpA ng/g p.f.	PFOA ng/g p.f.	PFNA ng/g p.f.	PFDA ng/g p.f.	PFUnA ng/g p.f.	PFDoDA ng/g p.f.	PFBS ng/g p.f.	PFHxS ng/g p.f.	PFOS ng/g p.f.
	0,44				<0,15	<0,03	<0,05	0,05± 0,1	<0,04	<0,04	<0,02	<0,02	<0,15	<0,05	<0,10
	VONGOLE														
	% frazione lipidica totale	% lipidi neutri	% glicolipidi	% fosfolipidi	PFPeA ng/g p.f.	PFHxA ng/g p.f.	PFHpA ng/g p.f.	PFOA ng/g p.f.	PFNA ng/g p.f.	PFDA ng/g p.f.	PFUnA ng/g p.f.	PFDoDA ng/g p.f.	PFBS ng/g p.f.	PFHxS ng/g p.f.	PFOS ng/g p.f.
	1,52 ± 0,10	16,69 ± 2,18	61,94 ± 1,70	7,88 ± 4,09	<0,3	<0,1	<0,1	2,2 ± 0,9	0,2 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,2 ± 0,05	<0,3	<0,1	1,1 ± 0,7
	MITILI														
	% frazione lipidica totale	% lipidi neutri	% glicolipidi	% fosfolipidi	PFPeA ng/g p.f.	PFHxA ng/g p.f.	PFHpA ng/g p.f.	PFOA ng/g p.f.	PFNA ng/g p.f.	PFDA ng/g p.f.	PFUnA ng/g p.f.	PFDoDA ng/g p.f.	PFBS ng/g p.f.	PFHxS ng/g p.f.	PFOS ng/g p.f.
	1,84 ± 0,16	12,43	61,39	9,42	<0,3	<0,1	0,1 ± 0,01	0,1 ± 0,02	<0,1	0,1 ± 0,05	0,1 ± 0,02	0,3 ± 0,04	<0,3	<0,1	0,2 ± 0,1

I livelli di concentrazione misurati nelle acque del ramo deltizio Po di Goro e della laguna sono simili a quelle del Po alla stazione di chiusura di bacino a Pontelagoscuro (FE). Il PFOA è il composto dominante con concentrazioni comprese tra 12 e 20 ng/L. Non è stato accertato un gradiente di contaminazione nelle acque della laguna, come invece ci aspettavamo, dalla zona che riceve l'apporto del Po di Goro in modo più diretto a quella più lontana maggiormente interessata dalle acque del mare. Probabilmente il continuo apporto dei contaminanti e la scarsa comunicazione con le acque del mare hanno reso le acque della laguna omogenee. Nel sedimento non si evidenzia una significativa contaminazione: le concentrazioni di tutti i composti sono sempre risultate prossime o sotto il limite di rivelabilità anche per i composti perfluorocarbossilici a lunga catena, che hanno un tasso di assorbimento nei sedimenti maggiore rispetto agli altri composti.

Per quanto riguarda i molluschi raccolti in laguna rileviamo una differenza tra le due specie analizzate. I mitili sono scarsamente contaminati con livelli di PFAS sotto e prossimi al limite di rivelabilità mentre *T. philippinarum* risulta contaminato da perfluorurati a lunga catena alchilica (Tab. 3.33-3.34) anche se non si evidenzia una differenza significativa tra gli esemplari raccolti nei diversi punti della laguna. E' noto che i due organismi sono esposti diversamente ai contaminanti in quanto la vongola vive immersa nel sedimento e filtra lo strato superficiale ingerendo anche particelle di sedimento mentre il mitile è sospeso in acqua e si nutre prevalentemente di alghe e batteri. Tuttavia i sedimenti sono risultati non contaminati e quindi non sembra costituiscano una sorgente significativa di contaminazione per gli organismi. La differenza nel bioaccumulo può perciò essere attribuita a differenze metaboliche. La scarsa capacità di bioaccumulo riscontrata nei mitili trova conferma dal confronto con la letteratura (Tab. 3.33): Nania et al. (2009) trovano concentrazioni inferiori a LOD per PFOA e PFOS in *Mytilus edulis* raccolti nel Mar Mediterraneo; So et al. (2006) riportano concentrazioni inferiori ai limiti di rivelabilità per tutti i composti in esemplari di *Perna viridis* raccolti in Cina; Naile et al. (2010) trovano concentrazioni tra 0,28 ng/g (PFDA) e 1,61 ng/g (PFDoDA) in mitili della Corea.

Tale fenomeno può trovare spiegazione nella presenza nei mitili di trasportatori di membrana (adenosine triphosphate (ATP)-binding cassette) che agiscono come sistemi di detossificazione, trasportando all'esterno della cellula i composti tossici e rendendoli disponibili a una rapida escrezione (Epel et al., 2008). In effetti Stevenson et al. hanno dimostrato in frammenti di branchia di *Mytilus californianus*, esposto a composti perfluorurati, rapide cinetiche di eliminazione (Stevenson et al., 2006).

Questa evidenza limita l'uso di quest'organismo come bioindicatori per l'inquinamento da composti perfluorurati, a differenza di altri contaminati per i quali i mitili sono utilizzati per il monitoraggio delle acque di mare e di transizione.

Il pattern di contaminazione ritrovato nelle vongole raccolte nella Sacca di Goro rispecchia le concentrazioni in acqua e il potenziale di bioaccumulo dei composti analizzati. Il PFOA è il composto presente a maggior concentrazione sia nelle vongole che nell'acqua; il PFOS, sebbene presente in tracce nelle acque è quello con il maggior potenziale di bioaccumulo ed infatti rilevato nelle vongole con livelli inferiori solo al PFOA; i composti a corta catena alchilica (PFPeA, PFHxA) non sono accumulati da questi organismi, mentre si rileva un bioaccumulo di composti a più lunga catena perfluorurata (PFNA, PFDA, PFUnDA e PFDoDA) anche se questi composti sono quasi sempre inferiori al limite di rilevabilità nelle acque e nei sedimenti della laguna.

Molto scarsi sono i dati, riguardanti i livelli di perfluorurati, reperibili in letteratura. Tomy et al. (2004) riportano una concentrazione di 0,3 ng/g per il PFOS in vongole prelevate nell'artico europeo, ma non sono disponibili risultati per gli acidi perfluorocarbossilici. Nania et al. (2009) ritrovano un valore di 15 ng/g di PFOA e concentrazioni <LOD per il PFOS, misurate in *Venus gallina*, una specie che vive nel Mar Mediterraneo. Sebbene i dati siano scarsi e sporadici e si riferiscano a specie con distribuzione e abitudini alimentari diverse, in generale, sembra possibile sospettare una contaminazione da composti perfluorurati, specificatamente PFOA, nel Mar Mediterraneo.

Tabella 3.33 Concentrazioni medie (ng/g p.f.) e deviazioni standard, o range, in mitili; n.d. non disponibile (Houde et al., 2011, modificata)

Specie	Località	N	anno	Tessuto	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDODA	PFHxS	PFDS	PFOS	PFOSA	Riferimento
Asia																
Green-lipped mussels (<i>Perna viridis</i>)	China		2004	whole			<0.2-0.3	<1.6	≤0.1	<1.3	<0.1	0.06-0.5		0.1-0.4	0.04-0.3	So <i>et al.</i> , 2006
Mussels	Ariake Sea, Japan	5	2003	soft tissue			9.5	1.6				<1.5		<0.3	<1.5	Nakata <i>et al.</i> , 2006
Mussels	Lake Shihwa, Korea	6	2006	soft tissue										0.6		Yoo <i>et al.</i> , 2009
Mussels	Korea	4	2008	soft tissue			0.94	nd	0.28	1.61	0.54		0.21	0.77		Naile <i>et al.</i> 2010
Blue mussels	Korea	15	2008	soft tissue			nd	nd	0.67	1.09	nd		0.22	0.34		
Europa																
Mussesl (<i>Mytilus galloprovincialis</i>)	Portugal	93		whole										37- 126		Cunha <i>et al.</i> , 2005
Blue mussels (<i>Mytilus edulis</i>)	Mediterranean Sea	400		whole			<1.5							<2		Nania <i>et al.</i> 2009
Blue mussels	Eckwarderhörne (North Sea)		1988-2008											<0.2 – 0.5	1.1 – 5.0	Rüdel <i>et al.</i> ,2011
	Königshafen (North Sea)		1993-2008											<0.2 – 0.3	0.3 -1.3	
	Darsser Ort (Baltic Sea)													<0.2 – 0.3	<0.2 – 0.3	
Mussels (<i>Mytilus galloprovincialis</i>)	Po Delta		2013	soft tissue	<0.1	<0.1	0.3±0.1	<0.1	0.1±0.06	0.2±0.1	0.4±0.3	<0.1	n.d	0.2±0.1	n.d.	Presente lavoro

Mussels			2009	whole			<0,001 - 0,01	<0,002				<0.001		<0.002 - 0,06		Gomez et al., 2011
Sud America																
Brown mussels (<i>Perna perna</i>)	South Brazil	17	2008				<0.84-14.9	<1.06-24.6	<1.17-6.0	<5.09-121.6		<0.80	<0.91	<0.95-4.70	<0.73	Quinete et al., 2009

Tabella 3.34 Concentrazioni medie (ng/g p.f.) e deviazioni standard, o range, in vongole n.d. non disponibile (Houde et al., 2011, modificata)

Specie	Località	N	anno	Tessuto	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA	PFHxS	PFDS	PFOS	Riferimento
Asia															
surf clam	Korea	7	2008	soft tissue			nd	nd	0.80	2.24	nd		0.14	4.50	Naile <i>et al.</i> , 2010
Europa															
clam (<i>Venus</i>)	Mediterranean Sea	250		whole			15							<2	Nania <i>et al.</i> , 2009
clam (<i>Tapes philippinarum</i>)	Po Delta		2013	soft tissue	<0.1	0.1±0.1	3.6±1.6	0.3±0.1	0.4±0.1	0.3±0.1	0.2±0.05	<0.1	n.d.	0.8±0.7	Presente lavoro
Artico															
Clam (<i>Myatruncata; Serripes groenlandica</i>)	E. Arctic	5	2002	whole			nd							0.3±0.09	Tomy <i>et al.</i> , 2004

In ultimo è stato stimato il rischio sanitario che può essere associato al consumo di vongole provenienti dagli allevamenti situati nell'area del Delta del Po. Il consumo medio nazionale giornaliero di molluschi freschi e surgelati è approssimativamente stimato in 4,6 g/persona, (le stime dei consumi di prodotti alimentari in Italia sono reperibili presso varie fonti ufficiali (es., Istituto Nazionale di Ricerca per gli Alimenti e la Nutrizione (INRAN), Istituto Nazionale di Statistica (ISTAT)) e il peso corporeo (p.c.) medio è stabilito in 60 kg.

Possiamo calcolare un apporto giornaliero medio di $6,1 \cdot 10^{-5}$ $\mu\text{g/kg p.c.}$ di PFOS ($0,8 \mu\text{g/kg} \cdot 0,0046\text{kg}/60\text{kg p.c.}$) e $2,7 \cdot 10^{-4}$ $\mu\text{g/kg p.c.}$ di PFOA ($3,6 \mu\text{g/kg} \cdot 0,0046\text{kg}/60\text{kg p.c.}$).

Per gli abitanti della laguna il consumo giornaliero medio stimato sale a 30 g; in questo caso otteniamo un contributo medio di $4 \cdot 10^{-4}$ $\mu\text{g/kg p.c.}$ di PFOS e di $1,8 \cdot 10^{-3}$ $\mu\text{g/kg p.c.}$ di PFOA. I valori ottenuti risultano sufficientemente bassi da far presupporre che l'assunzione complessiva possa rimanere entro i limiti previsti dall'Autorità Europea di Sicurezza Alimentare (EFSA), che sono 0,15 $\mu\text{g/kg p.c./die}$ per il PFOS e 1,5 $\mu\text{g/kg p.c./die}$ per il PFOA, quindi il rischio sanitario di questi composti associato al consumo di vongole è molto basso.

Per quanto riguarda il rischio ambientale, l'unico dato di riferimento è lo standard di qualità EQS per il PFOS di 9,1 $\mu\text{g/kg}$ stabilito dalla Direttiva 13/39/EU per il biota: i dati da noi misurati (medie 0,2-0,8 $\mu\text{g/kg}$ per PFOS) sono molto inferiori a questo EQS.

3.3 Approfondimenti sulle sorgenti di PFAS nel territorio italiano

Aree di studio

Per approfondire e confermare l'analisi delle sorgenti di perfluorurati individuate sul territorio italiano nel corso del primo anno di progetto, sono state condotte campagne di prelievo di campioni di acqua superficiale nel reticolo idrografico intorno al Polo industriale di Spinetta Marengo (Tabella 3.35), nel bacino meridionale dell'Adda e del Serio (Tabella 3.36), nel sistema idrografico Adige-Chiampo (Tabella 3.37) e in quello dei fiumi Agno, Fratta-Gorzone, Bacchiglione e Brenta (Tabella 3.38). Inoltre sono stati raccolti campioni lungo l'asta del fiume Arno e nei suoi tributari (Tabella 3.39) che ricevono acque da distretti industriali e lungo l'asta del fiume Lambro e nei principali corsi d'acqua dell'area metropolitana Milanese (Tabella 3.40).

I siti di campionamento lungo il fiume Bormida sono gli stessi selezionati durante il primo anno di progetto: due punti di campionamento lungo il fiume Bormida, nel comune di Alessandria, a monte ed a valle dello scarico del Polo industriale di Spinetta Marengo, il fiume Tanaro a valle della confluenza con il fiume Bormida e il fiume Po a monte e a valle dell'immissione del fiume Tanaro (Tabella 3.35).

Tabella 3.35. Elenco dei siti di campionamento in fiumi impattati dallo scarico dell'area industriale del Polo Chimico di Spinetta Marengo (attività 3.3).

Sigla	Descrizione	Località	Indicazioni stradali	coordinate
BO-M	Bormida a monte dello scarico industriale del Polo Chimico di Spinetta Marengo	Alessandria	Ponte della ferrovia	44.8843 8.6349
BO-V	Bormida a valle dello scarico industriale del Polo Chimico di Spinetta Marengo	Alessandria	Strada Grilla	44.92770 8.66939
TA	Tanaro a valle delle confluenze con il fiume Bormida	Rivarone (AL)	Strada Provinciale Pontecurone-Valenza	44.98405, 8.72730
Po-VA	Po a monte della confluenza del fiume Tanaro	Valenza (AL)	Strada per Pavia (SS494)	45.0512, 8.6318
Po-ISA	Po a valle della confluenza del fiume Tanaro	Isola Sant'Antonio (AL)	Strada Statale 211, Lomellina	45.0364, 8.8211

Il fiume Serio è stato campionato alla stazione di chiusura (Montodine) prima della sua confluenza con il fiume Adda. Il fiume Adda è stato campionato lungo la sua asta in 4 punti: nel centro della città di Lodi (AD-Lodi), a monte (AD-CAV) e a valle (AD-CAST) della confluenza con il fiume Serio e prima della sua confluenza con il fiume Po (AD a Maccastorna). Sono stati campionati inoltre il canale Muzza (MU), che è costituito dal prelievo di acque del fiume Adda a monte di Lodi, in prossimità della sua confluenza con il fiume Adda e il fiume Po a monte (Po-PI) ed a valle (Po-IP) dell'immissione del fiume Adda (Tabella 3.36 e Figura 3.4).

Tabella 3.36. Elenco dei siti di campionamento del bacino meridionale dell'Adda e del Serio (attività 3.3).

Sigla	Descrizione	Località	Indicazioni stradali	coordinate
SE	Serio- Stazione di chiusura	Montodine (CR)	SP591	45.283132 9.71113
AD-Lodi	Adda	Lodi (LO)	Via 10 Maggio	45.31915 9.50853
AD-CAV	Adda, a monte confluenza con il Serio	Cavenago d'Adda (LO)	Strada Persia	45.295124 9.614248
AD-CAST	Adda, a valle confluenza con il Serio	Castiglione d'Adda (LO)	Strada statale 591	45.2542 9.7002
AD	Adda- Stazione di chiusura	Maccastorna (LO)	Strada Provinciale per	45.15512

			Maccastorna	9.85357
MU	Muzza	Castiglione d'Adda (LO)	Strada statale 591	45.231805 9.700928
RogMol-M_DepLodi	Roggia Molina a monte del Depuratore di Lodi	Lodi		
RogMol-V_DepLodi	Roggia Molina a valle del Depuratore di Lodi	Lodi		
Po-PI	Fiume Po a valle della confluenza con il fiume Lambro ed a monte della confluenza con il fiume Adda	Piacenza	Via del Pontiere	45.06159 9.69732
Po-IP	Fiume Po a valle della confluenza con il fiume Adda	Isola Pescaroli (CR)	Strada Provinciale 33	45.0418 10.1816

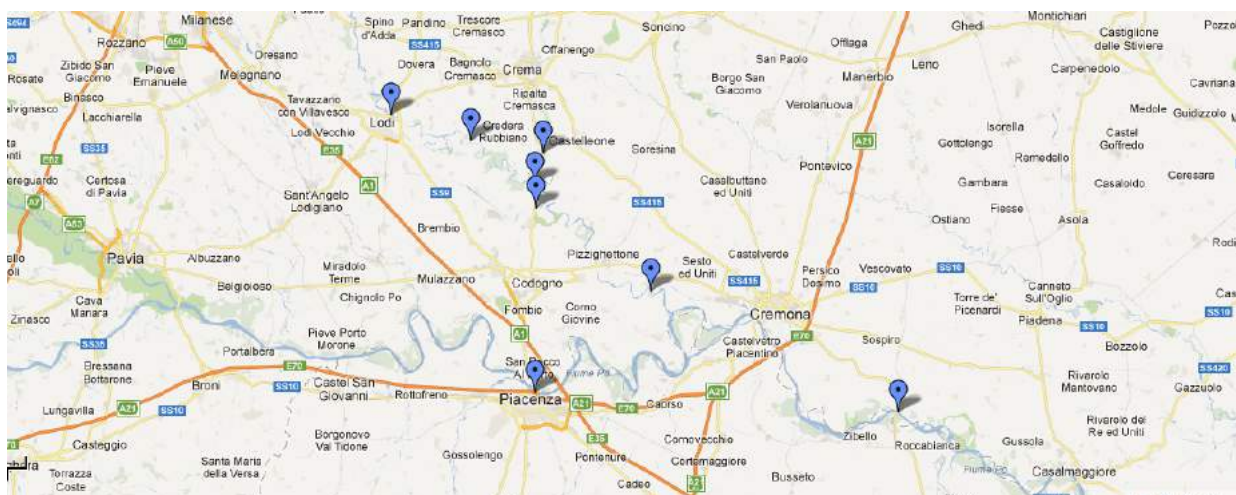


Figura 3.4. Siti di prelievo dei campioni d'acqua superficiale del bacino meridionale dell'Adda e del Serio (attività 3.3).

Tabella 3.37. Elenco dei siti di campionamento del bacino dei fiumi Chiampo e Adige (attività 3.3).

Sigla	Data	Fiume	Località	Coordinate
ADG-M_CH	24/10/2012	Adige monte Chiampo-Alpone	Zevio (VR)	45.380186, 11.135327
CH-V_ARZ	25/10/2012	Chiampo valle Arzignano, monte Alpone	Montorso Vicentino (VI)	45.489863, 11.368003
CH-V_AL	24/10/2012	Chiampo valle Alpone	Oppi (VR)	45.350336, 11.255293
ADG-V_CH	14/02/2013	Adige valle Chiampo-Alpone	Albaredo d'Adige (VR)	45.318116, 11.266451
ADG	04/05/2011	Adige chiusura bacino	Caverzere (VE)	45.139914, 12.070513

Tabella 3.38. Elenco dei siti di campionamento del bacino dei fiumi Agno, Fratta-Gorzone e Brenta (attività 3.3).

Sigla	Data	Fiume	Località	Coordinate
AG-V_VALD	15/02/2013	Agno valle Valdagno	Cornedo Vicentino	45.613797, 11.33563
AG-M_TRI	25/10/2012	Agno monte Trissino, valle Valdagno	Trissino (VI)	45.562261, 11.376486
AG-V_TRI	25/10/2012	Agno valle Trissino	Tezze (VI)	45.532327, 11.360972
AG-M_LEB	24/10/2012	Agno monte LEB	Bagnolo (VI)	45.489863, 11.368003
AG-V_LEB	14/02/2013	Agno valle LEB	Borgo Frassine (Frazione Montagnana PD)	45.258697, 11.482573
POS-V_TRI	25/10/2012	Scarico in Torrente Poscola valle di dep. Trissino	Trissino (VI)	45.544741, 11.379812
FG-M_ARICA	24/10/2012	Fratta-Gorzone a monte immissione nel collettore ARICA	Cologna Veneta (VI)	45.320817, 11.371919
FG-V_ARICA	14/02/2013	Fratta-Gorzone a valle immissione nel collettore ARICA e del canale irriguo LEB	Bevilacqua (VI)	45.231775, 11.401098
FG	24/10/2012	Fratta-Gorzone chiusura bacino	Dolfina (VE)	45.154564, 12.209229
TIMO- V_SCHIO	15/02/2013	Timonchio valle Schio	Schio (VI)	45.703422, 11.374784
OROL- V_SCHIO	25/10/2012	Orolo monte Vicenza, valle Schio	Motta (VI)	45.59224, 11.497092
BAC-M_VIC	15/02/2013	Bacchiglione Monte Vicenza	Vicenza	45.558986, 11.52375
BAC-V_VIC	15/02/2013	Bacchiglione valle Vicenza, Monte Retrone	Vicenza	45.541676, 11.555425
RET-V_VIC	15/02/2013	Retrone	Vicenza	45.541676, 11.555425
BAC	24/10/2012	Bacchiglione chiusura bacino, valle Vicenza, valle Retrone	Brenta dell'Abba (PD)	45.232077, 12.119225
BR-M_BAC	24/10/2012	Brenta monte Bacchiglione	S. Margherita di Codevigo	45.267789, 12.106798
BR	04/05/2011	Brenta chiusura bacino, valle Fratta- Gorzone	Chioggia (VE)	45.179133, 12.277708

Tabella 3.39. Elenco dei siti di campionamento dell'asta del fiume Arno e di alcuni tributari (attività 3.3).

Sigla	Descrizione	Località	Indicazioni stradali	coordinate
AR-M_SIE	Fiume Arno a monte della confluenza con il fiume Sieve	S. Clemente, Reggello (FI)	Ponte Rignano	43.721614 11.454531
AR-V_SIE	Arno valle Sieve Fiume Arno a valle della confluenza con il fiume Sieve	Pontassieve (FI)	Ponte Rosano	43.77066 11.423671
AR-V_FI	Fiume Arno a valle di Firenze	Firenze	Passerella Isolotto	43.766182 11.324798
AR-V_BISE	Fiume Arno a valle della confluenza del fiume Bisenzio	Lastra a Signa (FI)	Passerella pedonale	43.773093 11.092969
AR-CAM	Fiume Arno a valle della confluenza del fiume Ombrone	Santa Croce sull'Arno (PI)	Ponte SP 44	43.707904 10.784558
AR-CAST	Fiume Arno	Castelfranco di Sotto (PI)	Ponte	43.693663 10.748532
AR-CALCI	Arno valle S.Croce valle canali ACQUARNO	Calcinaia (PI)	Ponte via Papa Giovanni XXIII	43.681188 10.615232
AR-MARI	Fiume Arno chiusura bacino	Marina di Pisa (PI)	Da riva	43.680256 10.280278
BISE	Fiume Bisenzio	Signa (FI)	passerella	43.782613 11.1009
OM_POG	Fiume Ombrone	Poggio a Caiano (PO)	Ponte via Vittorio Emanuele	43.814378 11.06145
OM-SIGNA	Fiume Ombrone chiusura bacino	Signa (PO)	Ponte SP 45	43.791543 11.079365
M_AQUA	Canale monte depuratore ACQUARNO	Santa Croce sull'Arno (PI)	Ponte via del Bosco	43.734484 10.75917
V_AQUA	Canale valle depuratore ACQUARNO	Castelfranco di Sotto (PI)	Ponte SP 34	43.72194 10.732588

Tabella 3.40. Elenco dei siti di campionamento del fiume Lambro dei principali corsi d'acqua dell'area metropolitana Milanese (attività 3.3).

Sigla	Data	Fiume	Località	coordinate
LA-MO	17/01/2012	Lambro a monte scarico depuratore ALSI (MB)	Monza (MB)	45.56175 9.271535
LA	17/01/2012	Lambro chiusura bacino	Oriolitta (LO)	45.165881 9.531913
LA-MI	07/05/12	Lambro valle ALSI	Parco Lambro (MI)	45.498707 9.248328
ANT-CIS	21/11/2012	Antiga valle dep. Antiga	Cislago (CO)	45.661087 8.973742
SE-LEN	20/11/2012	Seveso a Nord	Lentate (MI)	45.678421 9.125504
LURA-LO	21/11/2012	Lura a Nord, valle dep. Bulgarograsso	Lomazzo (CO)	45.699046 9.036584
OL-OL	20/11/2012	Olona a Nord	Olgiate Olona (VA)	45.637147 8.892303
OL-RHO	21/11/2012	Olona monte Milano	Rho (MI)	45.521052 9.027064
SEV-BRE	20/11/2012	Seveso monte Milano	Bresso (MI)	45.536956 9.182332
LA-ME	20/11/2012	Lambro a Nord	Merone (CO)	45.771894 9.244516
LA-MELE	21/11/2012	Lambro valle dep Nosedo-Peschiera	Melegnano (MI)	45.357393 9.326398
LAMER-SAL	18/11/2012	Lambro Meridionale valle dep S.Rocco	Sant'Angelo Lodigiano (MI)	45.24069 9.407201
Olona-COR	20/11/2012	Olona valle Milano	Corte Olona (PV)	45.157076 9.35571

Campionamento

Il campionamento dei fiumi è stato condotto secondo la metodica APAT-IRSA. I campioni d'acqua sono stati prelevati tramite secchio calato dal ponte oppure direttamente nel contenitore di raccolta nei punti accessibili da riva. Per la raccolta e il trasporto dei campioni di acqua potabile e di fiume sono stati scelti vials di polietilene.

Per ogni campionamento di acqua superficiale sono state condotte le seguenti determinazioni in campo:

- condizioni termiche (temperatura dell'acqua)
- condizioni di ossigenazione (ossigeno disciolto)

I campioni d'acqua sono stati trasportati refrigerati nei laboratori del CNR-IRSA di Brugherio dove sono stati sottoposti immediatamente alla procedura di estrazione ed analisi.

Di seguito sono riportate le tabelle (Tabelle 3.41-3.46) con le misure di temperatura, ossigeno misurati in campo del reticolo idrografico intorno all'area industriale di Spinetta Marengo (attività 3.3), del bacino meridionale dell'Adda e del Serio (attività 3.3), del bacino del Lambro e dell'area veneta legata alla presenza dell'impianto Miteni di Trissino. Quando disponibile, è riportata in tabella anche la portata al momento del campionamento.

Tabella 3.41. Campionamento di fiumi impattati dallo scarico dell'area industriale del Polo Chimico di Spinetta Marengo (attività 3.3).

Sigla	Descrizione	Data di Campionamento	Portata (m ³ /s)	T °C	Ossigeno mg/L (% saturazione)
BO-M	Bormida a monte dello scarico industriale del Polo Chimico di Spinetta Marengo	16 maggio 2012	24.4	18.5	8.95 (96)
		15 giugno 2012	17.21	n.d.	n.d. (n.d.)
		06 luglio 2012	11.97	n.d.	n.d. (n.d.)
		26 luglio 2012	3.26	24.5	7.93 (95.9)
		29 agosto 2012	2.54	21.7	8.54 (97.4)
		16 ottobre 2012	18.53	14	9.86 (96.5)
		17 luglio 2013	n.d.	23	7.93 (92.5)
BO-V	Bormida a valle dello scarico industriale del Polo Chimico di Spinetta Marengo	16 maggio 2012	24.4	18.5	9.73 (105)
		15 giugno 2012	17.21	n.d.	n.d. (n.d.)
		06 luglio 2012	11.97	n.d.	n.d. (n.d.)
		26 luglio 2012	3.26	22	8.72 (100.2)
		29 agosto 2012	2.54	20.6	8.98 (100.2)
		16 ottobre 2012	18.53	15.3	9.95 (99.7)
		17 luglio 2013	n.d.	22.5	8.23 (95.1)
TA	Tanaro a valle della confluenza con il fiume Bormida	29 agosto 2012	8.17	25.3	12.05 (147.5)
		16 ottobre 2012	51.4	16.5	9.43 (98.5)
		17 luglio 2013	57.4	25.6	8.32 (102)
Po-VA	Fiume Po a monte della confluenza con il fiume Tanaro	17 luglio 2013	470	22.4	8.52 (98.4)
Po-ISA	Fiume Po a valle della confluenza con il fiume Tanaro	17 luglio 2013	527	23.7	8.47 (100.3)

Tabella 3.42. Campionamento del bacino meridionale dell'Adda e del Serio (attività 3.3).

Sigla	Descrizione	Data di Campionamento	Portata (m³/s)	T °C	Ossigeno mg/L (% saturazione)
SE	Serio- Stazione di chiusura	30 maggio 2012	n.d.	20.9	8.4 (94)
		13/09/2012	n.d.	17.9	7.8 (83)
AD-Lodi	Adda	30 maggio 2012	n.d.	18.2	8.3 (89)
		13/09/2012	n.d.	19.5	7.0 (78)
AD-CAV	Adda, a monte confluenza con il Serio	30 maggio 2012	n.d.	17.6	8.8 (92)
		13/09/2012	n.d.	19.0	6.9 (75)
AD-CAST	Adda, a valle confluenza con il Serio	30 maggio 2012	n.d.	19.8	9.1 (98)
		13/09/2012	n.d.	18.5	8.0 (87)
AD	Adda- Stazione di chiusura	30 maggio 2012	n.d.	19.3	8.6 (93)
MU	Canale Muzza	30 maggio 2012	n.d.	19.9	8.28 (91)
RogMol-M_DepLodi	Roggia Molina a monte del Depuratore di Lodi	13/09/2012	n.d.	19.2	1.6 (18)
RogMol-V_DepLodi	Roggia Molina a valle del Depuratore di Lodi	13/09/2012	n.d.	/	/
Po-PI	Fiume Po a valle della confluenza con il fiume Lambro e a monte della confluenza con il fiume Adda	30 maggio 2012	1128	20.0	7.87 (87)
Po-IP	Fiume Po a valle della confluenza con il fiume Adda	30 maggio 2012	1181	21.2	8.02 (90)

Tabella 3.43. campionamento del bacino dei fiumi Chiampo e Adige (attività 3.3). Dati di portata non disponibili.

Sigla	Descrizione	Data di campionamento	T °C	Ossigeno mg/L (% saturazione)
ADG-M_CH	Adige monte Chiampo-Alpone	24/10/2012	11.5	11.4 (104)
CH-V_ARZ	Chiampo valle Arzignano, monte Alpone	25/10/2012	16.6	12.9 (134)
		15/02/2013	n.d.	n.d.
CH-V_AL	Chiampo valle Alpone	24/10/2012	15.1	13.4 (129)
		14/02/2013	n.d.	n.d.
ADG-V_CH	Adige valle Chiampo-Alpone	24/10/2012	11.1	9.8 (89)
		14/02/2013	n.d.	n.d.
ADG	Adige chiusura bacino	24/10/2012	12.5	10.7 (100)
		30/04/2013	12.2	10.9 (101)

Tabella 3.44. Campionamento del bacino dei fiumi Agno, Fratta-Gorzone e Brenta (attività 3.3). Dati di portata non disponibili.

Sigla	Descrizione	Data di campionamento	T °C	Ossigeno mg/L (% saturazione)
AG-V_VALD	Agno valle Valdagno	15/02/2013	n.d.	n.d.
AG-M_TRI	Agno monte Trissino, valle Valdagno	25/10/2012	16.1	10.92 (113)
AG-V_TRI	Agno valle Trissino	25/10/2012	15.1	12.01 (121)
AG-V_TRI	Agno valle Trissino e Arzignano	15/02/2013	n.d.	n.d.
AG-M_LEB	Agno monte LEB	24/10/2012	14.3	11.26 (110)
		14/02/2013	n.d.	n.d.
AG-V_LEB	Agno valle LEB	24/10/2012	n.d.	n.d.
		14/02/2013	n.d.	n.d.
		30/4/2013	14.3	9.87 (96)
POS-V_TRI	Scarico in Torrente Poscola valle di dep. Trissino	25/10/2012	n.d.	n.d.
FG-M_ARICA	Fratta-Gorzone a monte immissione nel collettore ARICA	24/10/2012	13.5	7.04 (68)
		14/02/2013	n.d.	n.d.
FG-V_ARICA	Fratta-Gorzone a valle immissione nel collettore ARICA e del canale irriguo LEB	24/10/2012	12.6	10.83 (102)
		14/02/2013	n.d.	n.d.
		30/04/2013	16.8	8.18 (84)
FG	Fratta-Gorzone chiusura bacino	24/10/2012	16.1	8.65 (88)
TIMO-V_SCHIO	Timonchio valle Schio	15/02/2013	n.d.	n.d.
OROL-V_SCHIO	Orolo monte Vicenza, valle Schio	25/10/2012	16.3	12.9 (133)
BAC-M_VIC	Bacchiglione Monte Vicenza	15/02/2013	n.d.	n.d.
BAC-V_VIC	Bacchiglione valle Vicenza, Monte Retrone	15/02/2013	n.d.	n.d.
RET-V_VIC	Retrone	15/02/2013	n.d.	n.d.
BAC	Bacchiglione chiusura bacino, valle Vicenza, valle Retrone	24/10/2012	14.8	8.9 (87)
BR-M_BAC	Brenta monte Bacchiglione	24/10/2012	14.9	10.02 (99)
BR	Brenta chiusura bacino, valle Fratta-Gorzone	24/10/2012	15.4	8.61 (86)

Tabella 3.45. Campionamento dell'asta del fiume Arno e di alcuni tributari (attività 3.3). Dati di portata non disponibili.

Sigla	Descrizione	Data di Campionamento	T °C	Ossigeno mg/L (% saturazione)
AR-M_SIE	Arno monte Sieve	23/07/2013	29.1	18.8 (248)
AR-V_SIE	Arno valle Sieve	23/07/2013	27.1	8.6 (109)
AR-V_FI	Arno valle Firenze	24/07/2013	27.2	10.9 (138)
AR-V_BISE	Arno valle Bisenzio	24/07/2013	28.3	11.1 (143)
AR-CAM	Arno valle Ombrone	24/07/2013	29.0	11.1 (144)
AR-CAST	Arno valle S.Croce	24/07/2013	28.0	7.5 (96)
AR-CALCI	Arno valle S.Croce e dep. ACQUARNO	24/07/2013	29.0	9.5 (124)
AR-MARI	Arno chiusura bacino	25/07/2013	27.3	8.3 (105)
BISE	Bisenzio	24/07/2013	28.9	5.5 (71)
OM-POG	Ombrone	24/07/2013	28.9	12.6 (164)
OM-SIGNA	Ombrone	24/07/2013	29.8	7.8 (103)
M-AQUA	Canale monte depuratore ACQUARNO	24/07/2013	28.9	8.1 (106)
V-AQUA	Canale valle depuratore ACQUARNO	24/07/2013	30.2	7.2 (95)

Tabella 3.46. Campionamento del fiume Lambro dei principali corsi d'acqua dell'area metropolitana Milanese (attività 3.3). Dati di portata non disponibili.

Sigla	Descrizione	Data di Campionamento	T °C	Ossigeno mg/L (% saturazione)
LA-MO	Lambro a monte scarico depuratore ALSI (MB)	17/01/2012	n.d.	n.d. (n.d.)
		20/11/2012	10.8	10.0 (92)
LA-MI	Lambro valle ALSI	06/04/12	n.d.	n.d. (n.d.)
		28/04/12	n.d.	n.d. (n.d.)
		07/05/12	n.d.	n.d. (n.d.)
		21/11/2012	n.d.	n.d. (n.d.)
ANT-CIS	Antiga, valle dep. Antiga	21/11/2012	n.d.	n.d. (n.d.)
SE-LEN	Seveso a Nord	20/11/2012	n.d.	n.d. (n.d.)
LURA-LO	Lura a Nord, valle dep. Fino Mornasco	21/11/2012	n.d.	n.d. (n.d.)
OL-OL	Olona a Nord	20/11/2012	n.d.	n.d. (n.d.)
OL-RHO	Olona monte Milano	21/11/2012	10.9	8.9 (81)
SEV-BRE	Seveso monte Milano	20/11/2012	11.0	8.5 (78)
LA-ME	Lambro a Nord	20/11/2012	10.1	10.4 (95)
LA-MELE	Lambro valle dep Nosedo-Peschiera	21/11/2012	13.7	8.4 (82)
LAMER-SAL	Lambro Meridionale valle dep Ronchetto delle rane	18/11/2012	n.d.	n.d. (n.d.)
		20/11/2012	13	7.6 (72)
LA	Lambro chiusura bacino	17/01/2012	7.5	6.1 (50)
		18/11/2012	n.d.	n.d. (n.d.)
		20/11/2012	13.5	7.8 (75)
Olona-COR	Olona valle Milano	20/11/2012	12	9.8 (91)

Macrodescrittori fisico-chimici

Per una maggiore conoscenza delle condizioni fisico-chimiche delle acque dei corsi in esame in aggiunta alla determinazione dei composti perfluorurati sono state condotte una serie di analisi di macrodescrittori fisico-chimici. I parametri fisico-chimici determinati in laboratorio, i relativi metodi utilizzati e i metodi per la determinazione dei composti perfluorurati sui campioni acquosi sono quelli riportati nel rapporto Relazione Finale del 1° anno di questo progetto (Polesello *et al.*, 2012).

Nelle tabelle 3.47-3.52 sono riportate i valori dei macrodescrittori fisico-chimici misurati sui campioni del reticolo idrografico intorno all'area industriale di Spinetta Marengo (attività 3.3) e del bacino meridionale dell'Adda e del Serio (attività 3.3), del bacino del Lambro, dell'Arno e dei bacini Adige, Brenta e Chiampo.

Tabella 3.47 Macrodescrittori fisico-chimici determinati sui campioni prelevati in fiumi impattati dallo scarico dell'area industriale del Polo Chimico di Spinetta Marengo (attività 3.3).

Sigla	Descrizione	Data di Campionamento	Località	pH °C	Conducibilità µS/cm	Sodio mg/L	Potassio mg/L	Magnesio mg/L	Calcio mg/L	Cloruro mg/L	Solfato mg/L	Nitrato mgN/L
BO-M	Bormida a monte dello scarico industriale del Polo Chimico di Spinetta Marengo	16 maggio 2012	Alessandria (AL)	8.09	406	14.1	0.8	13.5	58.1	16.4	39.2	1.0
		06 luglio 2012		7.89	544	25	1	19	70	32	51	9
		26 luglio 2012		7.90	617	27.9	3.3	27.5	48.5	43.0	64.9	2.7
		29 agosto 2012		7.71	626	20.6	2.7	29.6	69.0	36.5	60.2	3.5
		16 ottobre 2012		8.08	230	9.1	1.2	11.6	24.6	13.7	13.4	1.1
		17 luglio 2013		7.78	627	18.3	2.2	23.5	69.9	30.3	51.2	3.6
BO-V	Bormida a valle dello scarico industriale del Polo Chimico di Spinetta Marengo	16 maggio 2012	Alessandria (AL)	8.01	464	20.8	1.4	14.0	69.4	32.8	47.5	2.0
		06 luglio 2012		7.74	754	49	3	18	105	72	92	24
		26 luglio 2012		7.79	968	56.5	9.8	23.3	95.0	120.4	114.0	6.4
		29 agosto 2012		7.82	1168	50.3	17.2	26.1	123.6	192.9	92.1	7.9
		16 ottobre 2012		7.90	296.5	13.6	1.8	12.1	32.4	20.0	22.6	1.8
		17 luglio 2013		7.70	519	26.9	3.6	22.4	71.8	48.6	65.2	5.2
TA	Tanaro a valle della confluenza con il fiume Bormida	29 agosto 2012	Rivarone (AL)	8.21	734	44.0	6.9	21.2	89.0	88.8	85.1	2.4
		16 ottobre 2012		8.17	375	16.1	2.2	11.2	43.9	22.7	41.0	1.9
Po-VA	Fiume Po a monte della confluenza con il fiume Tanaro	17 luglio 2013	Valenza (AL)	8.11	274.5	4.3	1.9	9.6	52.5	15.1	41.0	1.5
Po-ISA	Fiume Po a valle della confluenza con il fiume Tanaro	17 luglio 2013	Isola Sant'Antonio (AL)	8.16	343	8.4	1.7	8.4	42.8	8.4	35.2	1.2

Tabella 3.48 Macrodescrittori fisico-chimici determinati sui campioni nel bacino meridionale dell'Adda, del Serio (attività 3.3).

Sigla	Descrizione	Data di Campionamento	Località	pH °C	Conducibilità μS/cm	Sodio mg/L	Potassio mg/L	Magnesio mg/L	Calcio mg/L	Cloruro mg/L	Solfato mg/L	Nitrato mgN/L
SE	Serio- Stazione di chiusura	16 maggio 2012	Montodine (CR)	8.2	570	32.2	1.6	13.3	83.2	35.0	39.1	3.4
AD-Lodi	Adda	16 maggio 2012	Lodi (LO)	8.2	234	4.9	0.7	6.8	38.8	5.0	24.7	0.6
AD-CAV	Adda, a monte confluenza con il Serio	16 maggio 2012	Cavenago d'Adda (LO)	8.1	270	5.2	0.8	7.4	42.5	5.4	25.6	0.9
AD-CAST	Adda, a valle confluenza con il Serio	16 maggio 2012	Castiglione d'Adda (LO)	8.1	300	8.9	0.9	8.4	48.9	9.2	27.5	1.1
AD	Adda- Stazione di chiusura	16 maggio 2012	Maccastorna (LO)	8.0	314	9.3	1.0	8.7	51.5	10.2	28.6	1.2
MU	Canale Muzza	16 maggio 2012	Castiglione d'Adda (LO)	8.0	225	6.1	0.8	6.3	34.5	6.0	27.2	0.3
Po-PI	Fiume Po a valle della confluenza con il fiume Lambro ed a monte della confluenza con il fiume Adda	16 maggio 2012	Piacenza	8.0	247	8.6	0.9	6.3	41.1	10.0	29.8	< 0.2
Po-IP	Fiume Po a valle della confluenza con il fiume Adda	16 maggio 2012	Isola Pescaroli (CR)	8.1	264	9.1	1.0	6.6	42.2	10.3	29.2	0.9
LA-PL	Lambro Milano, Parco Lambro	6 aprile 2012	Milano	7.15	634	78.5	3.8	9.9	61.7	73.2	40.2	6.0
		28 aprile 2012		7.67	396	21.9	1.5	8.6	59.0	22.3	18.4	2.3
		7 maggio 2012		7.38	332	14.9	1.7	6.9	49.3	16.9	14.3	3.2

Tabella 3.49 Macrodescrittori fisico-chimici determinati sui campioni del bacino dei fiumi Chiampe e Adige (attività 3.3).

Sigla	Descrizione	Data	Località	pH °C	Conducibilità µS/cm	Sodio mg/L	Potassio mg/L	Magnesio mg/L	Calcio mg/L	Cloruro mg/L	Solfato mg/L	Nitrato mgN/L
ADG-M_CH	Adige monte Chiampe-Alpone	24/10/12	Zevio (VR)	8.2	262	5.5	2.0	9.1	32.9	5.8	35.1	0.7
CH-V_ARZ	Chiampe valle Arzignano, monte Alpone	25/10/12	Montorso Vicentino (VI)	8.8	317	4.5	1.1	15.7	37.4	5.0	23.7	0.9
		15/02/13		8.9	270	7.9	1.4	20.0	57.1	6.7	14.4	1.1
CH-V_AL	Chiampe valle Alpone	24/10/12	Oppi (VR)	8.1	482	12.0	2.5	21.5	34.9	19.5	24.3	2.6
		14/02/13		8.0	560	15.3	1.9	29.5	41.5	13.3	32.5	3.0
ADG-V_CH	Adige valle Chiampe-Alpone	24/10/12	Albaredo d'Adige (VR)	8.1	273	5.6	2.0	9.4	34.5	6.1	34.4	0.8
		14/02/13		8.0	352	10.6	2.9	16.2	58.9	9.8	36.5	1.3
ADG	Adige chiusura bacino	04/05/11	Caverzere (VE)	8.6	317	7.3	0.9	9.7	40	7.5	24	0.8
		24/10/12		8.1	277	5.6	2.0	9.6	35.5	6.1	33.1	0.9
		30/04/13		8.1	233	4.4	1.3	7.5	26.7	5.1	20.2	0.9

Tabella 3.50 Macrodescrittori fisico-chimici determinati sui campioni dei fiumi Agno, Fratta-Gorzone e Brenta (attività 3.3).

Sigla	Descrizione	Data	Località	pH °C	Conducibilità μS/cm	Sodio mg/L	Potassio mg/L	Magnesio mg/L	Calcio mg/L	Cloruro mg/L	Solfato mg/L	Nitrato mgN/L
AG-V_VALD	Agno valle Valdagno	15/02/13	Cornedo Vicentino	8.40	394	6.4	1.4	23.0	72.1	5.1	50.6	1.1
AG-M_TRI	Agno monte Trissino, valle Valdagno	25/10/12	Trissino (VI)	8.65	402	4.5	1.3	21.3	48.5	3.9	83.6	1.1
AG-V_TRI	Agno valle Trissino	25/10/12	Tezze (VI)	8.41	376	9.2	0.7	19.2	46.7	8.9	19.6	1.3
AG-M_LEB	Agno monte LEB	24/10/12	Bagnolo (VI)	8.17	490	15.0	1.8	25.1	52.2	13.5	47.4	1.8
		14/02/13		8.38	545	16.5	1.9	29.0	45.9	8.7	28.2	2.6
AG-V_LEB	Agno valle LEB	24/10/12	Borgo Frassine (PD)	8.18	527	15.8	2.7	24.6	56.2	17.3	43.9	1.8
		14/02/13		8.32	540	16.6	1.9	28.0	44.9	14.3	41.5	3.5
POS-V_TRI	Scarico in Torrente Poscola valle di dep. Trissino	25/10/12	Trissino (VI)	7.63	1722	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
FG- M_ARICA	Fratta-Gorzone a monte immissione nel collettore ARICA	24/10/12	Cologna Veneta (VI)	7.78	855	74.0	2.2	28.3	47.6	75.3	69.6	1.3
		14/02/13		8.04	761	34.9	3.2	40.6	49.6	36.3	55.4	7.1
FG- V_ARICA	Fratta-Gorzone a valle immissione nel collettore ARICA e del canale irriguo LEB	24/10/12	Bevilacqua (VI)	7.94	1048	157.6	4.1	15.4	47.6	163.3	158.0	2.4
		14/02/13		7.95	922	105.9	5.3	33.1	59.0	72.3	92.5	5.4
FG	Fratta-Gorzone chiusura bacino	24/10/12	Dolfina (VE)	7.91	1825	276.9	10.7	38.0	57.7	420.4	161.5	2.6
TIMO- V_SCHIO	Timonchio valle Schio	15/02/13	Schio (VI)	8.26	443	38.1	6.7	18.3	69.4	30.9	24.7	3.3
OROL- V_SCHIO	Orolo monte Vicenza, valle Schio	25/10/12	Motta (VI)	8.86	889	129.3	16.2	18.0	46.4	117.6	55.3	3.8
BAC-M_VIC	Bacchiglione Monte Vicenza	15/02/13	Vicenza	8.12	567	16.4	2.3	2.5	46.8	16.2	23.5	4.8
BAC-V_VIC	Bacchiglione valle Vicenza, Monte Retrone	15/02/13	Vicenza	8.10	549	15.0	2.6	34.7	43.3	<5	<5	0.8

RET-V_VIC	Retrone	15/02/13	Vicenza	8.03	590	20.0	2.8	23.2	50.0	20.5	29.7	3.7
BAC	Bacchiglione chiusura bacino, valle Vicenza, valle Retrone	24/10/12	Brenta dell'Abba (PD)	7.96	515	31.2	3.3	15.0	55.2	47.4	36.2	2.2
BR-M_BAC	Brenta monte Bacchiglione	24/10/12	S. Margherita di Codevigo	8.09	332	6.6	1.7	10.9	45.6	8.6	19.6	1.6
BR	Brenta chiusura bacino, valle Fratta-Gorzzone	24/10/12	Chioggia (VE)	7.96	3720	6099.4	232.3	826.9	818.8	10932.7	1824.1	13.6

Tabella 3.51 Macrodescrittori fisico-chimici determinati sui campioni dell'asta del fiume Arno e di alcuni tributari (attività 3.3).

Sigla	Descrizione	Data	Località	pH °C	Conducibilità µS/cm	Sodio mg/L	Potassio mg/L	Magnesio mg/L	Calcio mg/L	Cloruro mg/L	Solfato mg/L	Nitrato mgN/L
AR-M_SIE	Fiume Arno a monte della confluenza con il fiume Sieve	23/07/13	S. Clemente (Reggello)	7.85	427	3806	4.1	15.5	41.7	40.1	44.7	0.1
AR-V_SIE	Fiume Arno a valle della confluenza con il fiume Sieve	23/07/13	Pontassieve (FI)	8.26	461	33.9	3.5	14.3	52.4	32.4	44.4	0.5
AR-V_FI	Fiume Arno a valle di Firenze	24/07/13	Firenze	8.01	405	36.6	3.7	14.8	39.9	34.3	44.3	0.1
AR-V_BISE	Fiume Arno a valle della confluenza del fiume Bisenzio	24/07/13	Lastra a Signa (FI)	7.93	542	51.9	4.8	13.7	57.9	51.4	50.6	0.8
AR-CAM	Fiume Arno a valle della confluenza del fiume Ombrone	24/07/13	S. Croce sull'Arno (PI)	8.17	721	90.5	5.6	14.1	56.2	100.3	67.5	1.9
AR-CAST	Fiume Arno	24/07/13	Castelfranco di Sotto (PI)	7.99	918	116.4	6.5	17.3	72.7	133.1	117.5	1.2
AR-CALCI	Fiume Arno a valle di S.Croce	24/07/13	Calcinaia (PI)	8.16	1140	153.9	7.4	24.1	97.0	177.1	168.2	1.2
AR-MARIPI	Fiume Arno chiusura di bacino	25/07/13	Marina di Pisa (PI)	8.05	9100	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
BISE	Fiume Bisenzio	24/07/13	Signa (FI)	7.85	532	53.5	3.4	11.4	61.2	46.2	48.2	0.3
OM_POG	Fiume Ombrone	24/07/13	Poggio a Caiano (PO)	8.42	875	118.8	13.0	12.3	64.1	122.9	68.6	2.1
OM_CARM	Fiume Ombrone	24/07/13	Carmignano (PO)	7.95	2110	425.9	11.1	15.5	84.9	451.3	220.9	1.8
M_AQUA	Canale, Monte depuratore Acquarno	24/07/13	S. Croce	7.69	1363	215.8	9.3	10.9	65.2	311.7	69.2	1.7
V_AQUA	Canale, Valle depuratore Acquarno	24/07/13	Castelfranco di Sotto (PI)	7.61	3960	899.9	21.4	28.8	234.8	1074.0	556.0	2.7

Tabella 3.52 Macrodescrittori fisico-chimici determinati sui campioni del fiume Lambro dei principali corsi d'acqua dell'area metropolitana Milanese (attività 3.3).

Sigla	Descrizione	Data	Località	pH °C	Conducibilità μS/cm	Sodio mg/L	Potassio mg/L	Magnesio mg/L	Calcio mg/L	Cloruro mg/L	Solfato mg/L	Nitrato mgN/L
LA-MO	Lambro a monte depuratore ALSI (MB)	17/01/12	Monza (MB)	7.91	535	35	2	11	77	35	27	3
LA	Lambro chiusura bacino	17/01/12	Oriolitta (LO)	7.61	580	45	3	10	73	47	49	5
LA-MI	Lambro valle ALSI	06/04/12	Parco Lambro (MI)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
LA-MI	Lambro valle ALSI	28/04/12	Parco Lambro (MI)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
LA-MI	Lambro valle ALSI	07/05/12	Parco Lambro (MI)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
ANT-CIS	Antiga, valle dep. Antiga	21/11/12	Cislago (CO)	7.6	599	50	11	10	44	72	35	19
SE-LEN	Seveso a Nord	20/11/12	Lentate (MI)	8.3	766	68	6	14	71	76	63	5
LURA-LO	Lura a Nord, valle dep. Fino Mornasco	21/11/12	Lomazzo (CO)	8.1	1059	149	10	10	61	151	114	12
OL-OL	Olona a Nord	20/11/12	Olgiate Olona (VA)	8.1	626	33	4	19	64	45	26	8
OL-RHO	Olona monte Milano	21/11/12	Rho (MI)	8.0	831	86	8	17	62	77	61	8
SEV-BRE	Seveso monte Milano	20/11/12	Bresso (MI)	8.0	821	75	9	14	70	86	59	8
LA-ME	Lambro a Nord	20/11/12	Merone (CO)	8.1	329	6	2	10	45	9	10	1
LA-MO	Lambro monte ALSI	20/11/12	Monza (MB)	8.4	435	15	3	13	56	17	18	3
LA-MI	Lambro valle ALSI	21/11/12	Parco Lambro (MI)	8.1	518	32	4	13	53	37	29	4
LA-MELE	Lambro valle dep Nosedo-Peschiera	21/11/12	Melegnano (MI)	7.8	653	39	6	16	69	51	47	7
LAMER- SAL	Lambro Meridionale valle dep S.Rocco, Milano	18/11/12	Sant'Angelo Lodigiano (MI)	7.8	768	71	7	15	70	80	69	7
LAMER- SAL	Lambro Meridionale valle dep S.Rocco,	20/11/12	Sant'Angelo Lodigiano (MI)	7.8	767	65	7	15	69	72	67	7



	Milano											
LA	Lambro chiusura bacino	18/11/12	Oriolitta (LO)	8.0	636	44	5	15	67	55	51	5
LA	Lambro chiusura bacino	20/11/12	Oriolitta (LO)	7.9	643	40	5	15	68	50	51	6
Olona- COR	Olona valle Milano	20/11/12	Corte Olona (PV)	8.0	535	18	3	14	69	21	40	2

Composti perfluorurati

Nelle Tabelle 3.53-3.59 sono riportate le concentrazioni, in ng/L, di composti perfluorurati misurate nel reticolo idrografico intorno all'area industriale di Spinetta Marengo (attività 3.3), nel bacino meridionale dell'Adda e del Serio (attività 3.3), nel bacino di Adige e Brenta e in quello dell'Arno.

Per quanto riguarda lo stabilimento di Spinetta Marengo, oggetto di un monitoraggio intensivo nel corso del primo anno del progetto, si conferma che lo stabilimento è una sorgente importante di PFAS per l'intero bacino del Po, anche se il fattore di diluizione è alto, dando luogo ad un massimo di concentrazione nel Po di 125 ng/L (Figura 3.5)

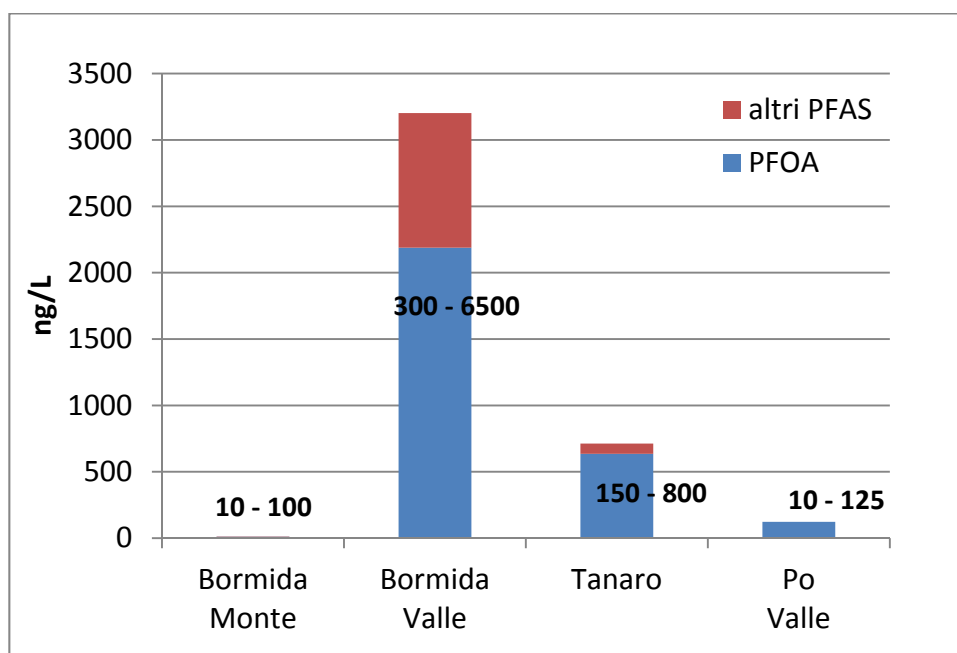


Figura 3.5: concentrazioni di PFAS (min-max) in ng/L in Bormida (Monte e Valle impianto Solvay-Solexis), Tanaro e Po a valle della confluenza rispettivamente di Bormida e Tanaro

Per quanto riguarda l'attività 3.3, è stato effettuato un campionamento nel nodo Adda-Serio che ha confermato la presenza di sostanze perfluorurate a catena corta (PFPeA e PFHxA), ma non è stato risolutivo per localizzare la sorgente. Questi composti sono stati infatti misurati in concentrazioni significative nell'Adda sia a monte sia a valle dell'immissione del Serio, ma sono state misurate anche nel Serio stesso (Figura 3.8). E' stata invece esclusa come sorgente il canale Muzza.

I dati misurati nei bacini dei fiumi Brenta e Adige sono discussi al paragrafo 3.3.2 insieme a quelli delle acque potabili perché in alcune aree è molto importante lo scambio tra falda e acque superficiali.

Per quanto riguarda il bacino del fiume Arno, la campagna di monitoraggio ha avuto lo scopo di verificare l'impatto di due distretti industriali ben definiti come quello tessile di Prato e quello conciario di S.Croce sull'Arno (Tabella 3.58). L'analisi del Bisenzio e dell'Ombrone, che scorrono nel territorio di Prato, raccogliendo le acque di alcuni depuratori come quello di Baciacavallo, mostra che essi sono una sorgente di PFAS, in particolare PFOA (intorno a 200 ng/L), PFOS e congeneri a catena più corta (PFHxA e PFHpA). Questo contributo innalza la concentrazione del fiume Arno intorno ai 50 ng/L di PFOA. Una seconda

sorgente di PFOA (96 ng/L), PFBS (335 ng/L) e PFOS (34 ng/L) è rappresentato dal canale che raccoglie le acque di scarico del depuratore conciarario di AQUARNO, a S.Croce sull'Arno. Questo contributo è però limitato dal punto di vista del carico anche se fa sì che le concentrazioni di PFOA dell'Arno rimangano pressochè costanti fino alla foce.

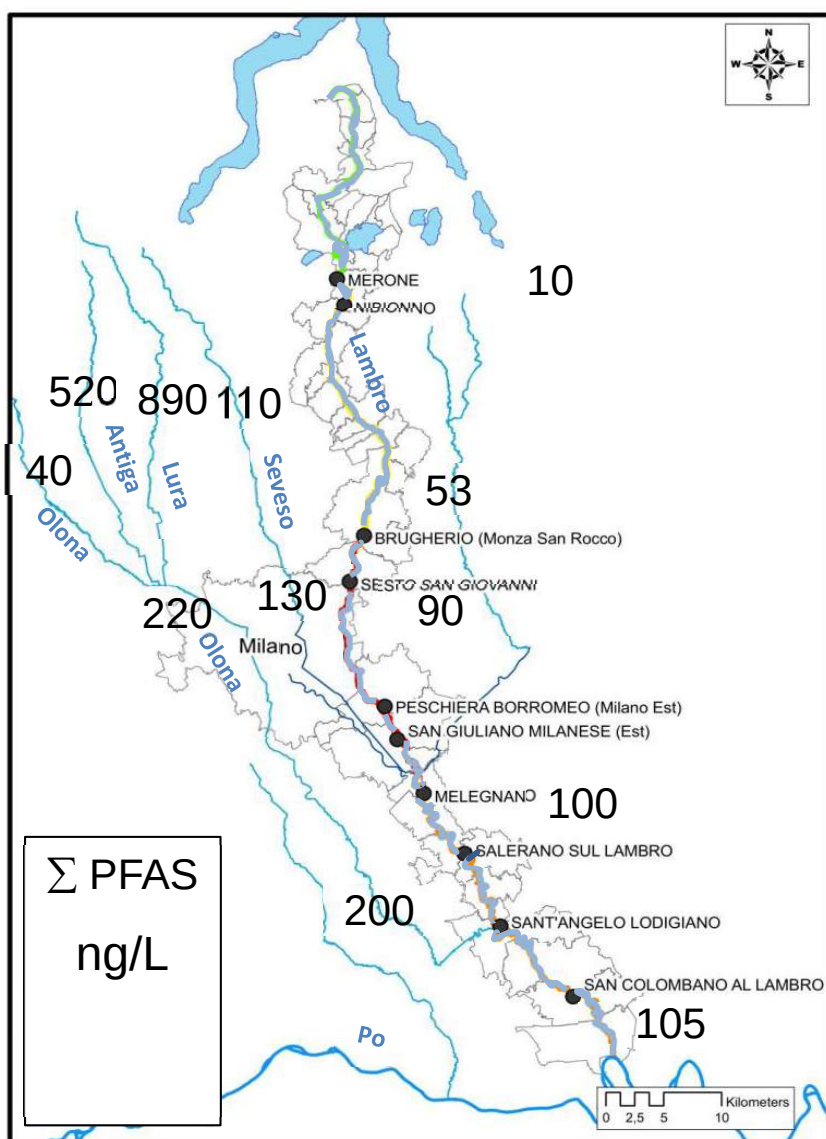


Figura 3.6. concentrazioni totali di PFAS (in ng/L) nel bacino del fiume Lambro

Il bacino del Lambro, che attraversa una zona ad alta densità abitativa e industriale, è stata oggetto di una campagna estensiva che ha interessato anche i principali affluenti (Seveso, Lura, Antiga, Olona, Lambro meridionale) (Tabella 3.59). Nel bacino del Lambro possono essere individuate sorgenti specifiche come il Lura e l'Antiga dove recapitano le acque di depuratori industriali e civili, con un significativo contributo del comparto tessile e chimico.

Lungo l'asta principale del fiume Lambro non vi sono sorgenti significative, ma le concentrazioni mediamente alte sono rappresentative di un impatto diffuso dovuto alla pressione antropica anche urbana.

In Figura 3.7 è rappresentata la distribuzione media delle percentuali dei diversi congeneri PFAS nelle acque superficiali del bacino del Lambro.

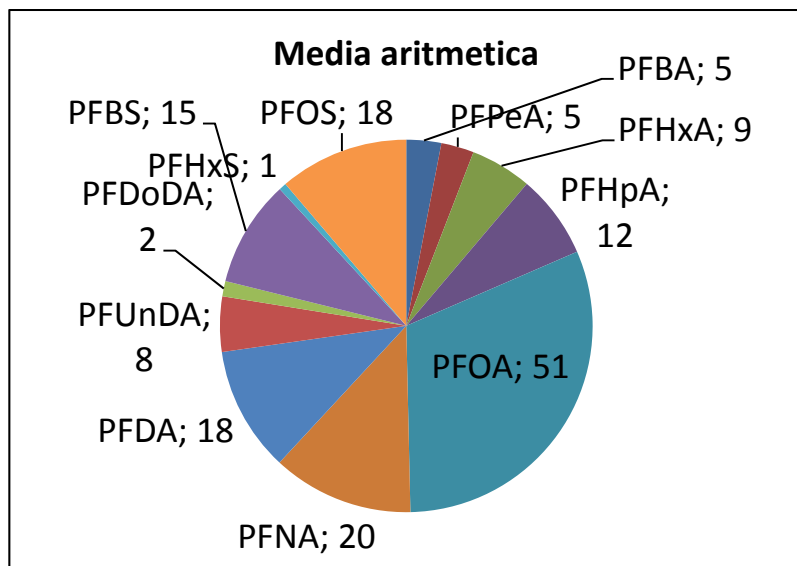


Figura 3.7: distribuzione percentuale media dei diversi congeneri PFAS nelle acque superficiali del bacino del Lambro

Come si nota dal grafico a torta (Figura 3.7), il composto maggiormente presente è il PFOA; ma vi è ancora un significativo contributo di PFOS, con concentrazioni fino a 40 ng/L, derivante dagli usi residui permessi di questa sostanza (Direttiva 2006/122/CE) o da inquinamento storico.

Tabella 3.53 Concentrazione di perfluorurati misurate nei campioni prelevati in fiumi impattati dallo scarico dell'area industriale del Polo Chimico di Spinetta Marengo (attività 3.3).

Sigla	Descrizione	Data	Località	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDODA	PFBS	PFHxS	PFOS
				ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L
BO-M	Bormida a monte dello scarico industriale del Polo Chimico di Spinetta Marengo	16 maggio 2012	Alessandria (AL)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	3
		15 giugno 2012		<LOD	<LOD	1	1	18	<LOD	<LOD	<LOD	1.4	<LOD	<LOD	9
		06 luglio 2012		<LOD	<LOD	2	3	70	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	7
		26 luglio 2012		<LOD	<LOD	2	1	33	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
		29 agosto 2012		<LOD	<LOD	1	2	100	<LOD	1	<LOD	1	<LOD	<LOD	15
		16 ottobre 2012		<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	8	<LOD	1	2	2	<LOD	<LOD	<LOD
		17 luglio 2013		<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	34	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	7
BO-V	Bormida a valle dello scarico industriale del Polo Chimico di Spinetta Marengo	16 maggio 2012	Alessandria (AL)	<LOD	<LOD	42	60	861	2	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
		15 giugno 2012		<LOD	<LOD	20	8	267	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	38
		06 luglio 2012		<LOD	585	186	131	1900	12	<LOD	<LOD	<LOD	11	<LOD	<LOD
		26 luglio 2012		205	256	77	65	1353	31	32	44	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
		29 agosto 2012		235	195	346	946	6480	38	22	11	1	3	<LOD	<LOD
		16 ottobre 2012		173	<LOD	16	30	476	3	1	2	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
		17 luglio 2013		85	23	62	50	1581	6	3	3	1	6	<LOD	5
TA	Tanaro valle Bormida	29 agosto 2012	Rivarone (AL)	<LOD	39	59	146	2219	13	6	5	1	8	<LOD	<LOD
		16 ottobre 2012		<LOD	<LOD	5	13	215	1	1	2	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
		17 luglio 2013		39	<LOD	17	11	184	1	1	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	4
Po-VA	Fiume Po monte Tanaro	17 luglio 2013	Valenza (AL)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	3
Po-ISA	Fiume Po valle Tanaro	17 luglio 2013	Isola Sant'Antonio	16	<LOD	2	3	61	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	4
LOD				5	2	0,2	0,2	0,5	0,5	0,5	0,5	1	1	5	2,5

Tabella 3.54 PFAS Concentrazione di perfluorurati misurate nei campioni prelevati nel bacino meridionale dell'Adda e del Serio (attività 3.3).

Sigla	Data	Località	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA	PFBS	PFHxS	PFOS
			ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L
AD-LODI	30/05/2012	Lodi (LO)	<LOD	<LOD	1	1	3	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	2	<LOD	5
SE	30/05/2012	Montodine (CR)	300	106	119	11	32	3	1	<LOD	<LOD	42	<LOD	69
AD-CAV.	30/05/2012	Cavenago d'Adda (LO)	205	52	39	2	5	1	<LOD	<LOD	<LOD	8	<LOD	5
AD-CAST	30/05/2012	Castiglione d'Adda (LO)	194	90	59	4	9	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	9	<LOD	8
Muzza	30/05/2012	Castiglione d'Adda	<LOD	<LOD	1	1	2	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
AD	30/05/2012	Maccastorna (LO)	145	70	54	3	8	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	6	<LOD	11
Po-PI	30/05/2012	Piacenza	<LOD	<LOD	1	1	13	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	4	<LOD	3
Po-IP	30/05/2012	Isola Pescaroli (CR)	<LOD	<LOD	7	1	11	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	3	<LOD	5
AD-LODI	13/09/2012	Lodi (LO)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	6	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
SE	13/09/2012	Montodine (CR)	68	86	49	6	37	3	8	1	<LOD	20	<LOD	139
AD-CAV.	13/09/2012	Cavenago d'Adda (LO)	34	31	21	<LOD	9	<LOD	1	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
AD-CAST	13/09/2012	Castiglione d'Adda (LO)	58	54	33	<LOD	17	<LOD	2	<LOD	<LOD	5	<LOD	33
RogMol-M DepLodi	13/09/2012	Lodi	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	7	<LOD	4	1	<LOD	<LOD	<LOD	3
RogMol-V DepLodi	13/09/2012	Lodi	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	1	<LOD	8	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	3
LOD			5	2	0,2	0,2	0,5	0,5	0,5	0,5	1	1	5	2,5

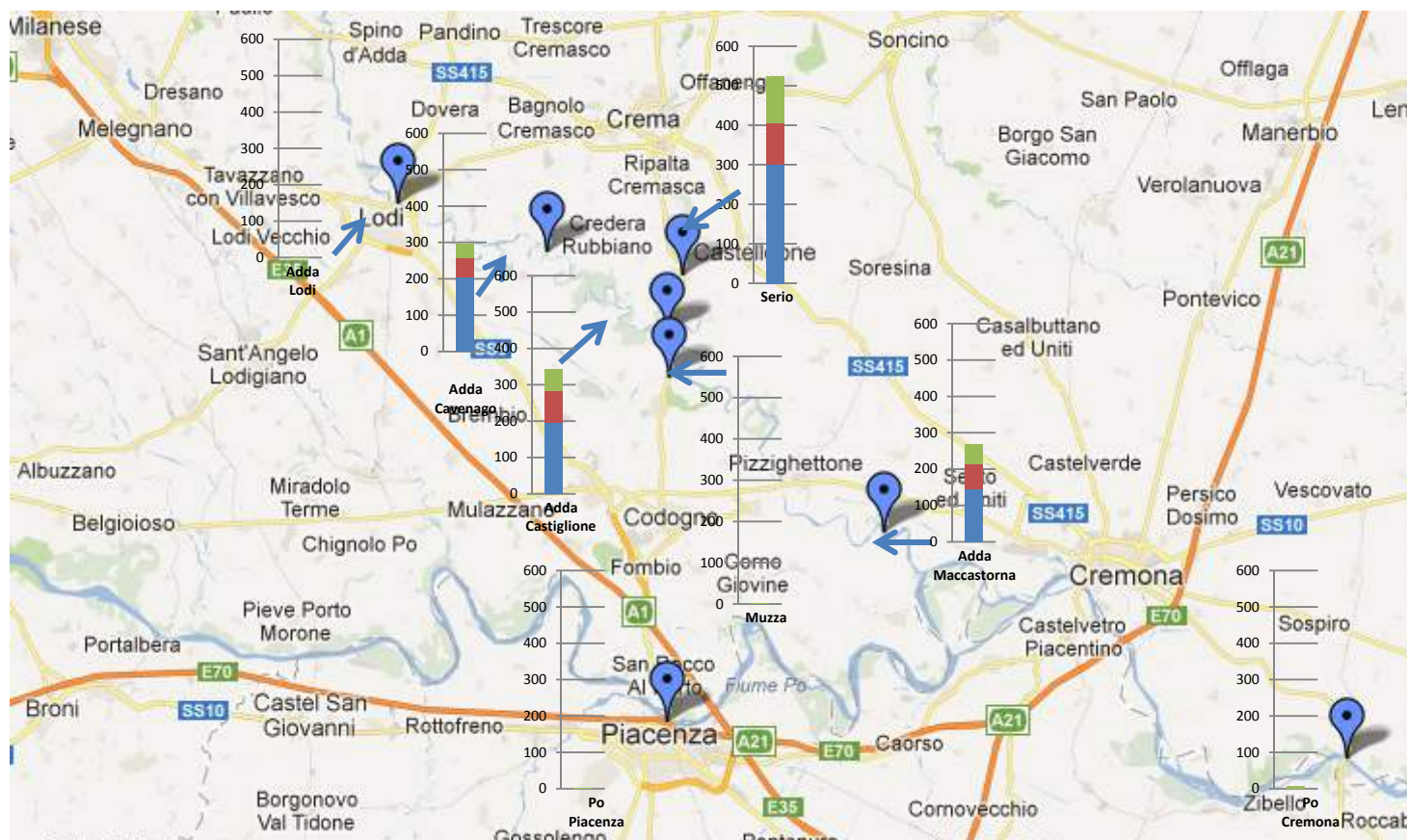


Figura 3.8 Concentrazioni di PFBA (blu), PFPeA (rosso) e PFHxA (verde) nei campioni prelevati nel bacino meridionale dell'Adda e del Serio (Campagna di misure maggio 2012) (attività 3.3).

Tabella 3.55 Concentrazione di perfluorurati misurate nei campioni prelevati nel bacino dei fiumi Chiampo e Adige (attività 3.3).

Sigla	Data	Località	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA	PFBS	PFHxS	PFOS
			ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L
CH-V_ARZ	25/10/2012	Montorso Vicentino (VI)	14	<LOD	3	<LOD	22	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	13	<LOD	13
	15/02/2013		<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	5	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	10	<LOD	9
CH-V_AL	24/10/2012	Oppi (VR)	<LOD	2	2	<LOD	2	<LOD	2	3	6	4	<LOD	4
	14/02/2013		<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	4	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	3
ADG-M_CH	24/10/2012	Zevio (VR)	23	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
ADG-V_CH	24/10/2012	Albaredo d'Adige (VR)	25	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	14/02/2013		<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
ADG	24/10/2012	Caverzere (VE)	13	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	30/04/2013		<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	4
LOD			5	2	0,2	0,2	0,5	0,5	0,5	0,5	1	1	5	2,5

Tabella 3.56 Concentrazione di perfluorurati misurate nei campioni prelevati nel del bacino dei fiumi Agno, Fratta-Gorzone e Brenta (attività 3.3).

Sigla	Data	Località	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA	PFBS	PFHxS	PFOS
			ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L
AG-V_VALD	15/02/2013	Cornedo Vicentino	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	8	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	6
AG-M_TRI	25/10/2012	Trissino (VI)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	7	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	3	<LOD	7
AG-V_TRI	25/10/2012	Tezze (VI)	77	<LOD	6	2	32	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	13	<LOD	3
	15/02/2013		<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	15	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	4	<LOD	9
AG-M_LEB	24/10/2012	Bagnolo (VI)	276	191	250	95	1545	2	5	<LOD	<LOD	351	16	65
	14/02/2013		64	57	94	24	678	<LOD	3	<LOD	<LOD	151	4	39
AG-V_LEB	24/10/2012	Este (VI)	172	175	184	69	1160	2	5	<LOD	<LOD	187	11	45
	14/02/2013		60	58	95	21	667	<LOD	2	<LOD	<LOD	153	5	38
	30/4/2013		54	18	35	12	291	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	98	<LOD	12
POS-V_TRI	25/10/2012		<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
FG-M_ARICA	24/10/2012	Cologna Veneta (VI)	282	189	284	93	1728	2	5	<LOD	<LOD	189	30	95
	14/02/2013		114	79	161	47	1339	<LOD	3	<LOD	<LOD	173	15	53
FG-V_ARICA	24/10/2012	Bevilacqua (VI)	<LOD	<LOD	167	201	3733	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	2934	<LOD	218
	14/02/2013		<LOD	111	37	31	895	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	390	<LOD	28
	30/04/2013		411	66	139	77	2142	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	694	16	49
FG	24/10/2012	Dolfina (VE)	333	106	213	174	2284	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	418	36	16
LOD			5	2	0,2	0,2	0,5	0,5	0,5	0,5	1	1	5	2,5

Tabella 3.57 Concentrazione di perfluorurati misurate nei campioni prelevati nel del bacino dei fiumi Agno, Fratta-Gorzone e Brenta (attività 3.3).

Sigla	Data	Località	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA	PFBS	PFHxS	PFOS
			ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L
TIMO-V_SCHIO	15/02/2013	Schio (VI)	<LOD	8	0	<LOD	3	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	3
OROL-V_SCHIO	25/10/2012	Motta (VI)	<LOD	<LOD	4	<LOD	25	<LOD	4	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	6
BAC-M_VIC	15/02/2013	Vicenza	<LOD	3	0	<LOD	11	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	4	<LOD	11
BAC-V_VIC	15/02/2013	Vicenza	<LOD	2	0	<LOD	25	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	2	<LOD	16
RET-V_VIC	15/02/2013	Vicenza	80	63	94	32	1317	<LOD	14	<LOD	<LOD	339	9	137
BAC	24/10/2012	Brenta dell'Abba	36	4	10	4	83	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	23	<LOD	7
BR-M_BAC	24/10/2012	S. Margherita di Codevigo	9	<LOD	<LOD	<LOD	18	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	5	<LOD	<LOD
BR	24/10/2012	Chioggia (VE)	216	10	24	12	218	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	56	<LOD	9
LOD			5	2	0,2	0,2	0,5	0,5	0,5	0,5	1	1	5	2,5

Tabella 3.58 Concentrazione di perfluorurati misurate nei campioni prelevati lungo l'asta del fiume Arno e di alcuni tributari (attività 3.3).

Sigla	Data	Località	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDODA	PFBS	PFHxS	PFOS
AR-M_SIE	23/07/2013	S. Clemente (Reggello)-Rignano	32	<LOD	<LOD	1	8	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	1	<LOD	4
AR-V_SIE	23/07/2013	Pontassieve - Rosano	79	15	<LOD	<LOD	<LOD	1	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	3
AR-V_FI	24/07/2013	Firenze	10	8	<LOD	1	7	1	<LOD	<LOD	<LOD	2	<LOD	3
AR-V_BISE	24/07/2013	Lastra a Signa	17	<LOD	11	10	43	6	5	<LOD	<LOD	1	<LOD	10
AR-CAM	24/07/2013	Camaioni	14	2	7	7	53	6	8	2	<LOD	4	<LOD	7
AR-CAST	24/07/2013	Castelfranco di Sotto	21	2	12	9	58	6	8	<LOD	<LOD	8	<LOD	9
AR-CALCI	24/07/2013	Calcinaia	31	<LOD	9	7	52	4	<LOD	<LOD	<LOD	24	<LOD	7
AR-MARI	25/07/2013	Marina di Pisa	22	<LOD	5	6	40	3	6	<LOD	<LOD	31	<LOD	6
BISE	24/07/2013	Signa	10	10	18	22	85	19	12	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	6
OM-POG	24/07/2013	Poggio a Caiano	46	<LOD	23	27	193	30	35	9	3	23	<LOD	20
OM-SIGNA	24/07/2013	Signa	40	<LOD	40	29	222	30	51	11	4	12	<LOD	18
M-AQUA	24/07/2013	Canale, Monte depuratore Acquarno	18	1	<LOD	1	13	1	1	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	5
V-AQUA	24/07/2013	Canale, Valle depuratore Acquarno	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	96	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	335	<LOD	34
LOD			5	2	0,2	0,2	0,5	0,5	0,5	0,5	1	1	5	2,5

Tabella 3.59 Concentrazione di perfluorurati misurate nei campioni prelevati nel fiume Lambro dei principali corsi d'acqua dell'area metropolitana Milanese (attività 3.3).

Sigla	Data	Località	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA	PFBS	PFHxS	PFOS
			ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L
LA-MI	06/04/12	Parco Lambro (MI)	<LOD	9	5	19	75	54	42	11	<LOD	<LOD	<LOD	31
	28/04/12		<LOD	<LOD	0.4	2	15	5	16	4	<LOD	<LOD	<LOD	9
	07/05/12		<LOD	<LOD	0.5	3	19	6	13	2	<LOD	<LOD	<LOD	28
	04/04/13		<LOD	4	3	2	14	2	5	1	<LOD	<LOD	<LOD	7
ANT-CIS	20/11/2012	Cislago (CO)	52	6	22	19	240	34	93	31	2	<LOD	<LOD	15
SE-LEN	20/11/2012	Lentate (MI)	<LOD	7	10	17	33	13	9	3	4	3	<LOD	13
LURA-LO	20/11/2012	Lomazzo (CO)	<LOD	41	62	93	303	174	99	58	4	8	<LOD	43
OL-OL	20/11/2012	Olgiate Olona (VA)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	9	<LOD	5	5	3	6	<LOD	9
OL-RHO	20/11/2012	Rho (MI)	<LOD	5	17	17	59	25	22	14		24	<LOD	35
SEV-BRE	20/11/2012	Bresso (MI)	<LOD	6	6	7	35	16	13	7	3	29	<LOD	9
LA-ME	20/11/2012	Merone (CO)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	4	<LOD	<LOD	<LOD	3	<LOD	<LOD	7
LA-MO	20/11/2012	Monza (MB)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	21	6	7	4	3	<LOD	<LOD	11
LA-MI	20/11/2012	Parco Lambro (MI)	18	2	4	5	18	6	9	4	<LOD	<LOD	<LOD	20
LA-MELE	20/11/2012	Melegnano (MI)	20	4	7	5	26	5	6	2	<LOD	5	<LOD	24
LAMER-SAL	18/11/2012	Sant'Angelo Lodigiano (MI)	9	4	8	14	47	18	10	5	4	66	<LOD	19
	20/11/2012		5	4	6	4.8	39	12	9	5	3	95	<LOD	20
LA	18/11/2012	Oriolitta (LO)	<LOD	2	5	3	29	8	4	3	3	27	<LOD	19
	20/11/2012		<LOD	6	3	<LOD	27	6	5	2	4	30	<LOD	21
Olona-COR	20/11/2012	Corte Olona (PV)	<LOD	3	3	<LOD	28	<LOD	<LOD	<LOD	3	9	<LOD	40
LOD			5	2	0,2	0,2	0,5	0,5	0,5	0,5	1	1	5	2,5

3.3.1 Distribuzione dei PFAS nel bacino del fiume Po

Al termine dei due anni di progetto è possibile proporre in questa relazione finale un'analisi dell'andamento dei carichi di PFAS nel bacino del Po. Dai risultati delle campagne di monitoraggio effettuate lungo l'asta del Po è stato calcolato il carico medio dei composti perfluorurati per ogni stazione di campionamento (Fig 3.9).

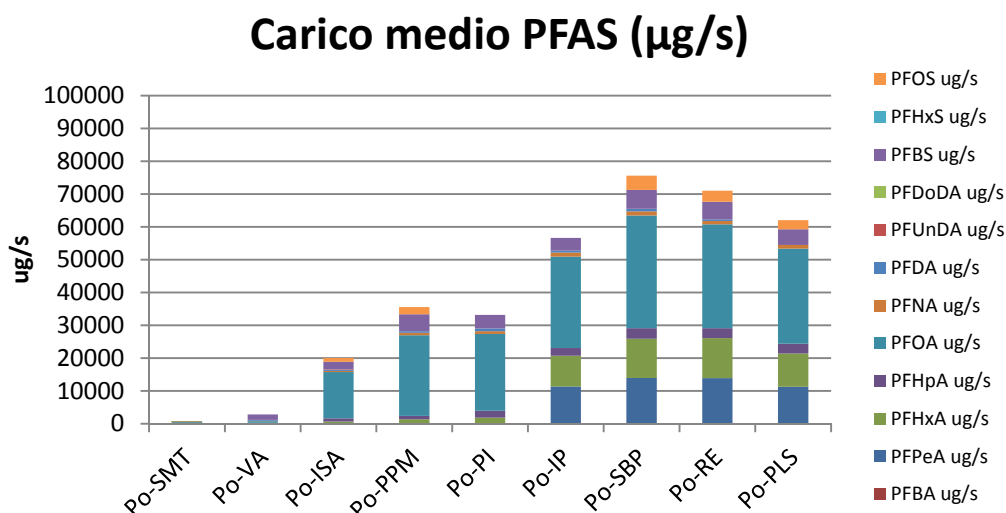


Figura 3.9 Carico medio ($\mu\text{g/s}$) dei PFAS nel periodo febbraio 2011 – gennaio 2012.

Gli acidi perfluorosolfonici (PFBS, PFHxS e PFOS) sono generalmente presenti a basse concentrazioni lungo tutta l'asta del fiume, con valori di carico che non mostrano variazioni significative tra la sorgente e la foce. Per il PFOS i risultati sono confrontabili con quelli ottenuti da Loos *et al.*, alla foce del Po (Loos *et al.*, 2008) e riflettono le restrizioni agli usi regolate dalla Direttiva 2006/122/EC. Il PFBS è l'acido perfluorosolfonico con il carico maggiore ed è probabilmente il sostituto del PFOS in molte applicazioni industriali, ma non è possibile trovarne un'origine precisa.

I composti perfluorocarbossilici costituiscono circa il 90% del carico totale dei PFAS misurati alla stazione di chiusura di bacino Po-PLS. Di questa percentuale, la maggior parte è composta da PFPeA, PFHxA e PFOA (il 92% dei PFCA e l'80% del carico totali di tutti i PFAS) (Fig 3.9).

PFPeA e PFHxA costituiscono circa il 35% dei composti perfluoroalchilici alla foce del Po, questa percentuale viene raggiunta dopo l'immissione del fiume Adda e rimane costante nel tratto finale del fiume. Le indagini sull'effettiva sorgente di questi composti sono ancora in corso.

Il PFOA costituisce circa il 20% del carico totale di PFAS nel tratto iniziale, raggiunge l'80% nelle stazioni immediatamente a valle della confluenza del Tanaro, mentre diminuisce fino al 50% per l'aumento dei carichi degli acidi perfluorocarbossilici a corta catena dopo la confluenza dell'Adda.

Gli altri composti perfluorurati, PFBA, PFHpA, PFNA, PFDA, PFUnA, PFDoDA, presentano concentrazioni comprese tra limite di rivelabilità e qualche decina di ng/L, che sono valori tipici di contaminazione diffusa in aree densamente popolate e poco impattate (Ahrens, 2011).

Come è noto dalla Relazione sul primo anno di attività (Polesello *et al.*, 2012), la sorgente principale di PFOA nel bacino del Po è il fiume Tanaro. Infatti prima della confluenza del Tanaro il carico del PFOA si attesta intorno a valori inferiori a 0,1 mg/s (anche a valle della area urbana di Torino), mentre dopo l'immissione del Tanaro il carico medio aumenta fino a circa 15 mg/s e poi si mantiene costante fino alla stazione di chiusura a Pontelagoscuro (Figura 3.6). Le analisi effettuate sui campioni di acqua del Tanaro

hanno confermato un'elevata concentrazione di PFOA e confermano che il Tanaro è la principale fonte di PFOA per il fiume Po (Fig 3.10).

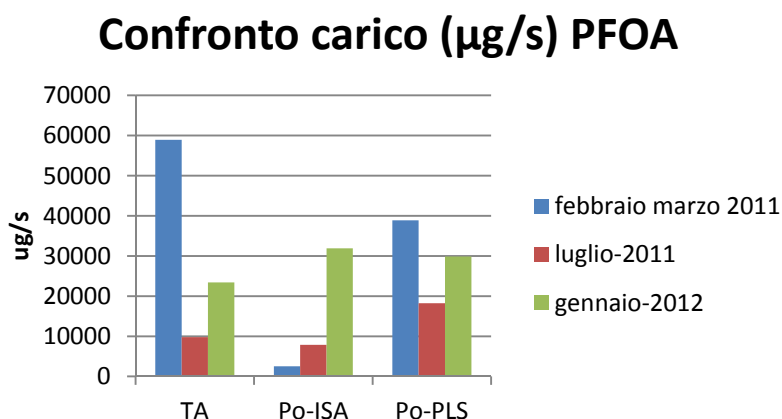


Figura 3.10 Confronto dei carichi ($\mu\text{g/s}$) di PFOA tra le stazioni TA, Po-ISA e Po-PLS

Una certa discrepanza tra il carico di PFOA calcolato, per la campagna di febbraio – marzo, per il Tanaro e per la stazione Po-ISA è da imputarsi probabilmente a una scarsa miscelazione delle acque dei due fiumi.

Prevedouros *et al.* hanno stimato che circa l'80 % del PFOA ritrovato in ambiente ha origine da emissioni dirette, principalmente da impianti di produzione (Prevedouros *et al.*, 2006). La Bormida è stata sottoposta a campionamenti sistematici durante tutto il 2012 per monitorare l'andamento delle concentrazioni, anche in seguito alla dichiarazione dell'azienda Solvay Solexis di ridurre le emissioni di PFOA entro il 2012, attuando in anticipo le richieste di US EPA di eliminazione del composto entro il 2015.

Nel 2012, il carico annuale medio della Bormida, calcolato per tutti i composti è stato di 0,55 t/a. Per il PFOA è stato stimato un carico medio annuo di 0,4 t e, tenendo in considerazione il quadro sopra descritto, è il carico di PFOA che si riversa in Adriatico.

Confrontando questo risultato con i dati dei carichi di PFOA degli anni precedenti, cioè 0,7 t/a nel 2011 e 2,6 t/a nel 2006 (Loos *et al.*, 2008) possiamo notare una sicura diminuzione, anche se non è possibile parlare di trend, perché il periodo di tempo che stiamo considerando è molto limitato. Inoltre, nell'ultimo anno possiamo notare un aumento di 30 volte delle concentrazioni di PFBA che sembrerebbe confermare la decisione dell'azienda di sostituire il PFOA nei processi produttivi con un composto che ha minori capacità di bioaccumulare nel biota.

Per avere un quadro completo della zona, abbiamo misurate anche le concentrazioni di PFAS nei sedimenti della Bormida a Monte e Valle dell'impianto. La concentrazione di PFOA passa da 1,2 ng/g (p.s.), a monte, a 7,0 ng/g (p.s.) a valle. A valle sono state misurate anche concentrazioni significative dei congeneri a catena più lunga come PFDA (0,82 ng/g), PFUnA (2,56), PFDoDA (1,72) assenti invece a monte. L'inquinamento residuo di PFOA a monte potrebbe essere attribuito a dispersione della sostanza per via aerea nella fase di *curing* del polimero fluorurato.

3.3.2 Il caso di studio della provincia di Vicenza e zone limitrofe

Nel corso delle campagne di misura sui principali bacini idrici italiani nel corso delle attività previste dalla Convenzione IRSA-MATT, sono state effettuate 4 campagne di monitoraggio (Maggio 2011, Ottobre 2012, Febbraio 2013, Aprile 2013) in corpi idrici superficiali e reflui industriali e di depurazione nella parte veneta del bacino dei fiumi Brenta e Adige, in particolare Distretto Industriale di Valdagno e Valle del Chiampo dove è localizzato il più importante distretto tessile e conciario italiano e lo stabilimento di fluorocomposti della Miteni spa (ubicato a Trissino, VI). Contestualmente alle acque superficiali, durante l'ultimo campionamento sono stati prelevati campioni di acqua potabile in più di 30 comuni prevalentemente della provincia di Vicenza, oltre a comuni limitrofi nelle province di Padova e Verona.

Area di studio

Per facilitare la lettura e interpretazione dei dati analitici, abbiamo raggruppato i dati in 4 aree geografiche (Fig. 3.11): *a*) il bacino dell'Adige e del suo affluente Alpone-Chiampo, *b*) l'area del vicentino a nord dell'autostrada costituita principalmente dalla Valdagno (Valdagno e Trissino, dove è ubicato lo stabilimento MITENI) e la parte alta della valle del Chiampo (Arzignano); *c*) il bacino del Bacchiglione che include Schio, la Valdastico e la città di Vicenza; *d*) l'area a sud dell'autostrada racchiusa tra l'Adige e i colli Berici ed Euganei, dove è ubicato lo scarico del collettore consortile ARICA. Questo collettore (gestito dal Consorzio ARICA) trasferisce i reflui depurati di cinque depuratori (Trissino, Arzignano, Montebellio, Montebello e Lonigo, per un totale circa 2.300.000 abitanti equivalenti) nel canale Fratta-Gorzone all'altezza di Cologna Veneta, in prossimità della confluenza nel Fratta-Gorzone del canale irriguo L.E.B. che garantisce il carico idraulico adeguato (Fig. 3.12). Il canale Fratta-Gorzone, attraversa quindi le provincie di Padova e Venezia, e confluisce nel fiume Brenta in località Punta Gorzone a sud di Chioggia, prima della foce presso Cà Pasqua.

Concentrazioni misurate

Per quanto riguarda il reticolo idrico superficiale in generale il composto maggiormente presente è ancora il PFOA, insieme a composti a catena più corta come PFBA e PFBS che dovrebbero sostituire PFOA e PFOS in molti processi produttivi. Nelle tabelle abbiamo riportato le concentrazioni minime-massime per PFOA e la somma di tutte le sostanze perfluorurate.

Come si può vedere dalla tabella 3.60 i bacini dell'Adige-Chiampo, del Bacchiglione e dell'Agno a nord dell'autostrada sono meno inquinati con concentrazioni massime di PFOA < 100 ng/L. A sud dell'autostrada, invece, nel bacino di Agno e Fratta Gorzone, anche a monte dello scarico del collettore ARICA, sono state misurate concentrazioni di PFOA molto elevate, spesso superiori a 1000 ng/L, che destano una certa preoccupazione dal punto di vista ambientale, pur considerando che i corpi idrici in esame hanno ridotta portata e sono già sottoposti ad un carico antropico e industriale molto elevato.

Ancora più preoccupazione desta la misura delle concentrazioni di queste sostanze nelle acque potabili campionate da punti di erogazione pubblici e privati (tabella 3.61). Anche in questo caso la maggior parte delle acque campionate nei bacini dell'Adige (riva destra) e del Bacchiglione (incluso Vicenza) non presentano quantità rilevabili di queste sostanze, mentre nel bacino di Agno-Fratta Gorzone vi sono concentrazioni crescenti da nord a sud, che raggiungono valori di PFOA superiori a 1000 ng/L e di PFAS totale superiori a 2000 ng/L.

In assenza di limiti di potabilità italiani o comunitari, confrontando queste concentrazioni con limiti proposti in ambito US-EPA (400 ng/L per PFOA) o tedeschi (100 ng/L per la somma dei perfluorurati per una esposizione decennale), si evidenzia un possibile rischio per le popolazioni che bevono queste acque, prelevate dalla falda. Bisogna comunque considerare che non c'è una visione concorde sui limiti per queste

sostanze in acque potabili, tanto è vero che i limiti britannici sono 5-10 volte superiori ai valori massimi da noi determinati per il PFOA.

E' interessante notare come le concentrazioni in falda e in acqua superficiale seguano lo stesso andamento, suggerendo un'origine comune da scarichi in acqua superficiale e scambio tra falda e acqua superficiale in aree di ricarica (corrispondente alla fascia a cavallo dell'autostrada).

I dati di concentrazione, misurati nelle acque potabili dei diversi comuni del Veneto sono riportati in Tabella 3.25. La Figura 3.13, che mostra la mappa di distribuzione di PFOA nelle acque potabili dell'area oggetto di di studio, individua chiaramente l'area impattata dall'inquinamento da perfluorurati.

Nelle Tabelle 3.62-3.64 sono presentati tutti i dati disponibili per le acque superficiali dei bacini Agno, Fratta Gorzone, Brenta, Adige e Chiampo, nonché alcuni campioni puntuali, non integrati nel tempo, di acque di scarico. Queste tabelle integrano tutti i dati disponibili, già inclusi nella relazione finale del primo anno (Polesello et al., 2012).

Valutando criticamente questi dati, si suggerisce perciò di approfondire, anche con l'aiuto degli enti e agenzie territoriali, l'origine di queste sostanze in falda e la possibilità di mettere a punto misure di contenimento e trattamento per queste sostanze che costituiscono un rischio potenziale per la popolazione residente.

Tabella 3.60: Reticolo idrografico superficiale

Area	Fiumi	PFOA ng/L	Σ PFAS ng/L
Adige - Chiampo	Adige- Alpone- Chiampo	<DL - 22	<DL - 53
Nord autostrada	Bacino Agno (Guà-Frassine)	7 - 32	8 - 128
Sud autostrada	Bacino Agno (Guà-Frassine)	667 -1545	1033 - 2613
	Fratta Gorzone	679 - 3733	2359 - 6872
Valdastico - Vicenza	Bacino Bacchiglione	3 - 83	11 - 156

Tabella 3.61: Acque Potabili

Area	PFOA ng/L	Σ PFAS ng/L
Adige - Chiampo	<DL	<DL
Nord autostrada	31 – 195	98 – 215
Sud autostrada	1205 - 1886	1973 - 3138
Valdastico - Vicenza	<DL	<DL

LEGENDA: PFOA: Acido perfluorottanoico

Σ PFAS: somma di tutti i perfluorocomposti (acidi perfluorocarbossilici da 4 a 12 atomi di carbonio; acidi perfluorosolfonici con 4, 6 e 8 atomi di carbonio)

Area a nord dell'autostrada: Valdagno

Area a sud dell'autostrada: compresa tra Albaredo d'Adige, Lonigo, Noventa Vicentina e Montagnana

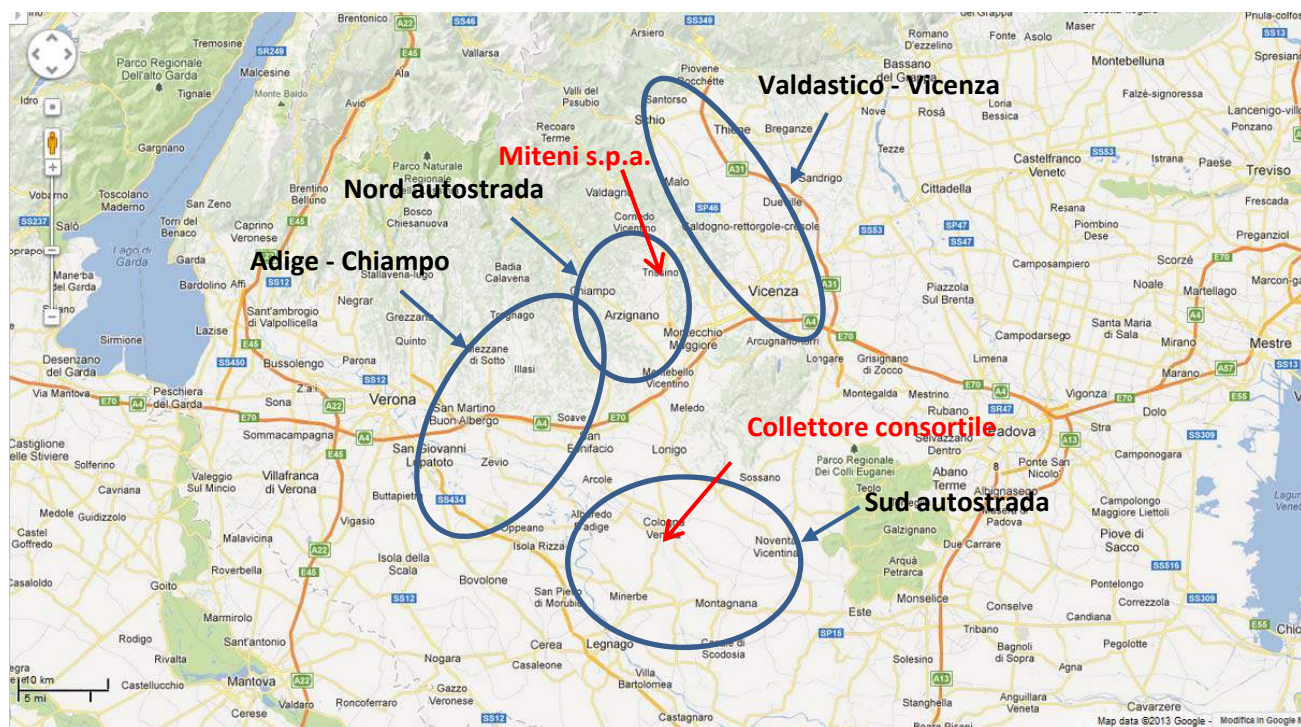


Figura 3.11: Mappa della zona con le aree indicate nelle tabelle.



Figura 3.12. Schema idrografico del bacino del Gorzone e dei collettori consortili.

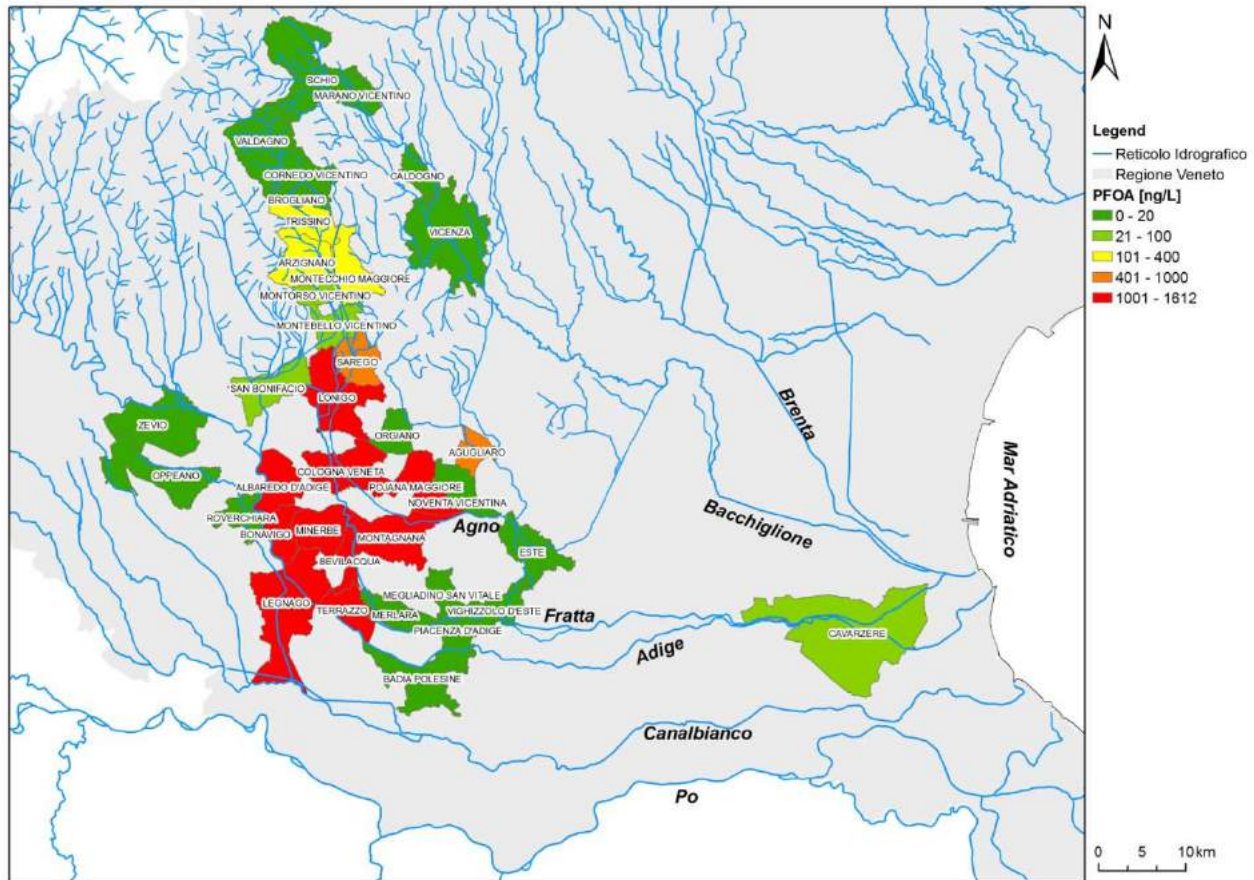


Figura 3.13 Mappa di distribuzione di PFOA nelle acque potabili del bacino Adige-Brenta

Tabella 3.62: Concentrazioni di perfluorurati negli scarichi Miteni e ARICA

Scarico	Località	Data	PFPeA µg/L	PFHxA µg/L	PFHpA µg/L	PFOA µg/L	PFNA µg/L	PFDA µg/L	PFUnDA µg/L	PFDoDA µg/L	PFBS µg/L	PFOS µg/L	ΣPFAS µg/L
Acque raffreddamento Miteni	Trissino (VI)	05/05/11	0,4	0,7	0,16	17	0,035	0,17	0,01	0,01	2,3	2,9	24
Acque di scarico Miteni	Trissino (VI)	05/05/11	583	811	171	713	1,1	0,4	<LOD	<LOD	4834	18	7132
Uscita Collettore ARICA	Cologna Veneta (VI)	05/05/11	6,2	5,4	0,7	3,7	0,01	0,02	<LOD	<LOD	26	0,5	42

Tabella 3.63: concentrazioni di PFAS misurate nel bacino del Brenta

Località	Data	Fiume	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA	PFBS	PFHxS	PFOS	Somma
			ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L
Cornedo Vicentino	15/02/13	Agno valle Valdagno	0	0	0	0	8	0	0	0	0	0	0	6	15
Trissino (VI)	25/10/12	Agno monte Trissino, valle Valdagno	3				7					3	0	7	20
Tezze (VI)	25/10/12	Agno valle Trissino	77		6	2	32					13	0	3	133
Montorso Vicentino (VI)	15/02/13	Agno valle Trissino e Arzignano	0	0	0	0	15	0	0	0	0	4	0	9	28
Bagnolo (VI)	24/10/12	Agno monte LEB	276	191	250	95	1545	2	5	0	0	351	16	65	2797
Bagnolo (VI)	14/02/13	Agno monte LEB	64	57	94	24	678	0	3	0	0	151	4	39	1113
Este (VI)	24/10/12	Agno valle LEB	172	175	184	69	1160	2	5	0	0	187	11	45	2010
Borgo Frassine (Frazione Montagnana) (PD)	14/02/13	Agno valle LEB	60	58	95	21	667	0	2	0	0	153	5	38	1099
Vighizzolo d'este	30/4/13	Agno valle LEB (Santa Caterina)	54	18	35	12	291	0	0	0	0	98	0	12	519
Trissino (VI)	05/05/11	Torrente Poscola a monte scarico acque raffr. Miteni	n.d.	<LOD.	0	1	6	0	0	0	0	2	n.d.	3	13
Trissino (VI)	05/05/11	Torrente Poscola a valle scarico acque raffr. Miteni	n.d.	<LOD	7	4	232	1	4	0	0	18	n.d.	37	303

Cologna Veneta (VI)	05/05/11	Fratta-Gorzone a monte ARICA	n.d.	58	91	28	1096	2	4	0	0	115	n.d.	50	1444
Cologna Veneta (VI)	24/10/12	Fratta-Gorzone a monte ARICA	282	189	284	93	1728	2	5			189	30	95	2897
Cologna Veneta (VI)	14/02/13	Fratta-Gorzone a monte ARICA	114	79	161	47	1339	0	3	0	0	173	15	53	1984
Cologna Veneta (VI)	05/05/11	Fratta-Gorzone a valle ARICA e LEB	n.d.	974	892	150	679	3	5			4328	n.d.	72	7102
Cologna Veneta (VI)	24/10/12	Fratta-Gorzone a valle ARICA e LEB	0	0	167	201	3733	0	0	0	0	2934	0	218	7253
Bevilacqua (VI)	14/02/13	Fratta-Gorzone a valle ARICA e LEB	0	111	37	31	895	0	0	0	0	390	0	28	1491
Barchessa	30/04/13	Fratta-Gorzone a valle ARICA e LEB	411	66.2	139	77	2142	0.0	0.0	0.0	0.0	694	16	49	3595
Cavarzere (VE)	05/05/11	Fratta-Gorzone, Loc. Boscochiario, chiusura di bacino	n.d.	189	254	45	348	1	2	0	0	1666	n.d.	21	2526
Dolfina (VE)	24/10/12	Fratta-Gorzone chiusura bacino	333	106	213	174	2284	0	0	0	0	418	36	16	3579
Schio (VI)	15/02/13	Timonchio valle Schio	0	8	0	0	3	0	0	0	0	0	0	3	13
Motta (VI)	25/10/12	Orolo monte Vicenza, valle Schio	0	0	4	0	25	0	4	0	0	0	0	6	38
Vicenza	15/02/13	Bacchiglione Monte Vicenza	0	3	0	0	11	0	0	0	0	4	0	11	29
Vicenza	15/02/13	Bacchiglione valle Vicenza, Monte Retrone	0	2	0	0	25	0	0	0	0	2	0	16	45
Vicenza	15/02/13	Retrone	80	63	94	32	1317	0	14	0	0	339	9	137	2086
Brenta dell'Abba	24/10/12	Bacchiglione chiusura bacino	36	4	10	4	83	0	0	0	0	23	0	7	167

S. Margherita di Codevigo	24/10/12	Brenta monte Bacchiglione	9	0	0	0	18	0	0	0	0	5	0	0	32
Chioggia (VE)	04/05/11	Brenta chiusura bacino, valle Fratta- Gorzone	n.d.	190	201	33	292	1	3	1	1	1370	n.d.	38	2131
Chioggia (VE)	24/10/12	Brenta chiusura bacino, valle Fratta- Gorzone	216	10	24	12	218	0	0	0	0	56	0	9	546

n.d: non misurato

0 = <LOD; misurato, ma inferiore al limite di rivelabilità

Tabella 3.64: concentrazioni di PFAS misurate nel bacino dell'Adige

Località	Data	Fiume	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA	PFBS	PFHxS	PFOS
			ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L
Zevio (VR)	24/10/12	Adige monte Chiampo-Alpone	23	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Montorso Vicentino (VI)	25/10/12	Chiampo valle Arzignano, monte Alpone	14	0	3	0	22	0	0	0	0	13	0	13
Montorso Vicentino (VI)	15/02/13	Chiampo valle Arzignano, monte Alpone	0	0	0	0	5	0	0	0	0	9.7	0	9.2
Oppi (VR)	24/10/12	Chiampo valle Alpone	0	2	2	0	2	0	2	3	6	4	0	4
San Bonifacio (VR)	14/02/13	Chiampo valle Alpone	0	0	0	0	4	0	0	0	0	0	0	3.1
Albaredo d'Adige (VR)	24/10/12	Adige valle Chiampo-Alpone	25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Albaredo d'Adige (VR)	14/02/13	Adige valle Chiampo-Alpone	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.7
Caverzere (VE)	04/05/11	Adige chiusura bacino	n.d.	0	0	0	0	0.1	0.3	0.1	0.3	0	n.d.	0
Caverzere (VE)	24/10/12	Adige chiusura bacino	13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Badia Polesine	30/04/13	Adige chiusura bacino	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3.6

n.d: non misurato

0 = <LOD: misurato, ma inferiore al limite di rivelabilità

4.1 Ricerca bibliografica per la definizione del “profilo ecotossicologico” e gli effetti indotti dagli PFAS a catena corta sugli organismi.

Sono stati raccolti dati circa la tossicità acuta e cronica delle sostanze, sui meccanismi di azione dei contaminanti negli organismi e sul bioaccumulo. Le sostanze prese in esame, sulla base dei dati di letteratura e delle campagne di misura del primo anno di attività e previste dal programma esecutivo, sono le seguenti:

- acido perfluorooctanoico (PFOA)
- perfluorooctansolfonico (PFOS)
- acido perfluoropentanoico (PFPeA)
- acido perfluoroesanoico (PFHxA)
- acido perfluorobutansolfonico (PFBS)

A queste è stato aggiunto anche una scheda su un'altra sostanza, l'acido perfluoroesansolfonico (PFHxS), non previsto dal contratto.

Le schede prodotte, che saranno la base delle attività di un gruppo di lavoro costituito *ad hoc* dal MATT per l'emissione di Standard di Qualità per queste sostanze, sono presentate in allegato 2.

Per valutare il rischio ecotossicologico sugli organismi bentonici è stato inoltre approntato anche un test con *Chironomus riparius* e *Lumbriculus variegatus* per stimare il potenziale di bioaccumulo di PFOA (il composto predominante nei fiumi italiani), di PFBS (acido perfluorobutansolfonico, il probabile sostituto del PFOS nelle applicazioni industriali) e di PFOS (il perfluorocomposto più studiato) alle concentrazioni ambientali da noi misurate in aree impattate.

I risultati del test di laboratorio mostrano un basso potenziale di bioconcentrazione ma una discreta capacità di bioaccumulo di PFOS, PFOA (BAF_{sed} $\mu\text{g kg}^{-1}$ p.f./ $\mu\text{g kg}^{-1}$ p.s. di 47 e 55 rispettivamente) e, contrariamente alle aspettative, anche di PFBS (BAF_{sed} $\mu\text{g kg}^{-1}$ p.f./ $\mu\text{g kg}^{-1}$ p.s. di 32) negli animali bentonici che nutrendosi di sedimento assumono questi composti attraverso la dieta.

Questi dati, insieme ai risultati del test multigenerazionale (che valuta eventuali effetti su parametri genetici e di *life-traits*), forniscono una prima valutazione del rischio tossicologico di queste sostanze per comunità naturali locali.

4.2 Indagini in laboratorio: valutazione degli effetti ecologici e genetici di specifiche sostanze su *Chironomus riparius*, organismo modello

4.2.1 Scelta dei contaminanti da indagare

Sulla base delle informazioni di letteratura e dei risultati delle indagini di campo del primo anno di attività è stato deciso di focalizzare i test di laboratorio alla valutazione della tossicità su organismi acquatici dei seguenti contaminanti:

- acido perfluorooctansolfonico (PFOS): la tossicità del PFOS è stata ampiamente studiata, perciò è stato considerato nel test come controllo negativo.
- acido perfluorooctanoico (PFOA): come emerso dalle indagini di campo, la sostanza si trova nei corsi d'acqua in concentrazioni molto più elevate rispetto agli altri prodotti analizzati, in quanto ampiamente utilizzata. I dati di letteratura, inoltre, forniscono indicazioni circa la pericolosità del PFOA, anche a concentrazioni rilevabili negli ambienti acquatici. Pertanto si è ritenuto necessario un approfondimento sugli effetti potenziali a lungo termine.
- acido perfluorobutansolfonico (PFBS): selezionato come sostituto del PFOS dopo il divieto di produzione e utilizzo di quest'ultimo, è stato riscontrato in quantità significative negli ecosistemi

acquatici. Potenzialmente è meno tossico e bioaccumulabile del PFOS e del PFOA, ma è stato meno studiato dal punto di vista ecotossicologico e necessità di approfondimenti rispetto agli effetti tossici a lungo termine.

4.2.2 Obiettivo del test e scelta dell'organismo test

Sulla base dei risultati ecotossicologici pubblicati in letteratura, emerge in linea generale una discreta casistica di studi ecotossicologici di tipo acuto o a breve termine, spesso indicanti livelli soglia di tossicità ben al di sopra di quelle che sono le concentrazioni ambientali mediamente rinvenibili nel contesto geografico italiano. Sono invece molto poco rappresentati studi a lungo termine, maggiormente in grado di evidenziare eventuali effetti negativi indotti da concentrazioni subletali. Tra gli effetti evidenziabili normalmente in seguito ad esposizione a lungo termine, sono stati descritti in svariati organismi fenomeni adattativi (selezione genetica), o di perdita della fitness riproduttiva in seguito ad erosione genetica (Bourret et al., 2008; Bickham, 2011). Su tale base, si è deciso di allestire un test di tossicità a lungo termine, multigenerazionale, per organismi esposti alle concentrazioni ambientali di un set di composti perfluorurati, in particolare quelli maggiormente presenti nel comparto acquatico.

Obiettivo del test è stato verificare se i composti perfluorurati possano indurre effetti tossicologici permanenti nelle popolazioni naturali in seguito a esposizione per più generazioni. L'approccio seguito è di tipo integrato, in quanto permette di valutare in parallelo gli effetti su *life-traits* di popolazione connessi alla fitness (ad es. sopravvivenza, tempo medio di crescita, sex ratio, fertilità) e quelli legati alle proprietà genetiche (ad esempio eterozigotà, diversità genetica, selezione), in modo da distinguere la componente microevolutiva adattativa delle popolazioni dalla risposta fisiologica compensativa: la prima, maggiormente impattante e meno reversibile, la seconda, di carattere più transitorio.

Come organismo test è stato scelto un macroinvertebrato bentonico, il chironomide *Chironomus riparius*. La scelta di *C. riparius* come organismo test risponde a due esigenze particolari: la necessità di selezionare degli organismi potenzialmente suscettibili alla contaminazione e la facilità di allestimento del test.

Per quanto riguarda i PFAS, uno studio tossicologico di tipo acuto e cronico sulla specie *Chironomus tentans* condotto da MacDonald et al. (2004) ha evidenziato una particolare sensibilità di questi organismi al PFOS. Il *C. tentans* è stato esposto per dieci giorni al PFOS ad una concentrazione compresa tra 1 e 30000 µg/l. E' stata così calcolata una LC_{50} di 42.5 µg/l e una EC_{50} (*end-point*: crescita) di 27.4 µg/l. In un successivo test cronico della durata dell'intero ciclo vitale dell'organismo, è stata testata una concentrazione nominale compresa tra 1 e 100 µg/l. Gli *end-points* di sopravvivenza, crescita ed emergenza sono stati notevolmente influenzati dall'esposizione al PFOS, con valori di EC_{50} corrispondenti rispettivamente a 92.2, 93.8 e 94.5 µg/l. I risultati ottenuti potrebbero essere attribuibili ad un effetto sulla fisiologia respiratoria ed in particolare alla funzionalità dell'emoglobina. Il composto, infatti, tende a legarsi alle proteine del sangue (Olsen et al., 2007). E' verosimile ritenere che la specie *C. riparius* possa dunque mostrare un profilo simile di sensibilità ai PFAS e che possa costituire un valido organismo modello per valutare gli effetti a lungo termine di queste sostanze.

Per quanto riguarda invece la facilità di allevamento, il *C. riparius* presenta un ciclo vitale relativamente breve (circa 28 giorni a 20°C) e si riproduce facilmente in laboratorio, dando la possibilità di mantenere la popolazione per diverse generazioni (Benoit et al., 1997). Inoltre durante il test possono essere facilmente monitorati *end-points* di sviluppo (crescita e sopravvivenza) e di riproduzione (fecondità). Per tale ragione *C. riparius* è comunemente impiegato in test sia acuti che cronici per valutare la tossicità di diversi composti (OECD, 2004a; 2004b; 2010). Specie tubicola e detritivora, permette di indagare le risposte alla contaminazione dell'acqua e/o del sedimento, costituendo un valido indicatore di qualità negli ecosistemi acquatici. E' stato utilizzato anche in test di genotossicità (Park & Choi, 2009) e la sua emoglobina è risultata essere un buon *biomarker* negli studi di monitoraggio ecotossicologico (Choi & Ha, 2009).

Studi specifici su *C. riparius* sono stati condotti utilizzando l'approccio multigenerazionale. Lo scopo di tali studi era di verificare se la variabilità genetica di una popolazione diminuisse in seguito all'esposizione a contaminanti e, se questa riduzione avesse degli effetti negativi a lungo termine sulla sopravvivenza della popolazione (van Straalen & Timmermans, 2002; Novak et al., 2006).

4.2.3 Caratteristiche della popolazione di partenza

Le larve di *Chironomus riparius* sono state prelevate il 6 aprile 2012 nel fiume Lambro, lungo il tratto che scorre all'interno del parco Lambro di Milano. Il sito scelto presenta un substrato limoso ricco di materia organica, un habitat ideale per la specie, che in questi ambienti può raggiungere densità molto elevate, fino a migliaia di individui per m². Dati pregressi confermano che in questo tratto del Lambro i composti perfluorurati (PFAS) non superano valori complessivi di 110 ng/l (Tab. 4.1).

Per il campionamento è stato utilizzato un retino con maglie di 300 µm (Fig. 4.1).

I campioni sono stati poi trasferiti in contenitori cilindrici di polietilene contenenti acqua di fiume. In laboratorio sono state selezionate 250 larve di stadio III, le quali sono state poste in allevamento in una camera termostata a 20 °C, con cicli circadiani di 16 ore di luce e 8 ore di buio.

Tabella 4.1. Concentrazioni di PFAS misurate nel Fiume Lambro valle ALSI (Parco Lambro, Milano), nel 2012.

	pH a 20°C	Conducibilità µS/cm	PFOS ng/l	PFOA ng/l	PFBS ng/l	Totale PFAS ng/l
Media	7.6	469.9	19.5	31.5	2.7	108.7
Mediana	7.5	457.0	18.8	17.8	2.7	68.9
Deviazione Standard	0.4	134.0	11.9	29.2	3.4	91.5



Figura 4.1. Prelievo del sedimento e raccolta delle larve di *C. riparius* nel fiume Lambro (Parco Lambro, Milano).

L'acquario utilizzato è stato allestito con sedimento costituito da sabbia per acquari di granulometria $< 250 \mu\text{m}$ (1 cm di spessore) e con acqua standard di formula U.S. EPA (2000) (4 cm di spessore). L'acquario è stato poi coperto con una rete a maglia fine ed è stato attivato un sistema di aerazione. Questi individui costituiscono la generazione zero di partenza del test.

Dopo circa due settimane è avvenuto lo sfarfallamento di circa il 100% degli individui e sono stati deposti 105 cordoni di uova totali. Di questi sono stati prelevati e separati i 57 cordoni deposti nelle 24 ore di massima produzione. Le larve schiuse da questi cordoni sono state utilizzate per allestire la prima generazione del test multigenerazionale.

4.2.4 Allestimento del test

Per l'allestimento del test sono state seguite le indicazioni fornite dalle linee guida OECD 218, 219 e 233 (OECD, 2004a; 2004b; 2010), con alcune modifiche.

Il sedimento utilizzato è stato ricostituito utilizzando per il 75% in volume sabbia per acquari di granulometria compresa tra 200 e 300 μm e per il restante 25% da sedimento di granulometria compresa tra 63 e 250 μm . La soluzione acquosa utilizzata è stata formulata secondo il protocollo U.S. EPA (2000): a 20 °C l'acqua ha pH di 8.07 ± 0.42 , durezza di $106 \pm 0.4 \mu\text{g/l}$, conducibilità elettrica di $318 \pm 34 \mu\text{S/cm}$ e alcalinità di $1.2 \pm 0.1 \text{ meq/l}$. L'acqua per i trattamenti è stata preparata diluendo in acqua U.S. EPA standard concentrati (1 g/l) di PFOA, PFOS e PFBS (Sigma-Aldrich, St. Luis, MO, USA) in metanolo (concentrazione massima di metanolo nei test: 10 $\mu\text{g/l}$).

I test sono stati allestiti in 40 recipienti di vetro di dimensioni 19 x 19 x 18 cm. In ogni recipiente è stato aggiunto sedimento fino a un spessore di 1 cm, e acqua (non contaminata nei controlli e contaminata nei trattati) fino ad un 1 l, ossia ad uno spessore di circa 4 cm. La concentrazione di ossigeno nell'acqua è stata mantenuta superiore al 60% del valore di saturazione, utilizzando delle pompe di aerazione (Fig. 4.2).

Per il controllo e per ogni trattato sono stati utilizzati 10 recipienti. Questi, a gruppi di 5, sono stati posti sotto gabbie di dimensioni 60 x 45 x 50 cm, costituite da una intelaiatura di legno che sostiene una tela a maglia di 150 μm (Fig. 4.3). Le gabbie sono provviste di un'apertura richiudibile lungo il lato corto, da cui è possibile accedere ai recipienti anche durante la fase di sfarfallamento.

Ogni recipiente è stato lasciato in condizionamento per 7 giorni, prima dell'inserimento degli organismi. Dopo questa fase, in ogni recipiente sono state inserite 60 larve di stadio II. Gli organismi testati per ogni trattamento sono stati dunque 60 larve x 10 repliche = 600 larve per trattamento. La superficie di sedimento disponibile per ciascuna larva è di 3-4 cm^2 .

I test sono stati condotti in camera termostata, a condizioni costanti di temperatura ($20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) e fotoperiodo di 16 ore di luce, con intensità di 500-1000 lux, e 8 ore di buio. L'umidità è superiore al 60%.



Figura 4.2 Allestimento dei recipienti con aerazione.



Figura 4.3 Allestimento delle gabbie.

Durante il test sono stati controllati i parametri chimici e fisici: pH, ossigeno disciolto, temperatura e conducibilità elettrica mediante sonda multiparametrica 2-3 volte la settimana. La concentrazione di ammoniaca è stata determinata mediante cromatografia ionica. La concentrazione dei contaminanti è stata analizzata mediante prelievo e iniezione diretta in un sistema HPLC-MS a triplo quadrupolo (Valsecchi et al., in stampa). Per ciascuna generazione e per ogni contaminante sono stati effettuati 5 prelievi (ogni 6-8 gg) in 3 differenti repliche per trattamento.

Le larve sono state nutrite con mangime Tetra-Min tre volte alla settimana, secondo le indicazioni dei protocolli OECD 218 e 219 (OECD, 2004a; 2004b).

Tre volte la settimana sono state controllate le condizioni delle larve, annotando il numero di larve morte per replica e la presenza di pupe. Il livello dell'acqua è stato riportato a volume con acqua deionizzata per compensare l'evaporazione.

Alla comparsa delle prime pupe, sono state prelevate 9 larve di stadio IV da ogni contenitore, per un totale di 45 larve per replica (ossia 90 per trattamento). Le larve sono state asciugate, pesate e conservate singolarmente in alcool assoluto. Le larve prelevate sono state successivamente utilizzate per i test genetici. Dall'inizio dell'emergenza degli adulti, è stato annotato giornalmente il numero di individui sfarfallati per ogni replica, grazie al conteggio e prelievo delle esuvie pupali rilasciate dagli insetti nei recipienti al momento dello sfarfallamento. Alla fine della generazione, l'analisi allo stereomicroscopio (MOTIC SMZ-168) delle esuvie, ha permesso di contare il numero di individui maschi e femmine sfarfallati. Al termine del ciclo vitale gli adulti morti dalle singole gabbie sono stati prelevati e separati in maschi (riconoscibili per le antenne piumose) e femmine (dotate di antenne moniliformi). Per ogni gabbia sono stati selezionati 15 maschi e 15 femmine adulti e sono stati posti in stufa a 34°C per 24 ore e in seguito pesati singolarmente. Nel periodo di sfarfallamento gli adulti all'interno delle gabbie iniziano a deporre le uova, sotto forma di cordoni (Fig. 4.4). Questi giornalmente sono stati trasferiti con delle pipette Pasteur in piastre Petri, su cui è stato annotato il giorno di deposizione e il nome della gabbia.



Figura 4.4 Cordoni di uova (10x).

Per ogni gabbia, inoltre, sono stati isolati circa 10-15 cordoni di uova deposti in diversi giorni, i quali sono stati posti singolarmente in capsule Petri contenenti acqua non contaminata per il controllo e contaminata per i trattati. Allo stereomicroscopio è stato contato il numero di uova per ogni cordone di uova, secondo il metodo di conteggio suggerito da Benoit et al. (1997) e Vogt et. al. (2007b). Trascorsi 5 giorni, sono stati nuovamente analizzati ed è stato annotato il numero di uova non schiuse per ogni cordone.

Dopo 10 giorni dalla schiusa delle uova, le larve II sono state utilizzate per allestire il test della generazione successiva. Le larve, selezionate casualmente, sono state inserite a gruppi di 60 individui in ciascun recipiente predisposto per la nuova generazione, nuovamente allestito come sopra esposto. In questo modo gli organismi dei trattamenti sono stati continuativamente esposti allo stesso contaminante per diverse generazioni. Il test è stato replicato per 10 generazioni.

Le larve eccedenti sono state trasferite in acquari di backup, uno per ogni gabbia del test (8 in totale), allestiti con sedimento e acqua non contaminati. Questi individui hanno costituito una riserva di organismi per ripristinare la generazione, in caso di fallimento del test.

4.2.5 Bilancio di massa dei contaminanti nei test e bioaccumulo

Per definire la distribuzione dei contaminanti nelle diverse fasi delle repliche (sedimento, acqua, adsorbimento sulle pareti del recipiente, evaporazione), durante il test è stata monitorata la concentrazione dei composti perfluorurati nell'acqua sovrastante il sedimento, ed al termine del test sono stati analizzati l'acqua, il sedimento e l'eventuale contaminante adsorbito sul vetro o sul materiale biologico aderente al vetro stesso.

Inoltre si è misurato il volume e il peso dell'acqua e del sedimento delle repliche per effettuare il bilancio di massa dei contaminanti aggiunti all'inizio del test.

Il volume d'acqua sovrastante il sedimento è stato prelevato e misurato sifonandolo con un tubo senza smuovere il sedimento sottostante. Il sedimento è stato quindi pesato e omogeneizzato. Con un cucchiaino si sono raccolte due aliquote: una di circa 3 g, con la quale è stato calcolato il peso secco e una di 5 g, che è stata messa in solvente, per la misurazione della contaminazione di PFOA, PFOS e PFBS nel sedimento. Inoltre è stato calcolato il carbonio organico sia nella sabbia d'acquario che nel sedimento del fiume Curone usati per allestire le repliche.

I recipienti sono stati svuotati e lavati con poca acqua deionizzata per eliminare le ultime tracce del sedimento. Poi sono stati passati con 40 ml di metanolo (per raccogliere i composti che sono rimasti adesi al biofilm e al vetro del contenitore) che sono stati ridotti con il TurboVap fino a 1 ml. L'estratto finale è stato trasferito in viali di vetro per l'analisi mediante HPLC-MS/MS.

L'accumulo negli organismi esposti è stata verificata allestendo alcune repliche aggiuntive durante la generazione 6. Prima dello sfarfallamento le larve mature sono state prelevate ed è stato analizzato il contenuto di PFOS, PFOA e PFBS. I contaminanti sono stati estratti in metanolo e le analisi sono state condotte mediante HPLC-MS/MS.

4.2.6 Criteri di validità dei test

I criteri di validità adottati per il test sono gli stessi suggeriti dai protocolli OECD 218, 219 e 233 (OECD, 2004a; 2004b, 2010). I test sono stati considerati validi se:

- almeno il 70% delle larve ha raggiunto lo stadio adulto
- la concentrazione di ossigeno è rimasta $> 60\%$ del valore di saturazione alla temperatura di $20 \pm 2^\circ\text{C}$
- il pH è risultato costante e compreso tra 6 e 9 unità
- la temperatura dell'acqua non è variata di più di un grado rispetto alla temperatura della camera termostata.

Quando meno di 3 repliche per gabbia in tutti i trattamenti hanno soddisfatto i criteri di validità, il test dell'intera generazione è stato ripristinato, partendo dalle larve allevate negli acquari di backup.

4.2.7 Parametri di life-traits considerati

In accordo con le linee guida OECD 218, 219 e 233, con Vogt et al. (2007b) e Novak et al. (2007), per ogni generazione sono stati analizzati e calcolati diversi *life-traits*.

Parametri di sopravvivenza-emergenza

- *Emergence Ratio* (ER): rapporto tra il numero di individui sfarfallati e il numero totale di individui immessi in partenza nel test. L'ER è stato calcolato contando il numero totale delle esuvie presenti in ogni contenitore, in rapporto al totale delle larve introdotte inizialmente (51 per replica, poiché sono state prelevate 9 larve delle 60 totali di ogni recipiente per i test genetici).

$$ER = ne / na$$

ne = numero di adulti sfarfallati per contenitore

na = numero di larve introdotte nel contenitore

Per calcolare tutti i successivi parametri di *life-traits*, sono state considerate solo le repliche valide.

- *Development rate*: tempo medio di sviluppo. Rappresenta il tasso di sviluppo larvale giorno per giorno, si calcola tenendo conto del giorno di introduzione delle larve nei recipienti (giorno 0) e del giorno in cui sfarfalla l'ultimo individuo (OECD, 2010).

$$x = \sum_{i=l}^m \left(\frac{f_i x_i}{n_e} \right)$$

x : *Development rate*

i : intervallo (giorno)

m : giorno finale del test

f_i : numero di individui sfarfallati nell'intervallo i

n_e : numero totale di individui sfarfallati

x_i : *Development rate* degli individui sfarfallati nell'intervallo i

$$x_i = \frac{1}{\text{giorno } 1 - \frac{l_i}{2}}$$

giorno 1 : giorno d'ispezione

l_i : intervallo di tempo (1 giorno)

- *Mean emergence ratio* (EmT₅₀): tempo medio di emergenza. Le esuvie pupali sono state prelevate giornalmente e contate, pertanto è stato possibile determinare il tempo medio di emergenza, ossia il periodo necessario affinché il 50% degli organismi di una replica fosse sfarfallato (Vogt et al., 2007b).
- “*Sex ratio*”: rapporto tra il numero delle femmine e dei maschi sfarfallati per gabbia. I maschi e le femmine sono stati determinati analizzando i caratteri morfologici delle esuvie (morfologia degli astucci antennali, dei tubercoli cefalici e dei sacchi gonopodiali).

Parametri di crescita

- Peso delle larve: 90 larve IV stadio per ogni trattamento sono state pesate su bilancia con precisione $\pm 0.1 \mu\text{g}$ (peso fresco).
- Peso degli adulti: sono stati pesati 15 maschi e 15 femmine per ogni gabbia (peso secco).
- Lunghezza delle esuvie pupali: è stata misurata allo stereoscopio la lunghezza di 60 esuvie per ciascuna gabbia, 30 maschi e 30 femmine (Fig. 4.5).

Parametri di riproduzione

- Numero totale di cordoni di uova: è stato registrato il numero di cordoni di uova depositi per ogni gabbia.
- Numero di cordoni di uova per femmina: è stato ottenuto il numero medio di cordoni depositi da ogni femmina calcolando il rapporto tra il numero totale di cordoni totali e il numero totale di femmine sfarfallate per ogni gabbia.
- Numero di uova per cordone: è stato stimato il numero di uova per cordone (Fig. 4.6), contando il numero di uova presenti nella spira centrale e moltiplicandolo per il totale di spire (Benoit et al., 1997; Vogt et al., 2007b).

- Numero di uova schiuse per cordone: dopo 5 giorni dalla deposizione del cordone, è stato contato il numero di uova non schiuse.
- Numero di cordoni non fertili: sono definiti fertili quei cordoni nei quali almeno 1/3 delle uova si sono schiuse (OECD, 2010). E' stato registrato il numero di cordoni non fertili per ogni gabbia.



Figura 4.5 Esovie pupali maschi. Obiettivo 10x.



Figura 4.6 Cordoni di uova. Sinistra: obiettivo 50x; destra: obiettivo 10x.

4.2.8 Analisi dei dati di life traits

I risultati ottenuti per i parametri di *life-traits* del controllo sono stati confrontati con i trattati nell'ambito della stessa generazione. Per le analisi statistiche sono stati presi in considerazione solo i risultati ottenuti per le repliche considerate valide secondo i protocolli OECD (2004a; 2004b; 2010) ossia con percentuale di sfarfallati $\geq 70\%$. La scelta è stata effettuata in base ai risultati delle prime generazioni, che hanno confermato che i contaminanti alla concentrazione nominale di $10 \mu\text{g/l}$ non inducono mortalità, come atteso dai dati di letteratura (v. schede riportate in allegato alla relazione SAL5 del primo semestre del secondo anno di progetto). Le repliche con $\text{ER} < 70\%$, osservate anche nel controllo, sono state considerate stressate dalle condizioni di allevamento.

Le analisi sono state effettuate mediante il pacchetto informatico "STATISTICA 8.0".

Per verificare la normalità dei dati e l'omogeneità delle varianze sono stati utilizzati rispettivamente il test di Kolmogorov-Smirnov e il test di Levene. In caso di dati normali e di omogeneità delle varianze i confronti tra trattati e controllo sono stati effettuati mediante test ANOVA (ANalysis Of VAriance) ad una via, seguito da test *post-hoc* Dunnet. Nel caso di dati distribuiti non normalmente e/o con varianze non omogenee, è stato utilizzato il test non parametrico di Kruskal-Wallis, seguito da test *post hoc Multiple comparisons of mean ranks for all groups*.

4.2.9 Analisi genetiche

Il DNA è stato estratto da almeno 12 larve per replica, prelevate nel IV stadio, immediatamente prima dello sfarfallamento. L'estrazione è stata eseguita utilizzando il kit ArchivePure DNA Tissue Kit (Eppendorf), seguendo il protocollo 15 (DNA purification from 5-10 mg fixed or paraffin-embedded tissue), specifico per tessuti animali. La quantificazione del DNA estratto (Fig. 4.7) è eseguita tramite corsa di elettroforesi su gel di agarosio all'1%, (100 mV, 50 minuti).

E' stata prevista una fase di messa a punto dei protocolli di amplificazione via PCR dei 5 loci microsatelliti selezionati, tramite analisi a gradiente di temperatura ed ottimizzazione delle condizioni di reazione.



Figura 4.7 Gel di elettroforesi in agarosio 1% dei campioni di DNA estratto. Sono visibili le bande di DNA integro e il marker di riferimento.

Infatti si è proceduto a modificare il protocollo di Nowak et al. (2006), implementando la reazione con l'utilizzo del primer universale M13 (5'-TGT AAAACGACGGCCAGT-3'), marcato per fluorescenza con FAM (6-carbossi-fluoresceina), o con HEX (6-cloro-fluoresceina), ai fini del *labelling* dei frammenti amplificati (Schuelke, 2000).

Il protocollo è stato ulteriormente modificato in modo da favorire la specificità della reazione (de Arruda et al., 2010), suddividendo la reazione in due fasi distinte. La prima procede unicamente con i primer *forward* e *reverse*, nella seconda invece viene aggiunto negli ultimi cicli il primer marcato FAM6-M13. Alla fine della fase di ottimizzazione, sono stati formulati dei protocolli analitici di PCR per reazioni *multiplex* (loci MSC1 e MSC4; loci MSC2 e MSC3; locus MSC5, tab 16). L'avvenuta amplificazione dei loci microsatelliti è stata verificata tramite una corsa elettroforetica su gel di agarosio al 2% (100mV, 50 minuti) (Fig. 4.8).

La lettura di *genotyping* dei prodotti di PCR è stata effettuata presso la ditta Macrogen Inc., Seoul, Korea. Per ogni popolazione e per ogni generazione sono stati stimati i valori di eterozigosità attesa ed il numero medio di alleli per locus tramite il software Arlequin v.3.5.1.2. E' stato inoltre valutato l'eventuale scostamento dall'equilibrio di Hardy-Weinberg (H-W) tramite *U* test (campionando lo spazio delle possibili tabelle di contingenza genotipiche tramite catena di Markov) sia per l'eccesso di eterozigosità, sia per il deficit, utilizzando il software Genepop 4.1.3.

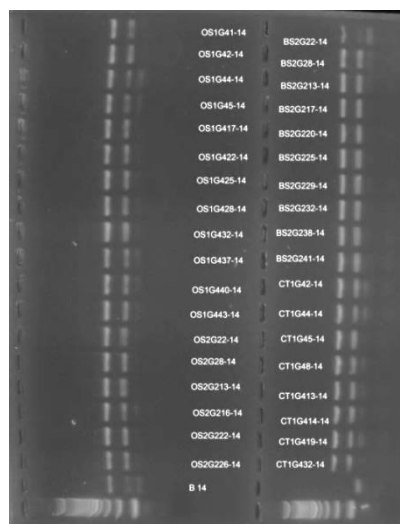


Figura 4.8. Gel di elettroforesi in agarosio 2% di verifica dell'avvenuta amplificazione. Sono visibili le bande di amplificazione di due loci microsatelliti MSC1 e MSC4, e il marker di riferimento.

Ai fini di valutare e confrontare l'evoluzione dei parametri di variabilità genetica nelle diverse repliche, un'analisi di Approximate Bayesian Computation (ABC) è stata effettuata tramite il software DIYABC (Cornuet et al., 2013). Tale indagine consente di valutare, in un'ottica temporale sequenziale, l'evoluzione di ogni popolazione a partire dalla variabilità mostrata nella generazione 0 (comune a tutte le repliche) fino ad arrivare alla generazione 10, attraverso un approccio di coalescenza genealogica. Due tipologie di scenari sono state confrontate: 1) evoluzione in assenza di alcuna riduzione della dimensione genetica effettiva (N_e); 2) evoluzione con presenza potenziale di eventi singoli o ripetuti di riduzione della N_e . Si sono poi confrontati i profili evolutivi ottenuti per le singole repliche, al fine di evidenziare eventuali differenze imputabili agli effetti dei contaminanti. I valori di *prior* impostati hanno tenuto conto dell'assenza di flussi genici dall'esterno nel corso delle 10 generazioni, e della limitazione massima data alla N_e dal fatto che un numero fisso di 300 potenziali riproduttori sono stati utilizzati di generazione in generazione. La scelta del modello e la stima dei parametri sono state ottenute sulla base di 3.0×10^6 simulazioni, utilizzando i criteri di default previsti dal software DIYABC (*polychotomic weighted logistic regression* per la scelta del modello e *weighted local linear regression* per la stima delle distribuzioni a posteriori dei parametri).

Infine, per verificare l'eventuale presenza di fattori selettivi, una ricerca su base bayesiana di loci *outlier* è stata effettuata utilizzando il software BayeScan v.2.1 (Foll e Gaggiotti, 2008). In questo tipo di analisi le divergenze popolazione e locus specifiche fra le repliche, espresse come indici di fissazione $F_{st(i,j)}$ sono analizzate tramite regressione logistica ed il loro logit scomposto come combinazione lineare di due parametri a_i e b_j , corrispondenti ad un effetto locus ed ad un effetto popolazione, rispettivamente. La significatività dell'effetto locus è verificata stimando la probabilità che a_i sia differente da zero tramite algoritmo jump Markov Chain (MCMC). Sono state utilizzate le impostazioni di default proposte dal software ed un valore di $\log_{10}(BF)$ di 0.5 è stato usato come soglia di significatività.

4.2.10 Verifica delle concentrazioni effettive dei contaminanti nelle repliche durante il test

Durante lo svolgimento del test sono stati effettuati dei prelievi di acqua per monitorare l'andamento delle concentrazioni dei PFAS nelle repliche.

La concentrazione corrispondente al giorno zero è stata ottenuta analizzando la soluzione inserita nelle repliche il giorno dell'allestimento, gli altri valori sono stati misurati durante lo svolgimento del test.

Il PFBS (Fig 4.9) e il PFOA (Fig 4.10) si mantengono relativamente costanti per tutta la durata del test: la concentrazione cala di circa 2 µg/l per entrambi i composti. Nelle repliche del PFOS (Fig 4.11), invece, c'è un crollo immediato nelle concentrazioni misurate rispetto alla soluzione di partenza; i valori si attestano a 2-3 µg/L. Nelle repliche del PFOS viene rilevato anche il PFBS, che è infatti presente nello standard di partenza: la concentrazione del PFBS si mantiene stabile per tutta la durata del test, con valori di circa 1 µg/l.

4.2.11 Bilancio di massa dei contaminanti e bioaccumulo

I risultati del bilancio di massa illustrano le concentrazioni misurate nei tre "ambienti" delle repliche del test: acqua, sedimento e pareti di vetro del recipiente (Tab 4.2).

Nelle repliche del controllo non è stata rilevata la presenza di contaminanti.

L'acqua dei tre trattamenti rispecchia l'andamento già descritto in precedenza, con un drastico abbassamento di concentrazione nel caso del PFOS e un calo di 2-3 µg/L nel PFBS e nel PFOA. Nel sedimento, le concentrazioni medie più elevate si rilevano nelle repliche del PFOS e del PFOA con 9.7 ng/g e 9.1 ng/g rispettivamente.

L'estratto ottenuto dal lavaggio con metanolo delle pareti dei recipienti mostra bassissime concentrazioni nel caso del PFBS (0.57 µg/l di media) e i valori più elevati nel PFOA, per il quale però si è ottenuta una deviazione standard elevata (15.3 µg/l), a causa di una elevata variabilità dei risultati tra le tre repliche analizzate.

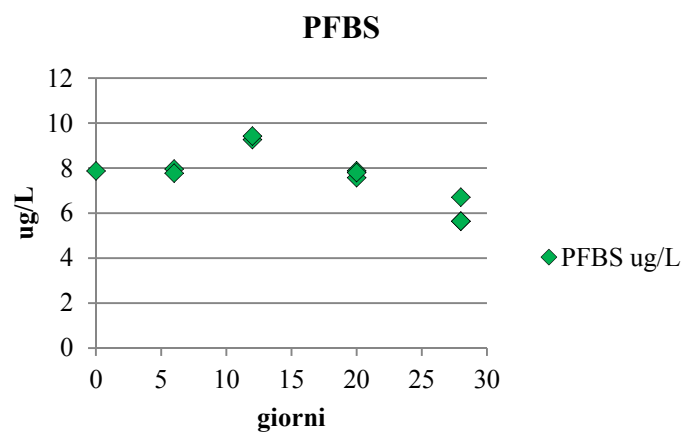


Figura 4.9 Andamento della concentrazione del PFBS ($\mu\text{g/L}$) nell'acqua delle repliche

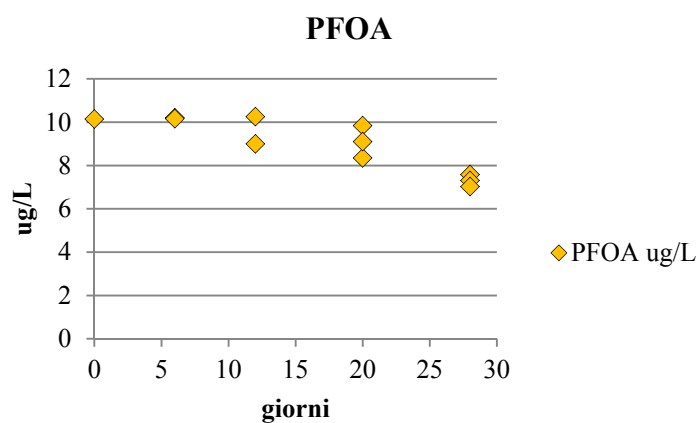


Figura 4.10 Andamento della concentrazione del PFOA ($\mu\text{g/L}$) nell'acqua delle repliche

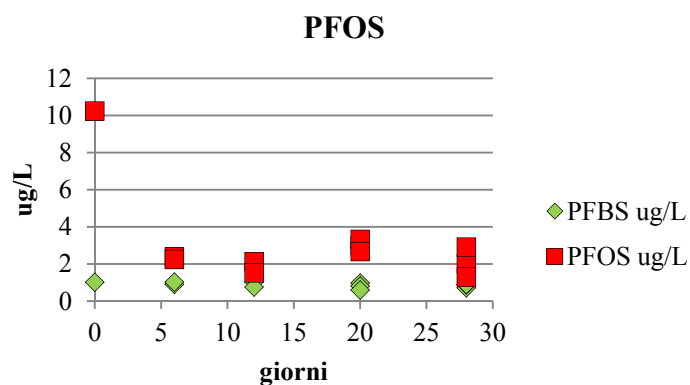


Figura 4.11 Andamento della concentrazione del PFOS ($\mu\text{g/L}$) nell'acqua delle repliche

Tabella 4.2 Concentrazioni dei PFAS nelle matrici dei microcosmi

	ACQUA			SEDIMENTO			VETRO		
	PFBS µg/l	PFOS µg/l	PFOA µg/l	PFBS ng/g	PFOS ng/g	PFOA ng/g	PFBS µg/l	PFOS µg/l	PFOA µg/l
CTRL 1	<0.5	<0.1	<0.1	<0.6	<0.4	<0.2	<0.2	<0.04	<0.03
CTRL 2	<0.5	<0.1	<0.1	<0.6	<0.4	<0.2	<0.2	<0.04	<0.03
CTRL 3	<0.5	<0.1	<0.1	<0.6	<0.4	<0.2	<0.2	<0.04	<0.03
Media	<0.5	<0.1	<0.1	<0.6	<0.4	<0.2	<0.2	<0.04	<0.03
Dev. st.									
PFOS 1	0.7	2.0	<0.1	<0.6	7.9	<0.2	<0.2	4.89	<0.03
PFOS 2	0.9	2.9	<0.1	<0.6	8.8	<0.2	<0.2	9.05	<0.03
PFOS 3	0.9	1.3	<0.1	<0.6	12.5	<0.2	<0.2	6.91	<0.03
Media	0.8	2.1	<0.1	<0.6	9.7	<0.2	<0.2	6.95	<0.03
Dev. st.	0.1	0.8			2.40			2.08	
PFBS 1	6.7	<0.1	<0.1	2.0	<0.4	<0.2	0.62	<0.04	<0.03
PFBS 2	5.6	<0.1	<0.1	1.9	<0.4	<0.2	0.54	<0.04	<0.03
PFBS 3	5.6	<0.1	<0.1	2.0	<0.4	<0.2	0.56	<0.04	<0.03
Media	6.0	<0.1	<0.1	2.0	<0.4	<0.2	0.57	<0.04	<0.03
Dev. st.	0.6			0.06			0.04		
PFOA 1	<0.5	<0.1	7.6	<0.6	<0.4	8.7	<0.2	<0.04	34.51
PFOA 2	<0.5	<0.1	7.3	<0.6	<0.4	8.3	<0.2	<0.04	7.49
PFOA 3	<0.5	<0.1	7.0	<0.6	<0.4	10.5	<0.2	<0.04	8.68
Media	<0.5	<0.1	7.3	<0.6	<0.4	9.10	<0.2	<0.04	16.90
Dev. st.			0.3			1.18			15.27

Il bilancio di massa è rappresentato nei seguenti diagrammi a torta (Figure 4.12, 4.13 e 4.14).

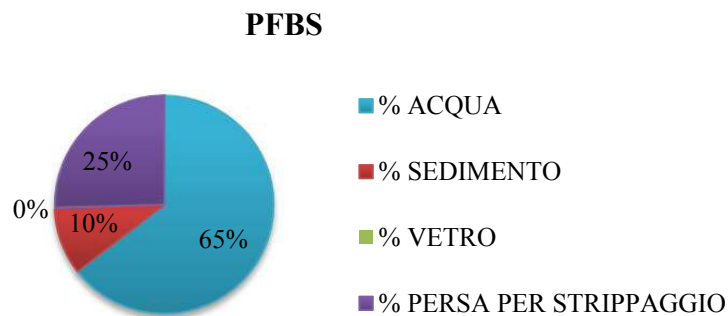


Figura 4.12 Percentuale di ripartizione del PFBS nelle repliche

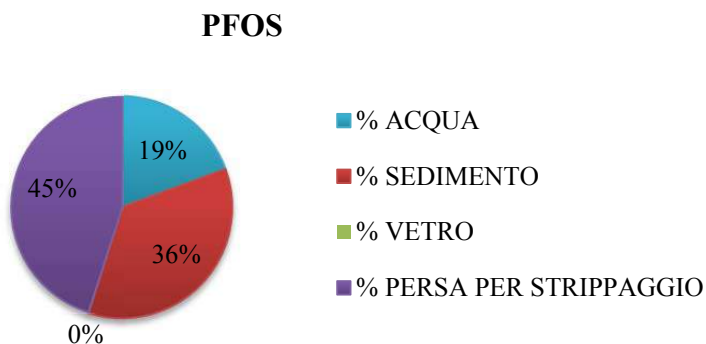


Figura 4.13 Percentuale di ripartizione del PFOS nelle repliche

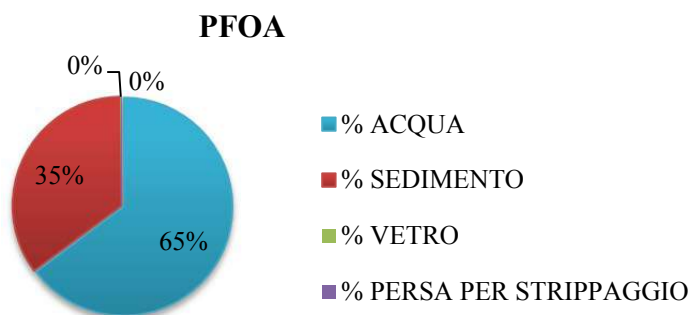


Figura 4.14 Percentuale di ripartizione del PFOA nelle repliche

Per tutti i contaminanti la percentuale adsorbita dal vetro è inferiore all'1% e quindi non costituisce un meccanismo di perdita di contaminante dalle unità sperimentali. Nel caso del PFOA e del PFBS, la concentrazione residua in acqua al termine dell'esposizione rappresenta il 65% della concentrazione della soluzione di partenza. Nel caso del PFOA, la percentuale rimanente (35%) è adsorbita dal sedimento. La quantità del contaminante rimane quindi costante all'interno dei contenitori durante il test.

Per il PFBS, invece, si rileva una quota di contaminate (10%) adsorbita al sedimento, ma il restante 25% viene perso in atmosfera e quindi non risulta disponibile per gli organismi esposti.

Il PFOS ha un comportamento analogo al suo omologo PFBS, ma con una maggior quota persa in atmosfera: il 19% della quantità aggiunta all'inizio del test è ritrovata nella fase acquosa; il 36% viene adsorbito dal sedimento e il 45% è perso in atmosfera.

La probabile spiegazione per la percentuale di contaminante persa è che i composti solfonati, anche se hanno una tensione di vapore molto bassa e non sono volatili, sono passibili di perdite per strappaggio a causa del gorgogliamento provocato dal flusso d'aria necessario per l'aerazione delle unità sperimentali.

Al fine di determinare la concentrazione cui gli organismi sono stati effettivamente esposti, è stata calcolata la concentrazione nei diversi comparti (acqua e sedimento) del sistema delle repliche (Tab. 4.3)

Tabella 4.3 Concentrazione di contaminanti misurate nei vari comparti (acqua e sedimenti) delle repliche.

	Acqua			Sedimento		
	PFBS µg/l	PFOS µg/l	PFOA µg/l	PFBS µg/kg p.f.	PFOS µg/kg p.f.	PFOA µg/kg p.f.
Concentrazione nominale	7.9	10.2	10.1	0	0	0
Concentrazione misurata	6.0	2.1	7.3	2.0 (3.1)	9.7 (15.2)	9.1 (14.2)

* in parentesi i valori espressi in peso secco (µg/kg p.s.)

Al termine del test sono state compiute analisi anche sugli organismi test esposti nelle repliche aggiuntive, allestite per valutare il bioaccumulo.

I risultati delle analisi degli acidi perfluoralchilici (Tab 4.4) hanno mostrato che negli estratti ottenuti dal controllo le concentrazioni sono inferiori al limite di rivelabilità (<1 ng/g). Questo significa che non c'è stata contaminazione, neanche accidentale, nelle repliche del controllo.

Il PFBS non bioaccumula negli organismi, mentre per PFOA e PFOS sono state riscontrate concentrazioni sopra i 40 ng/g p.f..

Tabella 4.4. Concentrazioni (ng/g) misurate negli organismi bentonici del test di bioaccumulo

C. riparius esposti	PFOA ng/g p.f.	PFBS ng/g p.f.	PFOS ng/g p.f.
Replica CTRL	<1	<3	<2
Replica PFBS	<1	<3	<2
Replica PFOA	48	<3	<2
Replica PFOS	<1	<3	40

4.2.12 Verifica della validità dei test

Durante le prove di esposizione pH, percentuale di saturazione di ossigeno, temperatura dell'acqua, conducibilità elettrica, concentrazione di ammoniaca sono stati monitorati 2-3 volte alla settimana nelle repliche 1, 5 e 10 del controllo e dei trattati. I valori hanno subito variazioni limitate durante il corso dell'esperimento. Nella Fig. 4.15 vengono riportati i valori misurati per la generazione 9. Dati analoghi sono stati rilevati nelle altre generazioni.

I valori di ossigenazione si sono mantenuti sopra il 60% del valore di saturazione, il pH è rimasto compreso tra 7.7 e 8.3, la temperatura media dell'acqua è stata di 20.0 ± 1.0 °C, rispettando così i criteri di validità del test secondo i protocolli OECD (OECD, 2004a; 2004b; 2010).

Il valore medio di conducibilità elettrica dell'acqua il primo giorno di test è stato di 347.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$, aumentando progressivamente per tutta la durata della generazione, fino a raggiungere valori di circa 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Per quanto riguarda le concentrazioni di ammoniaca, i valori hanno raggiunto un picco verso il 20° giorno di esposizione (valore massimo 9.9 mg/l), momento in cui le larve raggiungono la massima dimensione e dunque la massima attività metabolica, per poi discendere nella fase di impupamento e sfarfallamento.

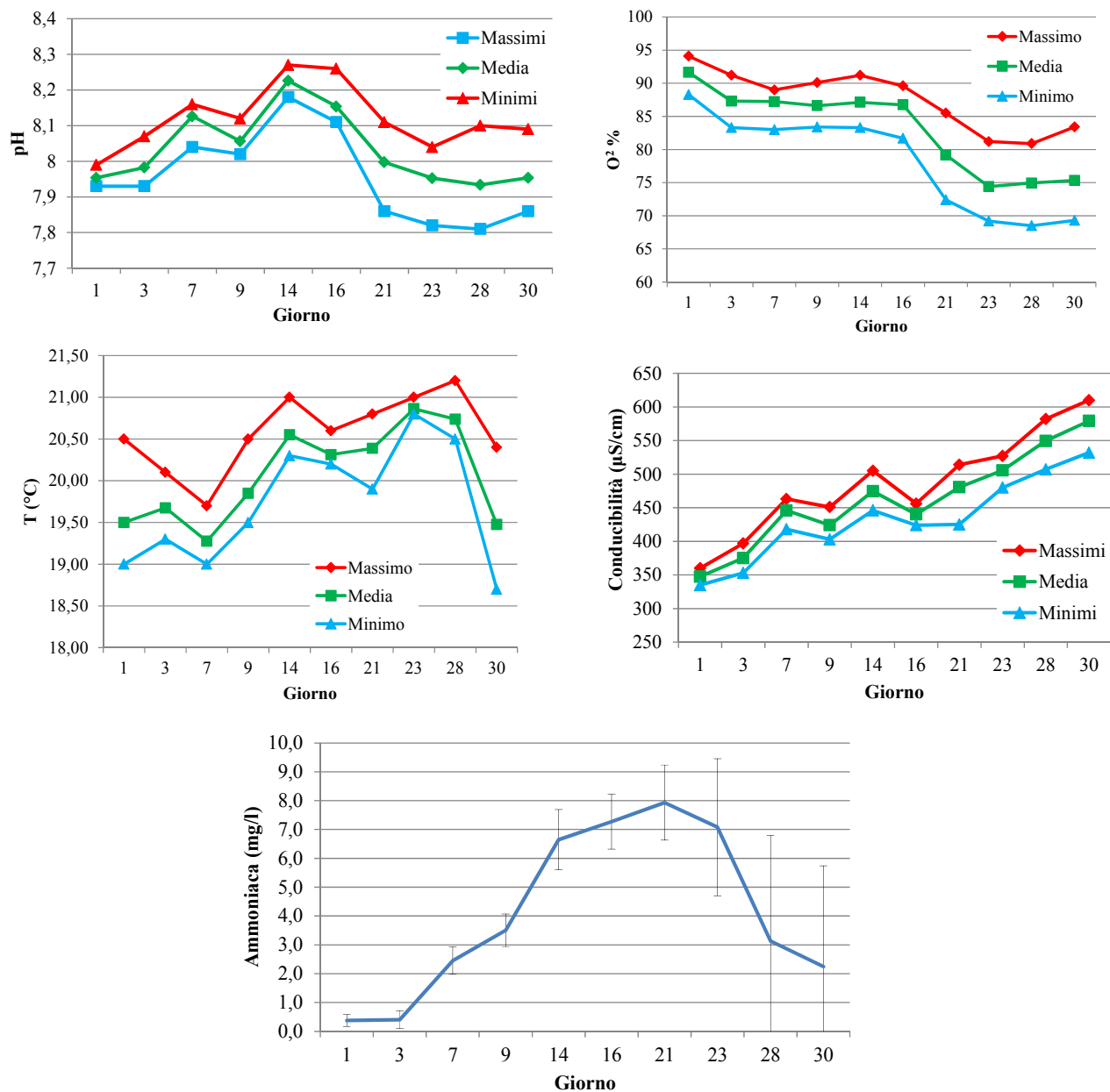


Figura 4.15 Andamento di alcuni parametri chimico-fisici misurati nella prima generazione: valore medio, minimo e massimo di pH, percentuale di saturazione di ossigeno, temperatura dell'acqua, conducibilità elettrica misurati durante l'esposizione. Concentrazione di ammoniaca misurata nelle repliche: valore medio e deviazione standard.

4.2.13 Risultati dell'analisi sui life-traits

Per ogni generazione sono stati misurati diversi parametri di *life-traits* per valutare la tossicità dei contaminanti su *C. riparius*. I dati ottenuti per le popolazioni esposte al PFBS, PFOA e PFOS sono stati confrontati con il controllo per ogni singola generazione.

Emergence Ratio: ER

L'*Emergence Ratio* è il rapporto tra gli individui sfarfallati e il numero totale di organismi immessi all'inizio del test. Questo parametro rappresenta il tasso di sopravvivenza di ciascuna replica, misurato al termine di ogni generazione. Nella Fig. 4.16 è rappresentato l'ER medio di tutte le repliche del controllo e dei singoli trattamenti.

Nel corso delle 10 generazioni è stata osservata una *Emergence Ratio* molto variabile. Nel controllo l'ER media varia dal 53% della G3 (= generazione 3), al 92% della G6. Risultati simili sono stati ottenuti per i trattamenti, con una ER compresa tra il 31% G2 e il 94% per il PFBS, tra il 52% (G4) e il 98% (G10) per il PFOA, e tra il 27% (G3) e il 93% (G1) per il PFOS.

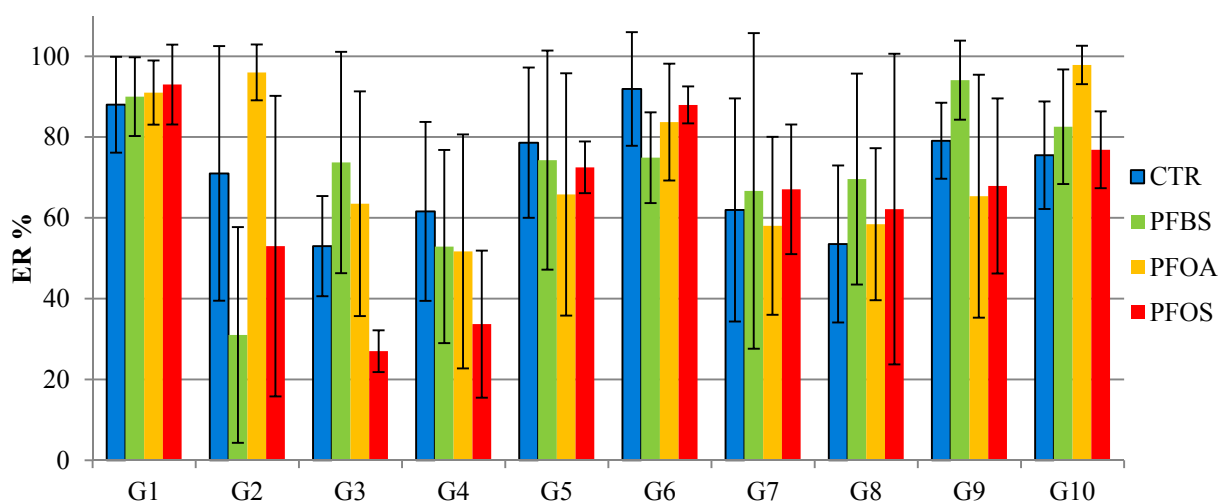


Figura 4.16 *Emergence Ratio* (media $\pm$ dev. st.) misurata per le dieci generazioni.

Questo risultato ha portato ad attribuire l'elevata mortalità di alcune repliche, sia del controllo che dei trattati, allo stress indotto dall'allevamento, piuttosto che all'effetto tossico dei contaminanti. La conclusione è supportata anche dai dati di letteratura, che confermano che le concentrazioni nominali scelte per PFOS, PFOA e PFBS sono largamente inferiori alla LC_{50} determinata per i tre contaminanti.

Per queste ragioni le repliche con $ER < 70\%$, limite indicato nei criteri di validità dei protocolli OECD 218, 219 e 233 (OECD, 2004a; 2004b; 2010), sono state escluse dal calcolo degli altri *life-traits*.

Development rate

Il *development rate* è il tasso medio di sviluppo delle larve. Questo indice tiene conto del numero di individui sfarfallati giorno per giorno in rapporto al numero totale di adulti sfarfallati.

Il tasso di sviluppo misurato per i vari trattamenti è risultato compreso tra 0.025 e 0.034 per le dieci generazioni (Figg. 4.17).

Mentre nelle prime sei generazioni il *development rate* ha mantenuto valori generalmente superiori a 0.030, dalla G7 si è verificato un calo progressivo in tutte le repliche, ossia un ritardo nello sviluppo rispetto alle prime generazioni, indotto probabilmente dalle condizioni di allevamento (Fig. 4.18).

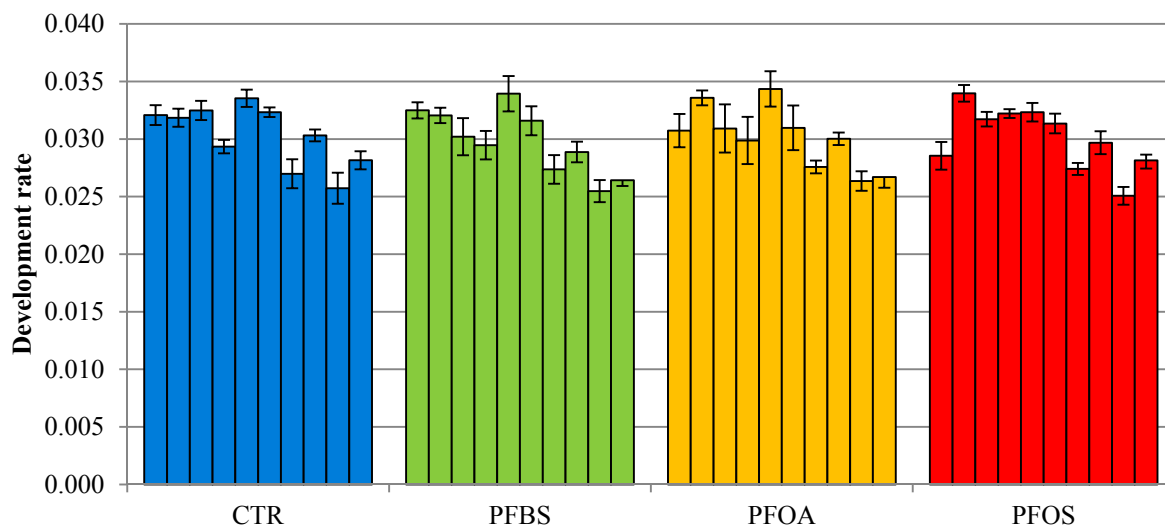


Figura 4.17 *Development rate* (media $\pm$ dev. st.) nelle 10 generazioni nel controllo e nei trattati.

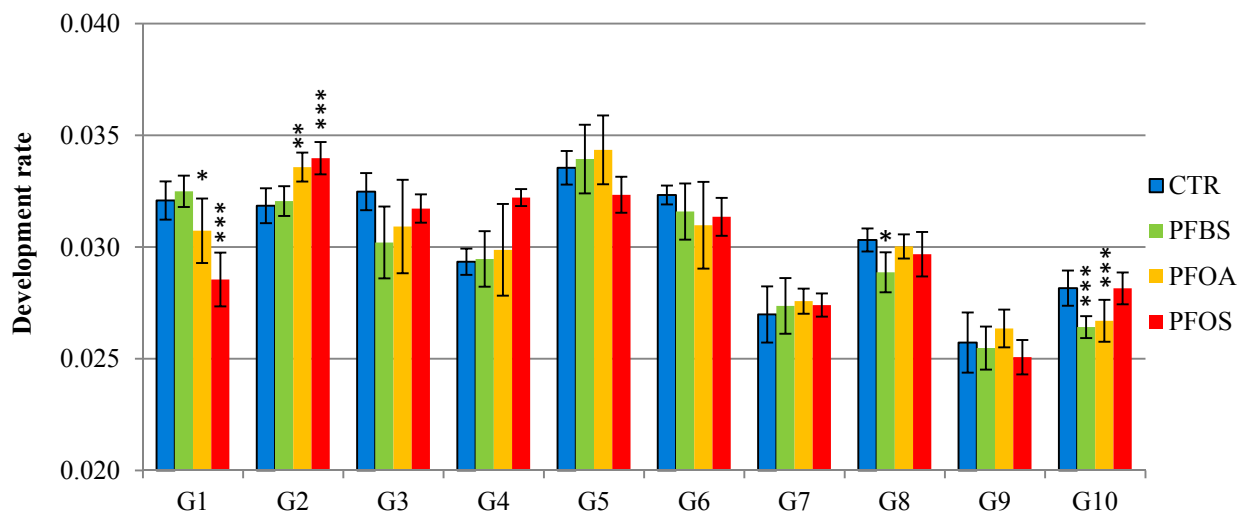


Figura 4.18 *Development rate* (media $\pm$ dev. st.). Le differenze significative (* $p < 0.05$, ** $p < 0.01$, *** $p < 0.001$) si riferiscono al confronto con i valori del controllo nella stessa generazione.

Per quanto riguarda il confronto tra trattati e controllo, il PFBS si discosta significativamente (** $p < 0.01$, *** $p < 0.001$) dal controllo nella G10, con valori più bassi. Per il PFOA nella G1 e nella G10 il parametro è risultato significativamente più basso rispetto al controllo (rispettivamente * $p < 0.05$ e *** $p < 0.001$), mentre nella G2 più alto (** $p < 0.01$). Per gli organismi esposti al PFOS, si è osservato un tasso di sviluppo significativamente inferiore al controllo nella G1 (** $p < 0.01$) e superiore nella G2 (* $p < 0.05$). Ad eccezione della G2, per le

altre generazioni i valori dei trattati sono risultati più bassi o in linea rispetto al controllo, mostrando che i contaminanti inducono generalmente un ritardo nello sviluppo.

Mean emergence time: EmT_{50}

La EmT_{50} rappresenta il tempo medio di emergenza. Questo parametro indica il giorno in cui il 50% degli individui di ogni replica è sfarfallato. Viene considerato come giorno 0 il giorno di deposizione dei cordoni di uova, in quanto essi sono stati allevati in acqua contaminata dalla deposizione. Questo parametro ha mostrato un aumento progressivo in tutte le repliche a partire dalla G7 (Fig. 4.19), ossia un ritardo nello sviluppo, probabilmente indotto dallo stress di allevamento. In generale, ha mostrato un andamento inversamente correlato con quello del *development rate*.

Per quanto riguarda il controllo, la EmT_{50} è risultata stabile dalla G1 alla G6, con un valore medio di 31.1 giorni, mentre nelle ultime quattro generazioni è risultato di 36.1.

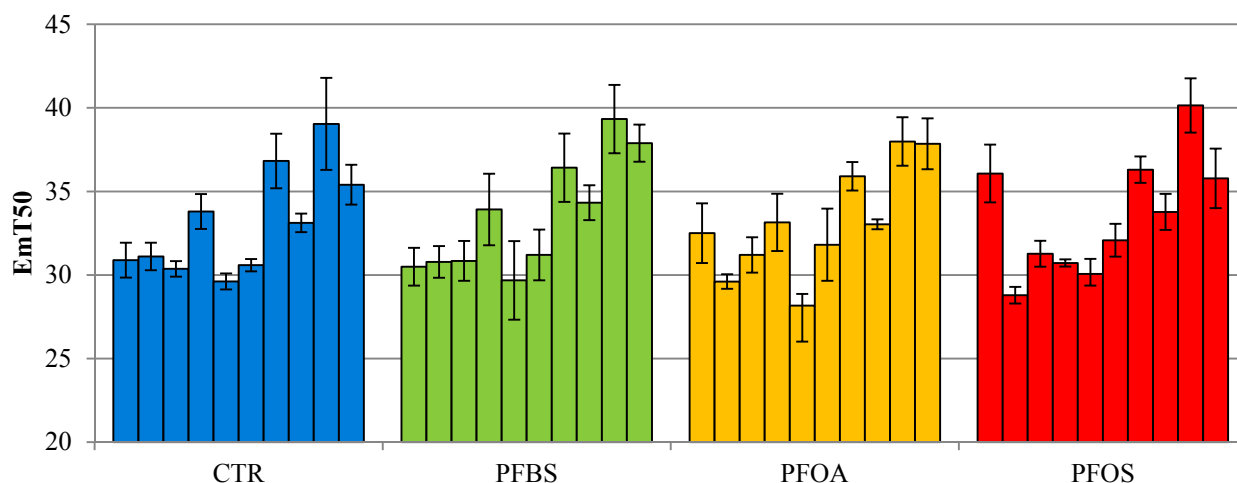


Figura 4.19 EmT_{50} (media $\pm$ dev. st.) nelle 10 generazioni nel controllo e nei trattati.

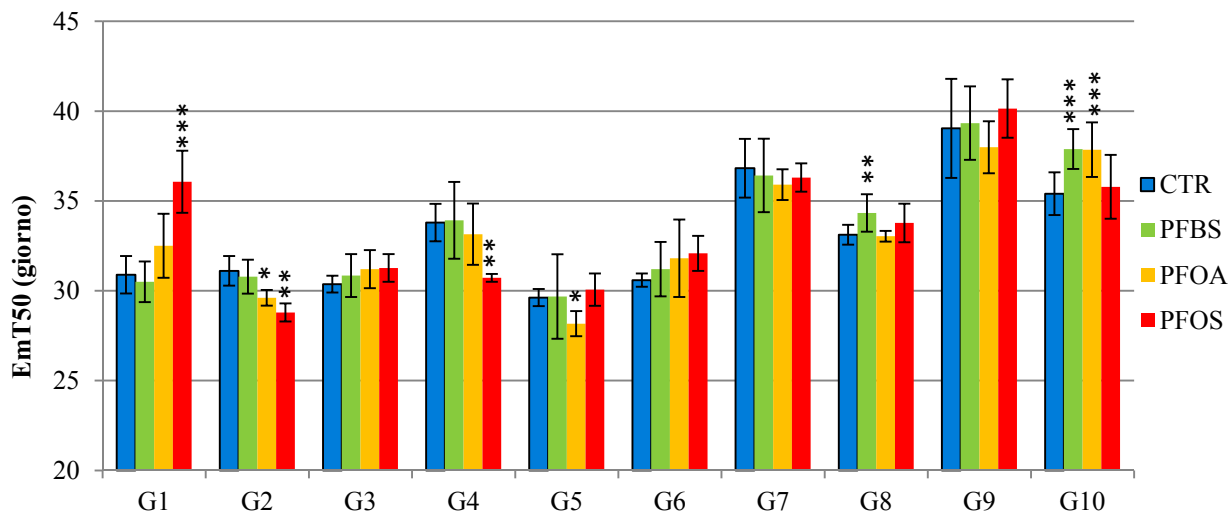


Figura 4.20 EmT₅₀ (media ± dev. st.). Le differenze significative (*p < 0.05, **p < 0.01, ***p < 0.001) si riferiscono al confronto con i valori del controllo nella stessa generazione.

Il PFBS ha mostrato un esito paragonabile al controllo, discostandosi significativamente nelle G8 e G10 (rispettivamente *p<0.05 e ***p<0.001) con valori più alti (Fig. 4.20). Il PFOA ha mostrato valori significativamente inferiori dal controllo nella G2 (*p<0.05) e nella G5 (*p<0.05), mentre sono più alti nella G10 (***p<0.001). Per il PFOS nella G1 la EmT₅₀ è maggiore di quella del controllo (***p<0.001), nelle G2 e G4 è inferiore (**p<0.01); nelle ultime quattro generazioni, invece, ha mostrato valori simili alla popolazione di riferimento.

L'effetto dai contaminanti ha determinato in alcune generazioni in un valore maggiore, in altri minore rispetto al controllo: pertanto, questo parametro è meno stabile rispetto al *development rate*.

Peso delle larve

Per valutare la crescita larvale sono state pesate delle larve di IV stadio. Le misure ottenute (Fig. 4.21) sono risultate molto variabili tra le diverse repliche (alti valori di deviazione standard) e tra le varie generazioni (Figg. 4.21, 4.22). La variabilità ottenuta per le larve delle varie repliche è dovuta alla difficoltà di stimare lo stadio di sviluppo dei singoli individui.

Il controllo nelle prime generazioni ha mostrato un peso medio di circa 8.0-9.0 mg, mentre dalla G7 alla G10 si è osservato un progressivo calo nei valori, fino a circa 7.0 mg. Il peso medio nei trattati è risultato generalmente inferiore a quello del controllo, anche se statisticamente le differenze non sono significative a causa dell'elevata variabilità dei valori delle repliche. Valori medi più elevati del controllo sono stati riscontrati nelle ultime tre generazioni per il PFBS. Per quanto riguarda il PFOS, nelle ultime tre generazioni i valori tendono a risultare simili a quelli del controllo. Il PFOA invece ha mantenuto valori sempre inferiori al controllo.

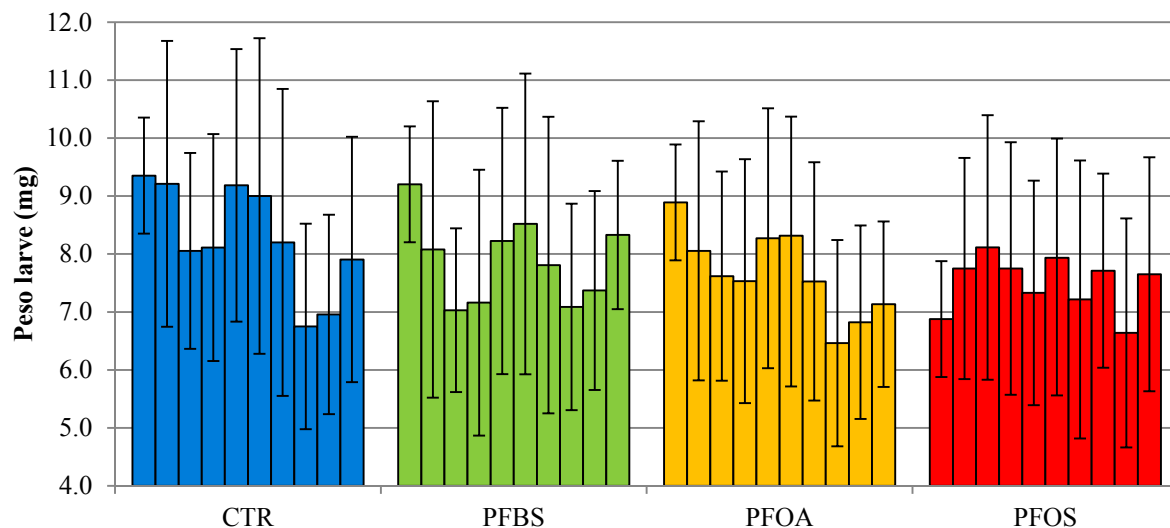


Figura 4.21 Peso larvale (media $\pm$ dev. st.) nelle 10 generazioni nel controllo e nei trattati.

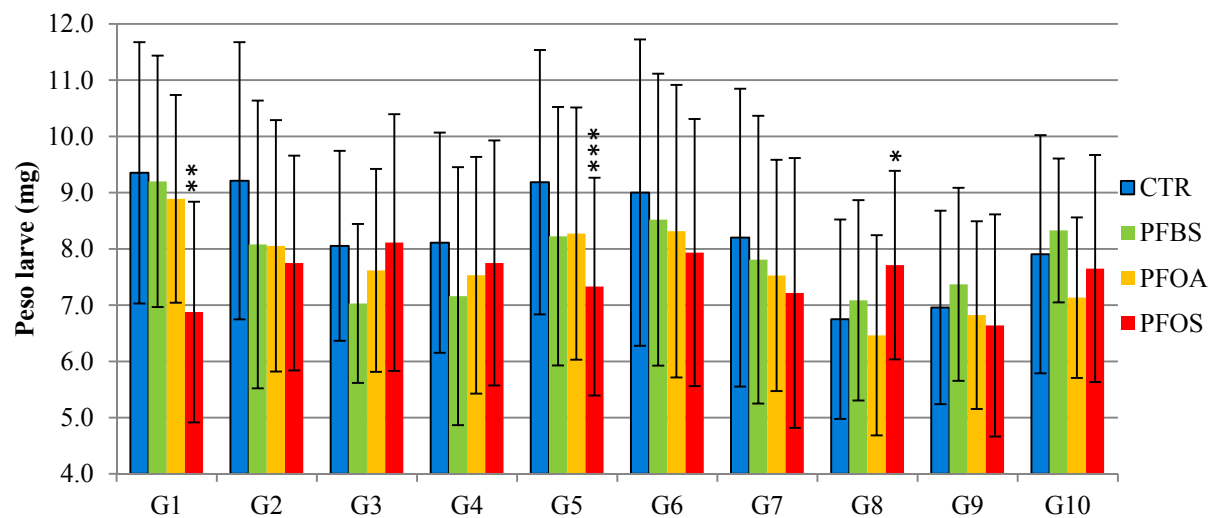


Figura 4.22 Peso larvale (media $\pm$ dev. st.) misurato nelle sei generazioni. Le differenze significative (** $p < 0.01$, *** $p < 0.001$) si riferiscono al confronto con i valori del controllo nella stessa generazione.

Lunghezza delle esuvie pupali

Per migliorare la stima della crescita degli organismi esposti, è stata presa in considerazione la misura della lunghezza delle esuvie pupali per le generazioni 1, 2, 4, 6, 8 e 10, separatamente per i maschi e per le femmine.

Per quanto riguarda i maschi (Fig. 4.23), la lunghezza delle esuvie del controllo varia tra i 5.63 mm (G4) e 6.01 mm (G6). La lunghezza media degli individui esposti ai tre contaminanti è risultata generalmente

inferiore al controllo. Solamente per i valori del PFOS, nelle ultime generazioni (G8 e G10) essi sono risultati simili a quelli del controllo.

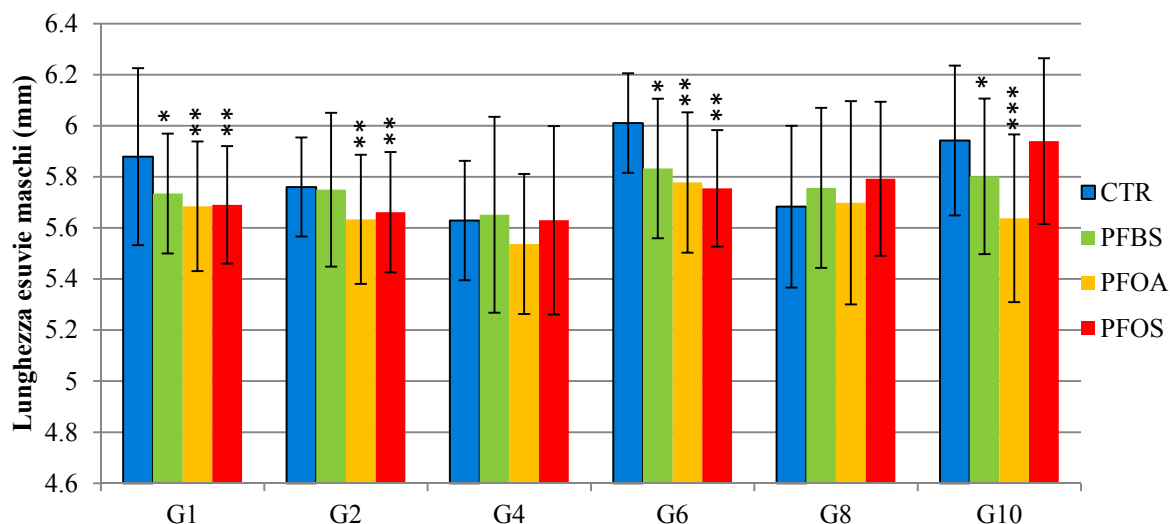


Figura 4.23 Lunghezza esuvie dei maschi (media $\pm$ dev. st.). Le differenze significative (* $p < 0.05$, ** $p < 0.01$, *** $p < 0.001$) si riferiscono al confronto con i valori del controllo nella stessa generazione.

Considerazioni analoghe valgono per la lunghezza delle exuvie femmine: i valori medi dei trattati sono risultati generalmente inferiori a quelli del controllo (Fig. 4.24), ad eccezione della G8, in cui PFBS e PFOA mostrano valori più elevati. Nel PFOS i valori delle G8 e G10 sono risultati simili a quelli del controllo.

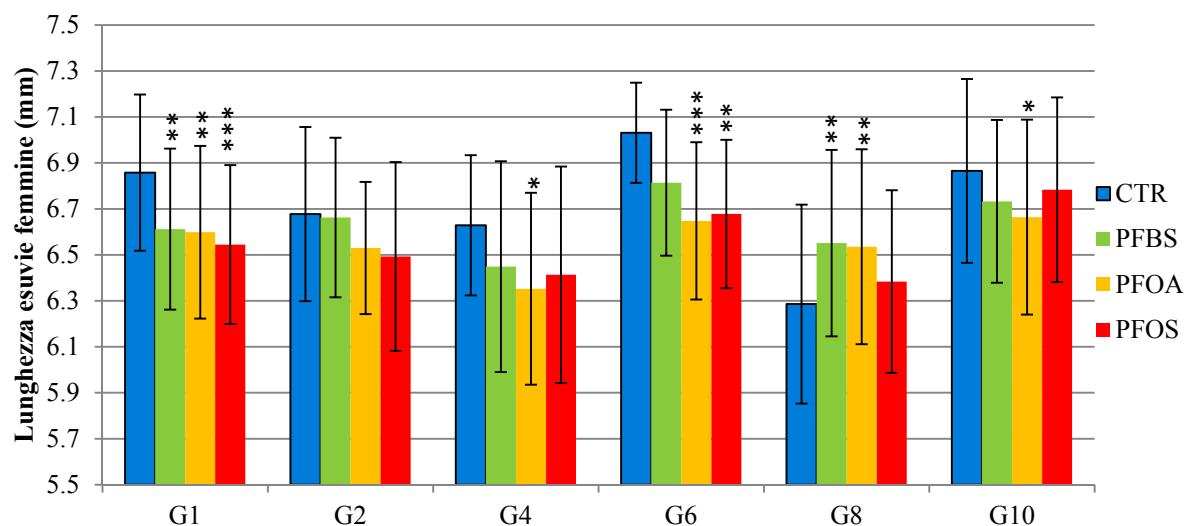


Figura 4.24 Lunghezza esuvie delle femmine (media $\pm$ dev. st.). Le differenze significative (* $p < 0.05$, ** $p < 0.01$, *** $p < 0.001$) si riferiscono al confronto con i valori del controllo nella stessa generazione.

Peso degli adulti

Un altro parametro di crescita è il peso degli adulti, che è stato misurato separatamente per i maschi (Fig. 4.25) e per le femmine (Fig. 4.26). Anche in questo caso, sia nel controllo che nei trattati sono emersi valori inferiori nelle ultime generazioni, in particolare dalla G8, come probabile effetto dello stress generato dall'allevamento.

I valori misurati per il controllo sono risultati sempre superiori rispetto a quelli registrati per i trattati, anche se le differenze non sono sempre statisticamente significative.

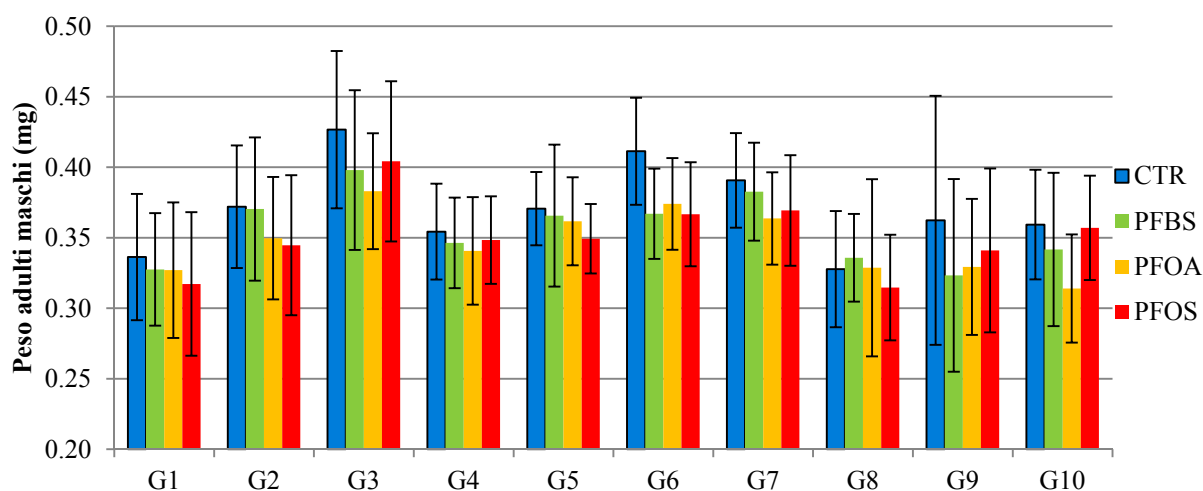


Figura 4.25 Peso degli adulti maschi (media $\pm$ dev. dt.). Le differenze significative (* $p < 0.05$, ** $p < 0.01$, *** $p < 0.001$) si riferiscono al confronto con i valori del controllo nella stessa generazione.

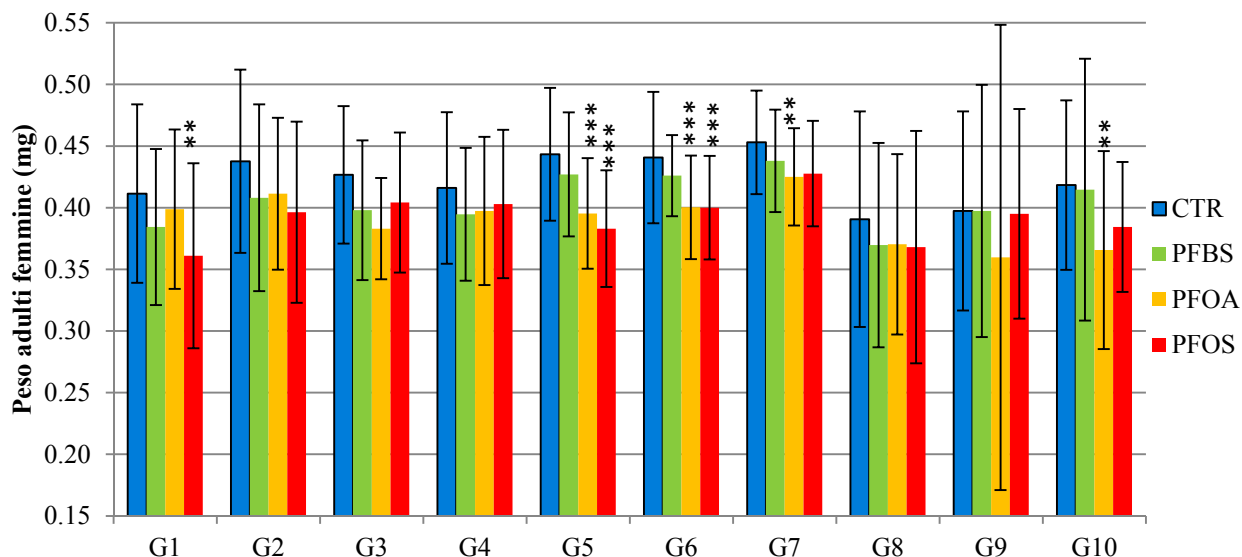


Figura 4.26 Peso degli adulti femmina (media $\pm$ dev. st.). Le differenze significative (* $p < 0.05$, ** $p < 0.01$, *** $p < 0.001$) si riferiscono al confronto con i valori del controllo nella stessa generazione.

Sex ratio

Nella Fig. 4.27 è rappresentato il rapporto tra il numero dei maschi sfarfallati e gli individui totali emersi. Questo parametro rappresenta il rapporto esistente nella popolazione tra individui maschi e femmine. Nelle popolazioni naturali di *C. riparius* il rapporto tra maschi e femmine è compreso tra 0,4 e 0,6 (OECD, 2010).

La *sex ratio* nelle varie generazioni è risultata abbastanza stabile. Il range è compreso tra 0.46 e 0.63. Non si sono evidenziate differenze significative tra controllo e trattati (ad eccezione del PFOA nella G5), pertanto si ritiene che i contaminanti non agiscano sulla *sex ratio* della popolazione.

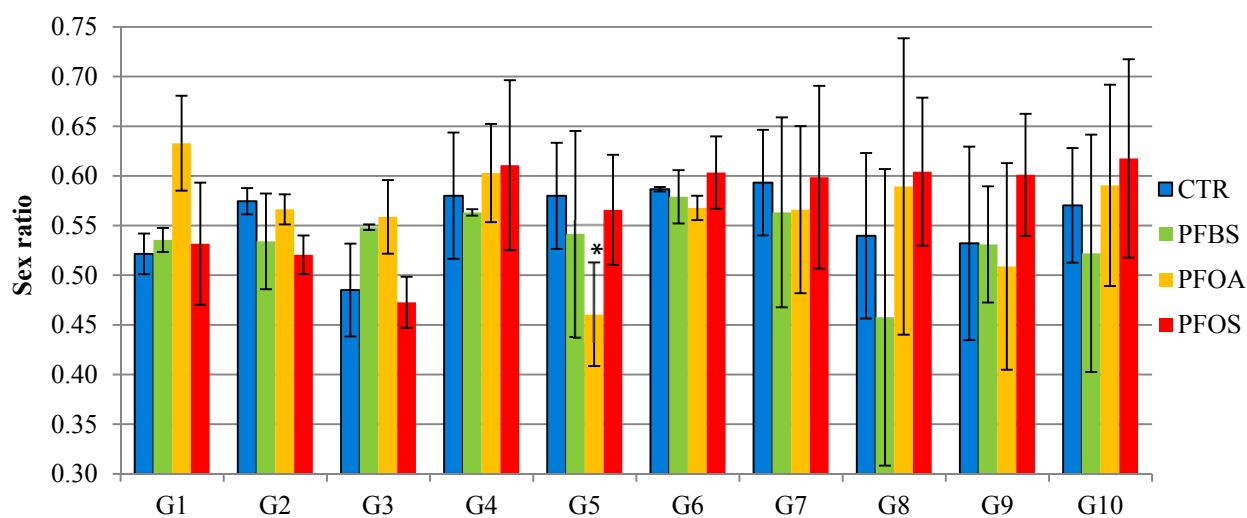


Figura 4.27 Sex ratio (media $\pm$ dev. st.). La differenza significativa (* $p < 0.05$) si riferisce al confronto con i valori del controllo nella stessa generazione.

Cordoni di uova

Nella Fig. 4.28 è riportato il numero medio di uova per cordone, che rappresenta un parametro di successo nella riproduzione.

Il numero di uova per cordone del controllo è risultato compreso tra circa 400 (G9) e 700 (G6). I valori nei trattati sono generalmente inferiori rispetto a quelli del controllo, anche se le differenze non sono sempre statisticamente significative.

Nel PFBS, mentre nelle prime generazioni si osserva un esito abbastanza simile al controllo, nelle ultime quattro tende a diminuire, fino a risultare inferiore rispetto al controllo nella G10 (* $p < 0.05$). Il PFOA mostra un comportamento paragonabile al PFBS. Il numero di uova del PFOS, a parte la G1 e la G9, risulta sempre inferiore rispetto al controllo; nella G10 si registrano valori molto simili al controllo.

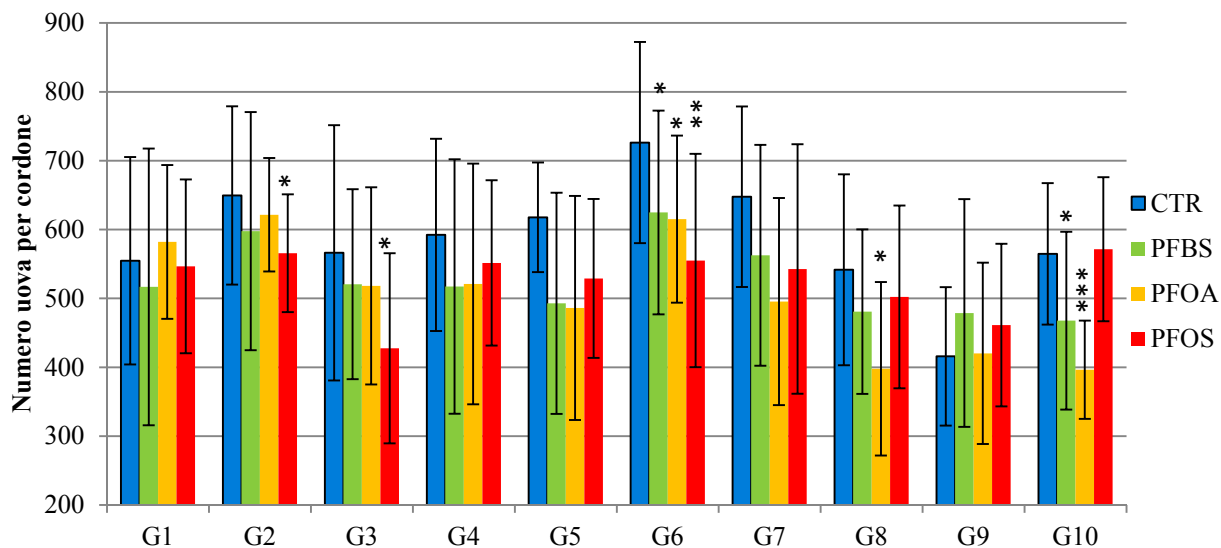


Figura 4.28 Numero di uova per cordone (media $\pm$ dev. st.). Le differenze significative (* $p < 0.05$, ** $p < 0.01$) si riferiscono al confronto con i valori del controllo nella stessa generazione.

Un altro parametro considerato è la percentuale del numero di uova non schiuse per cordone (Fig. 4.29). La media delle uova non schiuse per tutti i trattamenti è compresa tra l'1 e il 8%. In nessuna generazione si sono registrate differenze significative rispetto al controllo.

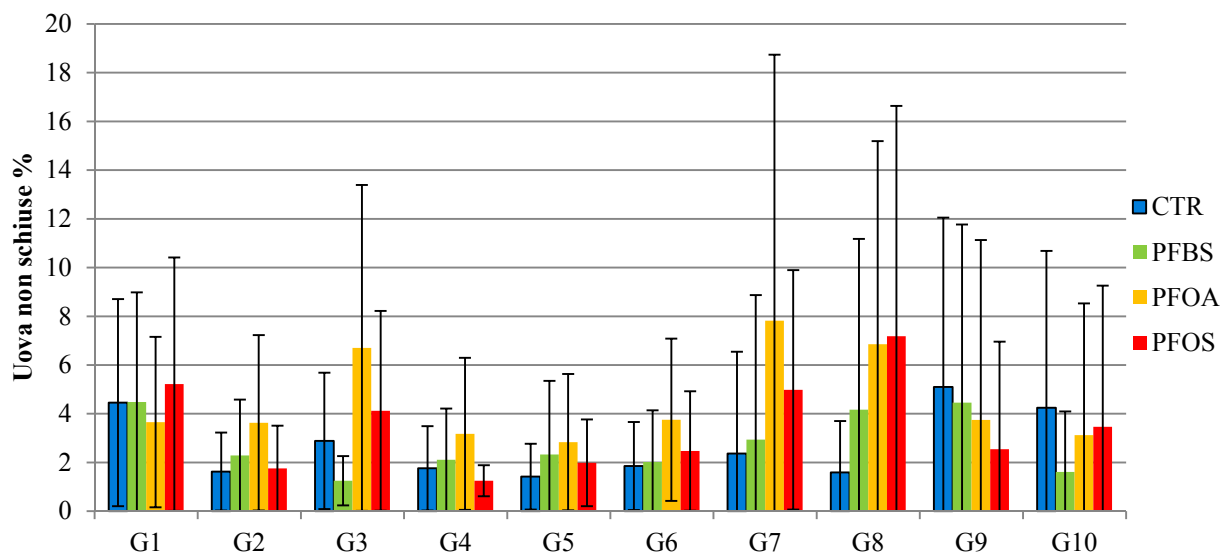


Figura 4.29 Percentuale delle uova non schiuse per cordone (media $\pm$ dev. st.).

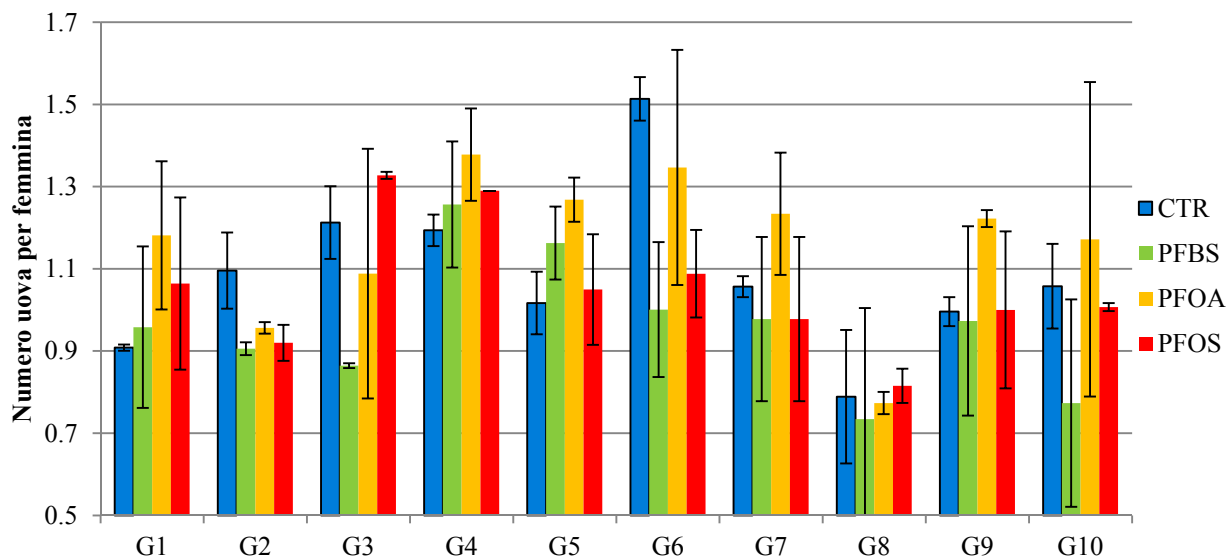


Figura 4.30 Numero medio di cordoni per femmina (media $\pm$ dev. st.).

Nella Fig. 4.30 è rappresentato il numero medio di cordoni di uova per femmina. Tenendo conto del numero totale di femmine sfarfallate e del numero totale di cordoni depositi, è stato calcolato il numero medio di cordoni per femmina. Nelle dieci generazioni il rapporto è compreso tra 0.73 e 1.5.

Per il controllo si osserva nella prima generazione un valore di 0.9 cordoni per femmina, che aumenta fino a circa 1.5 cordoni per femmina nella G6, per poi raggiungere di nuovo valori paragonabili alle prime generazioni. Un andamento simile si è verificato per i trattati. In generale, il parametro è risultato maggiore rispetto al controllo per il PFOA, ma le differenze non sono significative. Per PFBS e PFOS i valori sono confrontabili con quelli del controllo.

E' stato infine valutato il numero di cordoni fertili per femmina: non è emerso un effetto dei contaminanti sulla fertilità dei cordoni.

4.2.14 Riepilogo dei risultati relativi all'analisi dei life-traits

I risultati delle analisi dei *life-traits* sono riassunti nella tabella 4.5.

Tabella 4.5 Differenze statisticamente significative calcolate per PFBS, PFOA e PFOS in rapporto al controllo della stessa generazione. NS = valore non significativo; - = parametro non misurato per quella generazione.

Life-traits	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8	G9	G10
Emergence Ratio	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS
Development Rate	*PFOA≠CTR ***PFOS≠CTR	**PFOA≠CTR ***PFOS=CTR	NS	NS	NS	NS	NS	* PFBS≠CTR	NS	***PFOA≠CTR ***PFBS≠CTR
EmT₅₀	***PFOS≠CTR	*PFOA≠CTR **PFOS≠CTR	NS	**PFOS≠CTR	*PFOA≠CTR	NS	NS	** PFBS≠CTR	NS	***PFOA≠CTR ***PFBS≠CTR
Peso delle larve	**PFOS≠CTR	NS	NS	NS	***PFOS≠CTR	NS	NS	*PFOS≠CTR	NS	NS
Lunghezza esuvie: maschi	*PFBS≠CTR **PFOA≠CTR **PFOS≠CTR	**PFOA≠CTR **PFOS≠CTR	-	NS	-	*PFBS≠CTR **PFOA≠CTR **PFOS≠CTR	-	NS	-	***PFOA≠CTR *PFBS≠CTR
Lunghezza esuvie: femmine	**PFBS≠CTR **PFOA≠CTR ***PFOS≠CTR	NS	-	*PFOA≠CTR	-	***PFOA≠CTR **PFOS≠CTR	-	**PFOA≠CTR **PFBS≠CTR	-	*PFOA≠CTR
Peso adulti: maschi	*PFOS≠CTR	NS	*PFOA≠CTR	NS	*PFOS≠CTR	***PFBS≠CTR ***PFOA≠CTR ***PFOS≠CTR	**PFOA≠CTR	NS	NS	***PFOA≠CTR
Peso adulti: femmine	**PFOS≠CTR	NS	NS	NS	***PFOA≠CTR ***PFOS≠CTR	***PFOA≠CTR ***PFOS≠CTR	**PFOA≠CTR	NS	NS	**PFOA≠CTR
Sex ratio	NS	NS	NS	NS	*PFOA≠CTR	NS	NS	NS	NS	NS
Numero uova per cordone	NS	*PFOS≠CTR	*PFOS≠CTR	NS	NS	*PFBS≠CTR *PFOA≠CTR **PFOS≠CTR	NS	*PFOA≠CTR	NS	***PFOA≠CTR *PFBS≠CTR



Uova non schiuse	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS
Numero cordoni per femmina	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS

Il test è stato effettuato con lo scopo di valutare possibili effetti subletali provocati dall'esposizione ai PFAS di una popolazione di *C. riparius*. Per valutare gli effetti sono stati analizzati molteplici parametri di *life-history*, con l'obiettivo di indagare risposte quali la sopravvivenza, il tasso di crescita e il successo riproduttivo.

Analizzando i risultati ottenuti per il controllo e per i trattati nel corso delle generazioni, è possibile suddividere il test multigenerazionale in due fasi: si nota un incremento dei valori dalla G1 alla G6, e poi una diminuzione progressiva dalla G7 alla G10. Questo andamento potrebbe essere ricollegato allo stress da allevamento, che nelle prime generazioni può indurre un aumento nelle dimensioni degli individui e un rallentamento nello sviluppo (es. Nowak et al., 2007b), parametri che poi tendono a ridimensionarsi nelle ultime generazioni, risultando inferiori a quelli della popolazione di partenza. Tale risultato può essere attribuito alle condizioni di laboratorio, che inducono l'allevamento degli organismi per molte generazioni in condizioni artificiali per quanto riguarda il sedimento, il nutrimento, la temperatura e il fotoperiodo. In natura, infatti, le variazioni stagionali dei parametri ambientali agiscono come fattori di regolazione per il ciclo vitale dei macroinvertebrati nel corso dell'anno (Armitage et al., 1995).

Per distinguere gli effetti provocati dai PFAS, i risultati sono stati confrontati con quelli ottenuti per gli organismi di controllo. Dato che i contaminanti non hanno mostrato effetti a livello di sopravvivenza, per escludere lo stress dovuto alle condizioni di laboratorio sui parametri analizzati sono state considerate solo le repliche che hanno ottenuto lo sfarfallamento del 70% almeno degli individui di partenza (OECD, 2004). Anche in questo confronto si sono evidenziati risultati diversi tra le prime e le ultime generazioni: dalla G1 alla G6 è risultato che il PFOS, in misura maggiore, e il PFOA sono in grado di alterare il normale ciclo vitale di *C. riparius*, ritardando lo sfarfallamento e limitando la crescita; gli organismi esposti al PFBS hanno mostrato valori simili a quelli del controllo. Nelle ultime quattro generazioni (G7-G10), invece, il PFOA è risultato alterare più marcatamente il ciclo vitale e la crescita degli organismi, mentre per il PFOS non si sono più osservati effetti significativi, mostrando valori in linea con il controllo; per il PFBS si sono rilevati effetti in diversi parametri vitali, con scostamenti significativi dal controllo. In particolare, i contaminanti hanno determinato un rallentamento nello sviluppo (*development rate*) e nella crescita (peso delle larve e degli adulti, lunghezza delle exuvie pupali), mentre non hanno interessato in modo significativo i parametri di riproduzione.

Nel dettaglio, per quanto riguarda i parametri di sopravvivenza ed emergenza, sono stati analizzati tre parametri. L'*Emergence Ratio* rappresenta la percentuale di sopravvivenza degli organismi fino allo stadio adulto e presenta valori molto diversi nelle dieci generazioni. In particolare si osserva un'elevata mortalità nel controllo e in tutti i trattamenti nelle G3 e G4. Anche in uno studio analogo di Vogt et al. (2007b) su *C. riparius*, nelle G3 e G4 è stata registrata una notevole mortalità. Ciò fa supporre che i dati osservati siano attribuibili ad una sofferenza generale degli organismi dovuta alle condizioni di allevamento.

Il *development rate* misura la velocità di sviluppo degli organismi fino allo sfarfallamento ed è risultato generalmente inferiore per i contaminanti rispetto al controllo, tranne che per la G2. Mentre nelle prime generazioni emergono differenze significative rispetto al PFOA e al PFOS, nelle ultime gli effetti del PFOS tendono ad attenuarsi ed emerge invece uno sviluppo ritardato per gli organismi esposti al PFBS.

Se il *development rate* dei trattati risulta minore rispetto al controllo, si ha un ritardo nella crescita delle larve, con un conseguente ciclo vitale prolungato. Tuttavia il parametro di EmT_{50} , ossia il tempo impiegato dal 50% della popolazione per sfarfallare, è risultato più variabile rispetto al *development rate*, con risultati contrastanti nelle varie generazioni, evidenziando valori a volte maggiori e altre volte minori rispetto al controllo.

Per quanto riguarda i parametri relativi alla crescita, il peso delle larve di IV stadio ha presentato deviazioni standard molto ampie, a causa della difficoltà di stimare lo stadio di sviluppo larvale in organismi vivi. Non è stato sempre possibile, infatti, distinguere con certezza larve di stadio III e IV, senza comprometterne la vitalità. Tuttavia, le larve esposte ai contaminanti hanno mostrato sempre pesi inferiori rispetto al controllo, tranne che nelle ultime tre generazioni. Si nota, anche nel controllo, un aumento di peso nelle generazioni

fino alla G6, e poi un calo progressivo fino a valori inferiori rispetto a quelli della prima generazione, un effetto indotto dallo stress di allevamento nel corso delle generazioni.

I risultati sulla crescita sono stati confermati dalla misurazione della lunghezza delle esuvie pupali e del peso degli adulti, sia per i maschi che per femmine. Questi parametri sono risultati generalmente inferiori per i trattati rispetto al controllo, evidenziando uno stress che limita l'accrescimento degli organismi. Il PFOS ha evidenziato effetti significativi fino alla G6, mentre nelle ultime generazioni i valori si sono allineati a quelli del controllo. Il PFOA è risultato significativamente inferiore al controllo in tutte le generazioni. Il PFBS ha indotto effetti a partire dalla G6 fino alla G10. Nel test multigenerazionale condotto da Vogt et al. (2007b) è stato osservato un effetto opposto: gli individui di *C. riparius* esposti al terbutilstagno presentano un peso degli adulti, sia maschi che femmine, maggiore rispetto al controllo in tutte le generazioni. In quel caso di studio gli organismi hanno risposto allo stress provocato dal contaminante con un aumento della crescita. Lo stesso effetto è stato osservato anche da Hooper (2003), dove degli individui di *C. riparius* esposti alla cipermetrina mostrano un incremento di peso come reazione allo stress chimico. Rispetto a questi composti, i PFAS sembrano causare un diverso tipo di stress, in grado di agire fortemente sulla crescita degli organismi, probabilmente determinato da un diverso meccanismo d'azione rispetto agli altri contaminanti testati.

Per quanto riguarda i parametri di riproduzione, per la *sex ratio* non si sono registrate differenze tra controllo e trattati: i valori rientrano nel range misurato per le popolazioni naturali di *C. riparius* (OECD, 2010), pertanto i contaminanti non mostrano effetti su questo parametro.

Il numero di cordoni di uova per femmina è risultato abbastanza variabile nelle dieci generazioni e non si evidenziano differenze significative tra i trattati e il controllo, anche se i valori sono generalmente più alti per il PFOA. Nel test condotto da Vogt et al. (2007b), nelle popolazioni in cui è stata osservata una mortalità maggiore si è evidenziato un incremento del numero di cordoni di uova per femmina. L'aumento della produzione di uova può essere quindi considerato una risposta alle condizioni di stress causate dal contaminante.

Per quanto riguarda il numero di uova per cordone, in generale nei trattati si sono riscontrati valori inferiori rispetto al controllo, anche se le differenze non sono sempre significative. In particolare, per il PFOS sono stati ottenuti valori più bassi fino alla G6, mentre nelle ultime generazioni le differenze tendono ad attenuarsi. Si può dunque concludere che i parametri di riproduzione in generale non sono risultati sensibili alla contaminazione da PFAS.

4.2.15 Analisi genetiche

Un totale di 20 individui della generazione di *C. riparius* di partenza (G0), prelevata nel fiume Lambro (loc. Parco Lambro, Milano), ed utilizzata per la generazione degli individui di inizio test è stata caratterizzata con i medesimi marker genetici utilizzati nel proseguo del test. La valutazione della variabilità genetica di tale popolazione costituisce infatti il riferimento in base al quale valutare l'evoluzione delle proprietà genetiche dei ceppi sottoposti ai contaminanti, rispetto ai controlli.

In tab 4.6 vengono riportate le caratteristiche principali di variabilità ottenute per i 5 loci indagati, che mostrano un numero di alleli variabili da 3 ad 9, con un range allelico compreso fra 6 e 28 bp.

La significatività di potenziali errori di *genotyping* legati alla presenza di alleli nulli, alla presenza eccessiva di picchi di *stutter* e alla dominanza di alleli corti è stata valutata tramite il software Microchecker v. 2.2.3 (van Oosterhout et al., 2004), sulla base di una serie di simulazioni Monte Carlo delle frequenze attese di omozigoti per popolazioni analoga a quella in studio. In particolare, vengono tenute in considerazione le deviazioni fra frequenze osservate ed attese di omozigoti per le differenti classi di dimensione degli alleli, rispetto ad uno scenario casuale delle distribuzioni stesse.

Il test non ha evidenziato la presenza di tali errori per nessuno dei locus (*Fisher's combined probability test*, $p < 0.05$).

Tabella 4.6. Temperatura di *melting* (T_m), motivo ripetuto, numero di alleli, eterozigosità attesa ed osservata, range allelico e *p-value* (Hardy-Weinberg test, i loci significativamente discostanti indicati con *) dei 5 loci microsatelliti indagati nel progetto. Dati relativi alla generazione 0 di partenza del test.

Locus	T_m (°C)	Motivo	N° alleli	Eterozigosità attesa	Eterozigosità osservata	Range allelico	HW test (<i>p-value</i>)
MSC1	63	CA	7	0.70	0.71	7	0.82
MSC2	55	TAA, T	9	0.82	0.82	28	0.59
MSC3	55	GT, T, T	5	0.73	0.71	9	0.33
MSC4	63	TCA	3	0.42	0.35	6	0.26
MSC5	55	CA, A	9	0.85	0.94	9	0.83
Media	-	-	6.6	0.70	0.71	11.80	-
d.s.	-	-	2.1	0.17	0.22	9.15	-

Inoltre, per nessun locus viene evidenziato uno scostamento dalla situazione di equilibrio secondo Hardy-Weinberg (Exact test, $p < 0.05$, 1×10^6 repliche) (Guo e Thompson, 1992), a testimonianza del fatto che la popolazione di partenza possa considerarsi omogenea, panmittica e ad elevata variabilità genetica iniziale. Rispetto alle informazioni ottenute in via preliminare nel primo semestre, sulla base di un campione statistico di dimensione più ridotte, non viene ora più evidenziata la presenza di un significativo eccesso di eterozigosi a carico del locus 5. Si ritiene quindi che tale scostamento fosse dovuto ad un semplice fattore di campionamento statistico, non indicando quindi fenomeni di natura evolutiva in atto. Similmente, tramite *Fisher's Exact test* ($p < 0.05$) modificato (Raymond e Rousset, 1995) è stata verificata l'assenza di *pairwise linkage disequilibrium* fra i 5 loci indagati.

L'analisi complessiva dello scostamento dall'equilibrio di H-W, per tutti i trattati e per tutte le generazioni, mostra degli andamenti peculiari (Tab. 4.7). Risultano molto più diffusi i deficit di eterozigosi, rispetto agli eccessi. In particolare, il locus 2 mostra il maggior numero di significatività. Per quanto riguarda gli altri loci, gli scostamenti significativi non mostrano una frequenza elevata, e risultano occasionali in tutte le repliche. Non risulta presente alcuno scostamento unicamente nel locus 4, che è il meno variabile e quindi, probabilmente, il meno informativo. Similmente, la maggior frequenza di significatività nel locus 2 potrebbe essere dovuta al fatto che tale locus mostra, fra tutti, la maggior variabilità (9 alleli) ed il maggior range allelico (28). Non va tuttavia trascurata la possibilità che tale maggior frequenza di significatività sia dovuta a fenomeni selettivi in atto unicamente su quel locus. A tal riguardo, verranno discussi successivamente i risultati dell'analisi bayesiana di ricerca dei loci *outlier*, che tuttavia paiono non supportare tale ipotesi.

Focalizzando l'attenzione sul locus 2, risulta interessante notare, nella generazione 2, come tutti i trattati, eccetto PFBS1, mostrino scostamenti, diversamente da quanto avvenuto nei controlli. Indicativamente, per tale locus gli scostamenti risultano più frequenti nei trattati rispetto ai controlli anche nelle successive generazioni. Va infine fatto notare come gli scostamenti significativi scompaiano in tutte le repliche a partire dalla generazione 10 (fenomeno in parte visibile anche per gli altri loci). Interessante, infine, notare la presenza unicamente di eccessi significativi di eterozigosità nei trattati con PFAS per il locus 5, contrariamente a quanto rilevato nei controlli.

L'andamento temporale dell'eterozigosità attesa (Fig 4.31), espressa come medie dei valori stimati per i 5 loci, mostra una tendenza generale, per tutte le repliche, verso un graduale decremento dei valori nel corso delle generazioni. Tuttavia vengono evidenziate delle differenze tra le diverse repliche. In particolare, risulta visibile una maggior conservazione dell'eterozigosità per entrambe le repliche PFOS e PFBS. Ciò è particolarmente evidente fino alla generazione 8 per entrambi i trattati, mentre nella generazione 10 entrambe le repliche PFOS mostrano un netto decremento. Complessivamente, le repliche PFOS risultano quelle con la maggior correlazione intra-trattamento ($R = 0.76$). Le repliche dei due controlli mostrano andamento meno correlato ($R = 0.27$), tuttavia risultano, nelle generazioni 6 ed 8, con una minor eterozigosità del PFOS, ed in

parte anche degli altri trattati. Le repliche PFOA mostrano gli andamenti più discontinui e difficilmente interpretabili, pur in presenza anche in essi di una progressiva riduzione dell'eterozigosità.

Andamento analogo è mostrato anche dal numero di alleli, espresso come media dei 5 loci, come illustrato in Fig. 4.32. Anche in questo caso, con maggior decisione, si evidenzia una generalizzata tendenza al decremento di tale variabile per tutti i trattamenti. In particolare, netta è la riduzione iniziale tra la generazione di partenza e la generazione 2. Ciò è imputabile alle peculiari condizioni del test, che hanno imposto un numero fisso di 300 riproduttori potenziali per generazione. Sotto tale vincolo, la variabilità genetica iniziale, corrispondente ad una più elevata N_e , è stata canalizzata verso valori più bassi, con N_e dell'ordine delle centinaia di individui (con massimo valore 300). Successivamente alla generazione 2, vengono evidenziate delle differenze peculiari tra le repliche, in modo particolare tra la sesta e l'ottava generazione, dove è visibile un mantenimento della variabilità per entrambi i trattati del PFOS ed una netta correlazione fra le due repliche ($R = 0.82$). Nella decima generazione, in entrambe le repliche si evidenzia un netto calo, tale da portare i valori medi prossimi a quelli stimati per i due controlli. In queste due repliche, al contrario, un progressivo e costante decremento del numero medio di alleli è visibile dalla quarta fino, parzialmente, alla decima generazione (correlazione fra le repliche pari a $R = 0.59$).

Tabella 4.7 Valori di eterozigosità attesa stimata per ogni replica, generazione e locus. In grassetto rosso sono indicati i valori per cui è stato stimato un deficit significativo ($p < 0.05$) rispetto all'equilibrio di H-W, in verde quelli per cui è stato stimato un eccesso significativo ($p < 0.05$). CT1 = controllo 1; CT2= controllo 2; BS1 = PFBS1; BS2 = PFBS2; OA1 = PFOA1; OA2 = PFOA2; OS1 = PFOS1; OS2 = PFOS2.

locus 1	gen.	CT1	CT2	BS1	BS2	OA1	OA2	OS1	OS2
	G0	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70
	G2	0.66	0.72	0.68	0.71	0.74	0.76	0.83	0.68
	G4	0.45	0.75	0.77	0.51	0.73	0.70	0.72	0.76
	G6	0.72	0.58	0.51	0.66	0.71	0.66	0.68	0.74
	G8	0.69	0.54	0.75	0.68	0.64	0.76	0.79	0.74
	G10	0.74	0.71	0.76	0.83	0.76	0.60	0.77	0.59
		CT1	CT2	BS1	BS2	OA1	OA2	OS1	OS2
locus 2	G0	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82
	G2	0.59	0.40	0.62	0.63	0.75	0.59	0.62	0.78
	G4	0.57	0.72	0.72	0.81	0.76	0.51	0.82	0.82
	G6	0.52	0.52	0.63	0.52	0.68	0.46	0.74	0.58
	G8	0.67	0.70	0.36	0.80	0.73	0.63	0.73	0.58
	G10	0.58	0.39	0.60	0.77	0.35	0.74	0.81	0.59
		CT1	CT2	BS1	BS2	OA1	OA2	OS1	OS2
locus 3	G0	0.73	0.73	0.73	0.73	0.73	0.73	0.73	0.73
	G2	0.86	0.71	0.71	0.85	0.47	0.73	0.78	0.77
	G4	0.67	0.76	0.78	0.70	0.79	0.66	0.66	0.69
	G6	0.75	0.62	0.71	0.68	0.82	0.36	0.62	0.66
	G8	0.67	0.57	0.68	0.61	0.68	0.73	0.65	0.78
	G10	0.63	0.65	0.44	0.61	0.49	0.69	0.49	0.63
		CT1	CT2	BS1	BS2	OA1	OA2	OS1	OS2
locus 4	G0	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42
	G2	0.69	0.54	0.49	0.58	0.44	0.54	0.63	0.56
	G4	0.63	0.36	0.31	0.42	0.41	0.28	0.36	0.49
	G6	0.20	0.61	0.68	0.58	0.23	0.23	0.68	0.54
	G8	0.39	0.16	0.57	0.64	0.25	0.42	0.55	0.41
	G10	0.34	0.23	0.43	0.65	0.16	0.29	0.29	0.49
		CT1	CT2	BS1	BS2	OA1	OA2	OS1	OS2
locus 5	G0	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85
	G2	0.87	0.69	0.83	0.82	0.86	0.81	0.64	0.84
	G4	0.82	0.78	0.81	0.83	0.84	0.75	0.71	0.71
	G6	0.74	0.67	0.84	0.68	0.76	0.78	0.81	0.82
	G8	0.68	0.65	0.75	0.80	0.72	0.83	0.72	0.87
	G10	0.75	0.47	0.82	0.71	0.81	0.76	0.58	0.75
		CT1	CT2	BS1	BS2	OA1	OA2	OS1	OS2

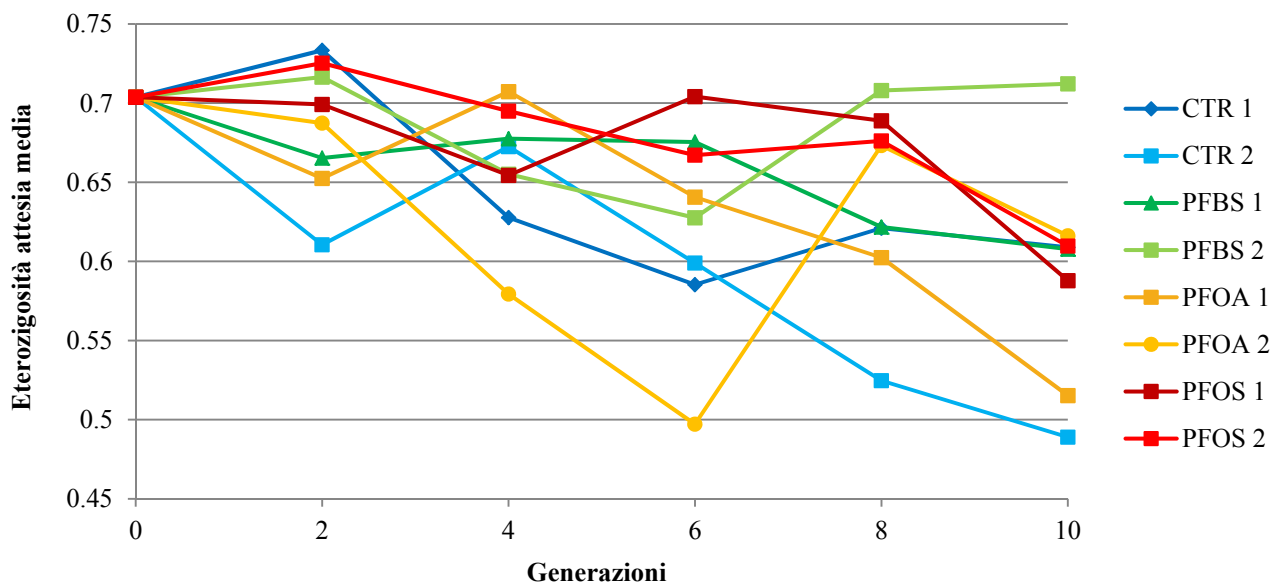


Figura 4.31 Andamento temporale, nel corso delle 10 generazioni, dell'eterozigosità attesa, espressa come media dei valori stimati per i 5 loci indagati

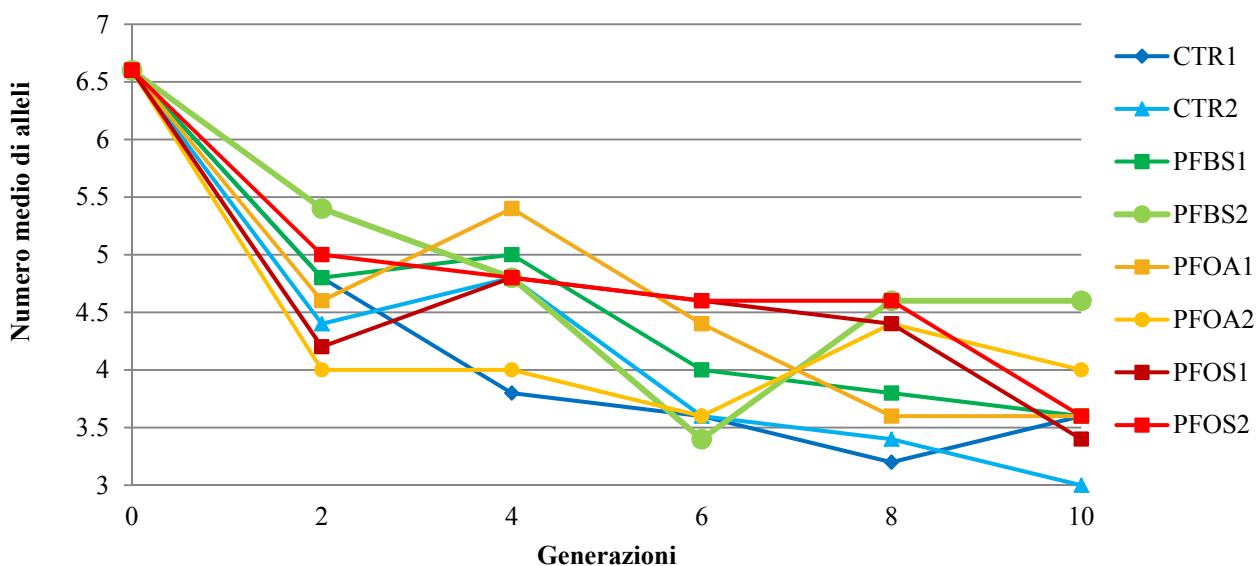


Figura 4.32. Andamento temporale, nel corso delle 10 generazioni, del numero di alleli, espressa come media dei valori stimati per i 5 loci indagati

Meno uniforme è la risposta delle due repliche del PFBS e del PFOA. Nel primo caso una replica (PFBS1) mostra un andamento altamente correlato con i controlli ($R = 0.69$ e 0.99 con CT1 e CT2 rispettivamente), nel secondo caso l'andamento mostra dapprima un calo dei valori fino alla sesta generazione, poi una ripresa fino alla fine del test. Nel caso del PFOA l'andamento risulta alternante, seppur indirizzato verso una graduale riduzione della variabilità.

L'analisi bayesiana ABC ha fornito indicazioni di maggior dettaglio circa l'evoluzione delle singole repliche. In tutti i casi, lo scenario selezionato è sempre quello che prevede una riduzione della dimensione genetica effettiva delle popolazioni, congruentemente con quanto evidenziato nell'andamento temporale dei parametri sopra esposti. L'analisi di dettaglio delle distribuzioni a posteriori ottenute evidenzia alcuni interessanti andamenti. In fig. 4.33, 4.34, 4.35, 4.36 ed 4.37 sono riportate le densità di probabilità ottenute per la N_e delle 8 repliche rispettivamente nelle generazioni 2, 4, 6, 8 e 10. Come evidenziato, tali distribuzioni risultano non definite per le generazioni 2 e parzialmente 4, mentre nelle successive è possibile individuare delle mode ben definite e delle distribuzioni complete (eccetto che per PFOA2). In particolare, nella generazione 6 si evidenziano i maggiori scostamenti nelle mode delle due repliche di PFOS ed in PFOA1, rispetto ai due controlli e PFBS. Tali distribuzioni indicano una più alta N_e per i primi, rispetto ai secondi. Nella generazione 8 appaiono ancora, parzialmente, tali differenze, anche se più ridotte. In particolare, CTR2 e PFBS1 mostrano mode attorno a valori molto bassi di N_e , mentre leggermenti più alti sono i valori delle altre repliche. Non è più così chiaramente visibile una distinzione fra le repliche dei diversi trattati, come nella generazione 6, in ragione di un progressivo spostamento delle distribuzioni verso valori modal bassi. Nella generazione 10 tutte le repliche mostrano un andamento analogo, con mode centrato a bassi valori di N_e , e non sono più visibili differenze fra le singole repliche. I valori di moda e mediana relative alle distribuzioni, assieme al 95% HPD, sono riportati in tab. 4.8.

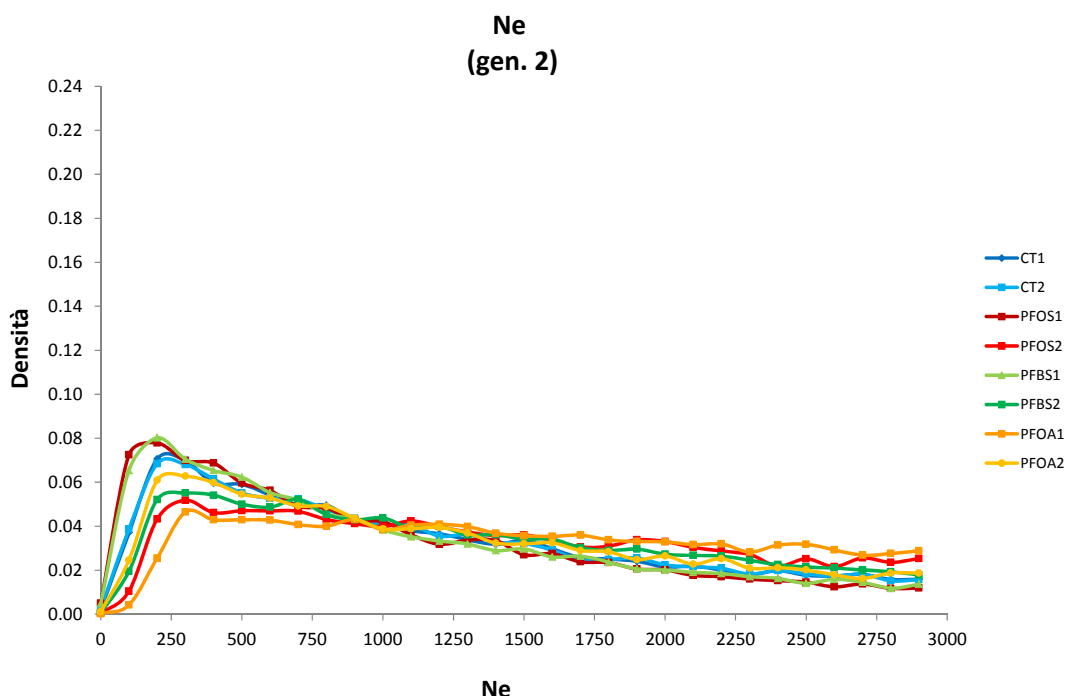


Figura 4.33 Curve di densità di probabilità a posteriori per il parametro N_e stimate per le 8 repliche del test multigenerazionale alla generazione 2.

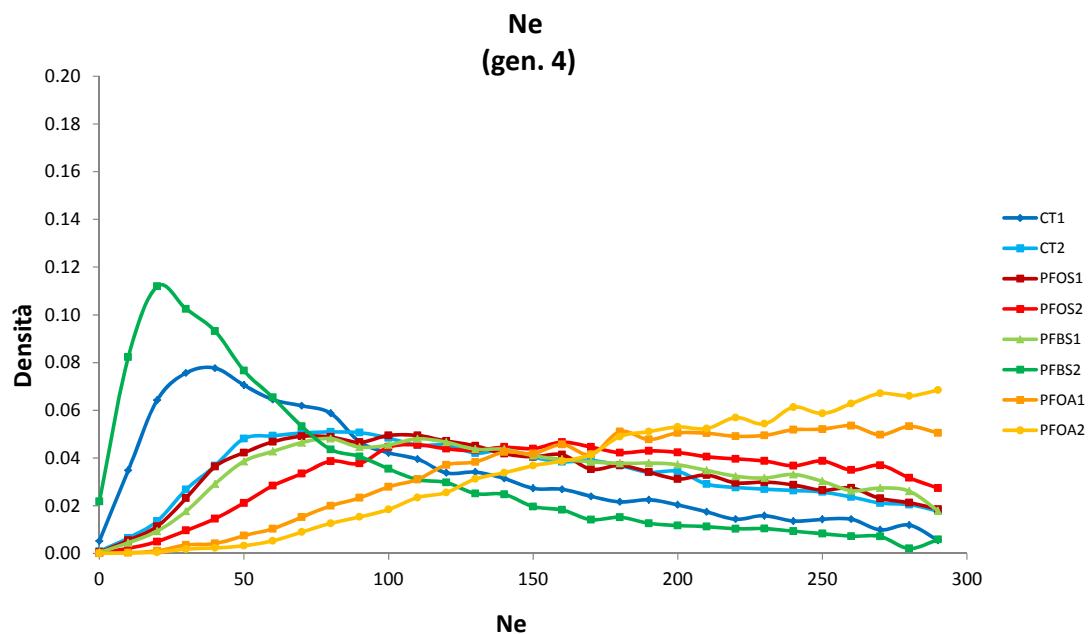


Figura 4.34 Curve di densità di probabilità a posteriori per il parametro N_e stimate per le 8 repliche del test multigenerazionale alla generazione 4.

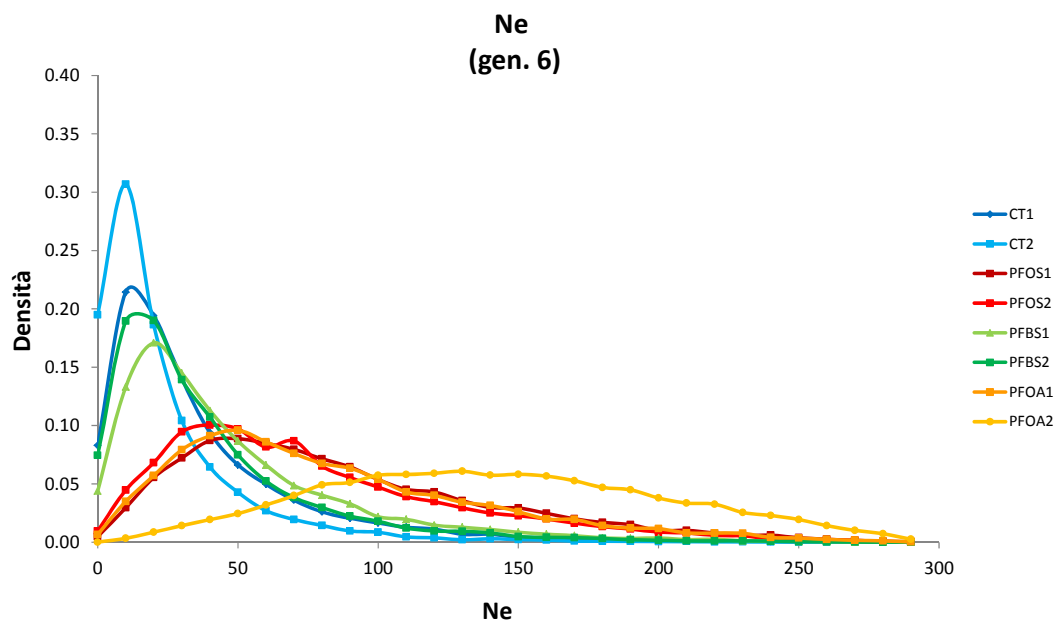


Figura 4.35 Curve di densità di probabilità a posteriori per il parametro N_e stimate per le 8 repliche del test multigenerazionale alla generazione 6.

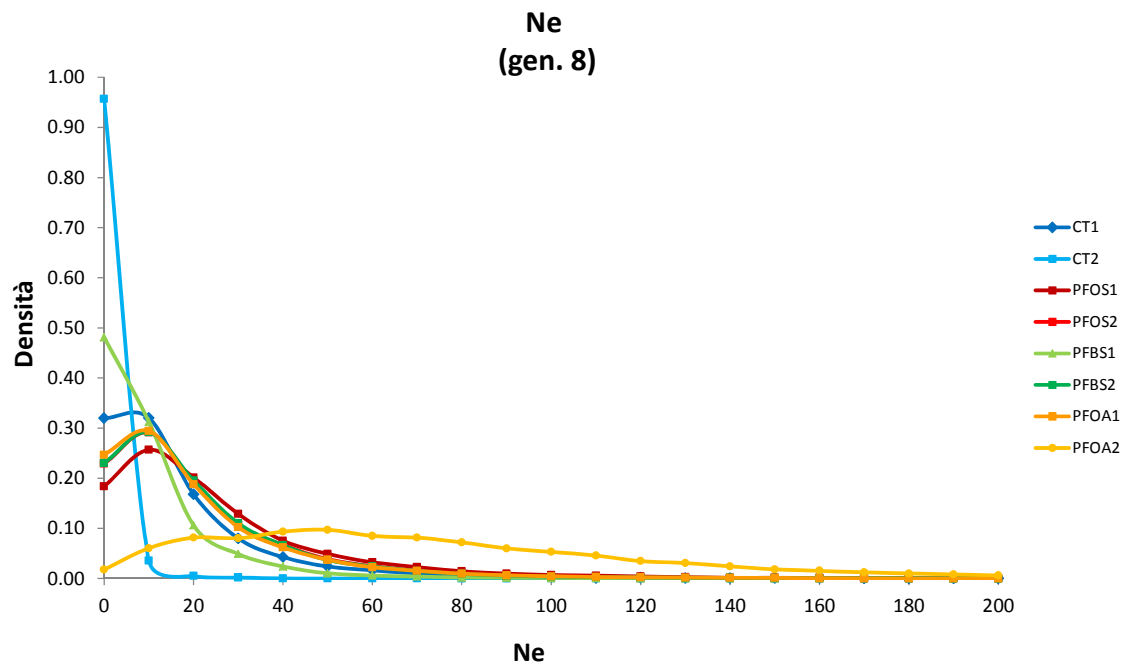


Figura 4.36 Curve di densità di probabilità a posteriori per il parametro N_e stimate per le 8 repliche del test multigenerazionale alla generazione 8.

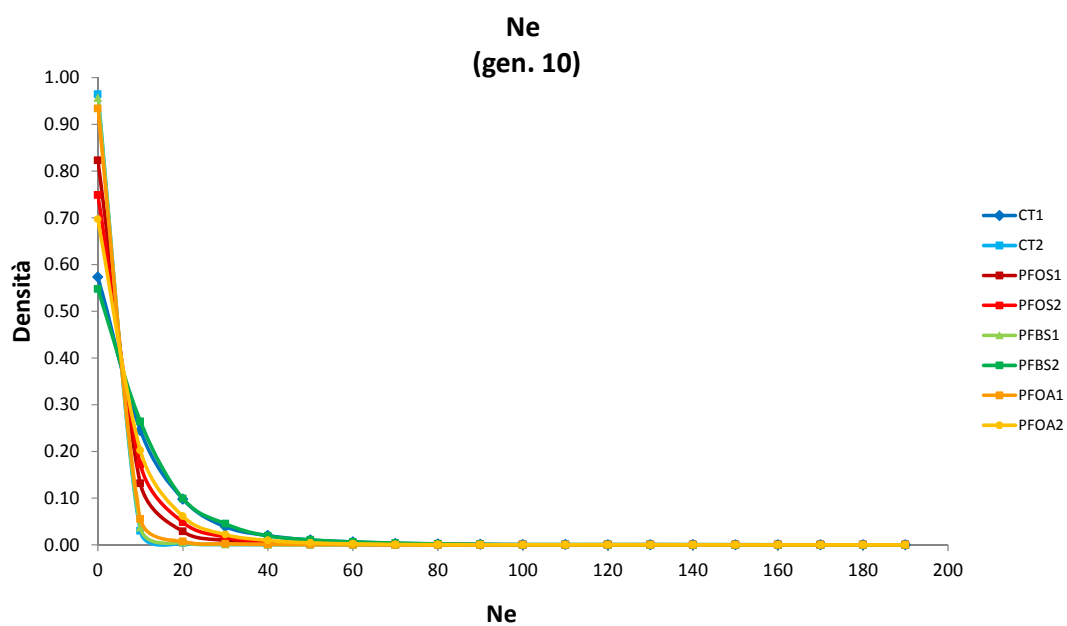


Figura 4.37 Curve di densità di probabilità a posteriori per il parametro N_e stimate per le 8 repliche del test multigenerazionale alla generazione 10.

La ricerca di siti *outlier*, potenzialmente indicanti selezione, è stata effettuata confrontando, in test distinti per ogni generazione, le frequenze genotipiche ed alleliche di tutte le repliche. Il quadro riassuntivo di tutti i confronti (Tab. 4.9) mostra come siano indicati possibili fenomeni di selezione unicamente nella generazione 2 per il locus 5 (valore di $\log_{10}(\text{PO})$ superiore a 1 che, nella scala di significatività di Jeffrey per i confronti bayesiani indica una “forte” evidenza a favore del modello comprendente la selezione) e nella generazione 4 per i loci 3, 4 e 5 (valori di $\log_{10}(\text{PO})$ superiori a 1 per i loci 3 e 4 e superiori a 0.5 per il locus 5, indicante una “sostanziale” significatività). In tutti i casi, i valori negativi del parametro α indicano la presenza di selezione bilanciata o negativa, come peraltro indicata dai bassi valori di F_{st} associati a tali loci. Ogni indicazione di selezione scompare a partire dalla sesta generazione.

Tabella 4.8. Stime a posteriori del parametro N_e per le 8 repliche e per tutte le generazioni studiate, come ottenute dall'analisi bayesiana. Vengono riportate mediana, moda ed intervallo di credibilità.

		N_e					
		G0	G2	G4	G6	G8	G10
CT1	Mediana	5400.00	1010.00	87.80	30.50	14.90	8.18
	Moda	4110.00	240.00	39.70	16.80	6.64	3.07
	q050	2090.00	216.00	21.90	7.76	3.35	1.60
	q950	9490.00	2700.00	254.00	117.00	57.80	38.20
CT2	Mediana	3780.00	1030.00	136.00	19.90	2.41	2.02
	Moda	2560.00	223.00	93.00	9.88	1.00	1.00
	q050	1210.00	214.00	40.60	5.10	1.00	1.00
	q950	8990.00	2700.00	286.00	82.40	9.32	8.48
PFBS1	Mediana	4580.00	897.00	148.00	40.50	10.40	2.21
	Moda	2770.00	222.00	114.00	24.90	3.37	1.00
	q050	1670.00	176.00	46.50	10.60	2.43	1.00
	q950	9280.00	2640.00	278.00	141.00	40.30	9.46
PFBS2	Mediana	5800.00	1190.00	61.70	32.90	19.10	8.85
	Moda	4010.00	312.00	24.20	18.60	6.04	2.68
	q050	2520.00	262.00	14.20	8.22	4.15	1.51
	q950	9530.00	2730.00	230.00	122.00	66.90	38.20
PFOA1	Mediana	5580.00	1430.00	202.00	76.50	18.40	2.43
	Moda	4190.00	330.00	286.00	50.20	7.93	1.00
	q050	2270.00	340.00	84.10	21.70	4.14	1.00
	q950	9500.00	2820.00	290.00	198.00	67.70	11.30
PFOA2	Mediana	4530.00	1110.00	219.00	144.00	68.10	5.96
	Moda	2950.00	2670.00	298.00	139.00	54.60	1.00
	q050	1570.00	244.00	100.00	52.10	15.80	1.20
	q950	9290.00	2730.00	293.00	252.00	169.00	27.60
PFOS1	Mediana	5110.00	884.00	140.00	79.70	22.60	4.09
	Moda	3820.00	178.00	111.00	60.60	8.37	1.00
	q050	1990.00	170.00	43.00	23.10	4.98	1.09
	q950	9410.00	2600.00	276.00	199.00	79.90	19.30
PFOS2	Mediana	4870.00	1300.00	169.00	70.50	19.20	5.11
	Moda	3330.00	328.00	163.00	45.00	6.09	1.00
	q050	1860.00	293.00	58.70	19.20	4.27	1.19
	q950	9330.00	2800.00	283.00	189.00	68.90	24.60

tabella 4.9 Risultati dei test bayesiani di selezione genetica per i 5 loci indagati, distintamente per le generazioni indagate. In grassetto sono riportati i valori significativi secondo la scala di Jeffrey di evidenza dei confronti bayesiani (valori tra 0.5 e 1 indicanti differenze sostanziali tra il modello comprendente selezione ed il modello di neutralità, valori tra 1 ed 1.5 indicanti differenze forti).

Gen. 2	Locus	prob	log10(PO)	alpha	F _{st}
	1	0.367	-0.237	-0.355	0.089
	2	0.080	-1.063	-0.047	0.113
	3	0.214	-0.564	-0.192	0.101
	4	0.094	-0.982	-0.069	0.111
	5	0.963	1.415	-1.160	0.044
Gen. 4	Locus	prob	log10(PO)	alpha	F _{st}
	1	0.242	-0.495	-0.204	0.108
	2	0.065	-1.159	-0.029	0.123
	3	0.931	1.133	-1.226	0.047
	4	0.910	1.003	-1.396	0.043
	5	0.889	0.905	-0.952	0.057
Gen. 6	Locus	prob	log10(PO)	alpha	F _{st}
	1	0.810	0.630	-0.904	0.098
	2	0.071	-1.115	0.031	0.197
	3	0.669	0.306	-0.726	0.115
	4	0.056	-1.230	-0.016	0.190
	5	0.080	-1.063	-0.034	0.187
Gen. 8	Locus	prob	log10(PO)	alpha	F _{st}
	1	0.090	-1.007	-0.049	0.196
	2	0.108	-0.916	0.056	0.212
	3	0.140	-0.787	-0.092	0.190
	4	0.047	-1.305	0.006	0.203
	5	0.054	-1.245	-0.017	0.200
Gen. 10	Locus	prob	log10(PO)	alpha	F _{st}
	1	0.610	0.194	-0.547	0.165
	2	0.039	-1.389	-0.003	0.240
	3	0.036	-1.433	0.004	0.242
	4	0.099	-0.959	0.063	0.253
	5	0.044	-1.339	-0.014	0.238

4.2.16 Riepilogo dei risultati relativi all'analisi genetica

L'analisi della variabilità genetica del test multigenerazionale mostra come, in condizioni di allevamento, ci sia una progressiva riduzione della dimensione genetica effettiva agente su tutte le repliche. Ciò è stato, in parte, indotto dal limite al numero di riproduttori (300 individui contro una dimensione genetica effettiva stimata per la popolazione di origine del test di 2 ordini di grandezza più elevata), in parte dal naturale decadimento di tali grandezze, in assenza di flussi genici esterni. Tale andamento è già stato descritto in letteratura (Nowak et al., 2009). Nel caso in studio, possiamo quindi individuare una prima fase, fino alla generazione 2, in cui un deciso bottleneck è stato imposto dalla drastica riduzione del numero di riproduttori. A partire dalla generazione 4, e di più fino alla 6, si possono invece esplicitare le differenze sostanziali legate agli effetti dei contaminanti. A partire dalla generazione 8, fino a fine test, la deriva genetica comune tende invece ad erodere sostanzialmente la variabilità genetica di tutte le repliche, di fatto uniformando i valori verso valori molto bassi dei parametri descrittivi, e cancellando anche eventuali scostamenti dall'equilibrio di H-W.

Questo risultato è in linea con l'analisi dei *life-traits*, che ha messo in evidenza un calo progressivo dei valori dalla G7 alla G10, fino a livelli inferiori rispetto a quelli della prima generazione. L'allevamento prolungato per generazioni successive può indurre uno stress nella popolazione, sia perché vengono a mancare importanti fattori di regolazione naturali (es. variazioni stagionali), sia a causa della forte riduzione della variabilità genetica.

Risulta interessante l'interpretazione degli andamenti dei parametri genetici riscontrati tra la generazione 4 e la 8, in cui potenzialmente si possono individuare gli effetti determinati dai contaminanti. Tutti i parametri indagati indicano il mantenimento di una più elevata variabilità genetica per il PFOS e, in parte, per il PFBS e PFOA, rispetto ai controlli. Ciò è opposto rispetto a quanto atteso nel caso di una riduzione della fitness riproduttiva causata dai contaminanti. Una prima ipotesi interpretativa è semplicemente la possibilità che eventi di bottleneck maggiormente più intensi nei due controlli, causati dalle condizioni del test, possano aver generato un segnale di divergenza fasullo, non legato all'effetto dei contaminanti. Tale ipotesi può essere esclusa, in quanto i dati di *life-traits* e di percentuale di sopravvivenza dei riproduttori non hanno individuato particolari situazioni critiche occorse nelle due repliche dei controlli. Al contrario, parametri di accrescimento quali la lunghezza delle esuvie ed il peso degli adulti e delle larve hanno sistematicamente individuato condizioni peggiori nelle popolazioni esposte ai contaminanti. Tra le altre ipotesi che possono spiegare tale situazione, un maggior tasso di mutazione, in grado di generare un numero più elevato di alleli, potrebbe spiegare il mantenimento di una elevata variabilità genetica, pur in presenza di una deriva genica comune data dall'allevamento. In alternativa, una selezione a favore degli eterozigoti potrebbe giustificare il mantenimento di un elevato numero di alleli a fronte di una deriva genica. Nel caso in studio, non sono stati tuttavia evidenziati ricorrenti e sistematici eccessi di eterozigosi significativamente scostanti dall'equilibrio di H-W, situazione attesa nel caso di selezione a favore degli eterozigoti. Viene quindi ritenuta più probabile l'ipotesi di un incremento del tasso di mutazione dei loci microsatelliti. A tal riguardo, la lettura dell'andamento delle frequenze alleliche nelle 10 generazioni indica come nelle popolazioni esposte ai contaminanti siano maggiormente presenti alleli di nuova generazione, ossia non presenti originariamente nella generazione di partenza. In dettaglio, sono presenti complessivamente 14 nuovi alleli nei trattati col PFOS, 11 in quelli trattati col PFOA, 16 in quelli col PFBS e 9 nei due controlli. In particolare, il locus 5 mostra le maggiori differenze. Mentre nessun nuovo allele è stato rinvenuto nei controlli, da 2 a 3 nuovi alleli sono sistematicamente presenti nelle popolazioni trattate con i PFAS. L'incremento del tasso di mutazione risulta compatibile con un effetto di tipo genotossico dei contaminanti, PFOS in particolare. In questo caso, al fine di verificare questa ipotesi, è auspicabile la realizzazione di test specifici di genotossicità. In letteratura, a questo riguardo, esistono tuttavia evidenze a supporto di questa ipotesi per il PFOS ed il PFOA (Nobels et al., 2010).

Similmente, specifici test di selezione, utilizzando marcatori non neutrali od approcci genomici, sono auspicabili per verificare l'effettiva presenza di fenomeni selettivi. Risulta infatti poco interpretabile la presenza di fenomeni selettivi significativi unicamente nelle generazioni 2 e 4, e non nelle successive. Tra le possibili ipotesi, la presenza di false positività, legate al campionamento statistico dei genotipi, oppure l'influenza della crescente deriva genica e della riduzione della N_e in tutti le repliche, possono essere alla base di tale osservazione. Non va tuttavia esclusa la potenziale presenza reale di fenomeni di selezione indipendenti da quanto osservato con il test genetico. Va infatti ricordata la natura neutrale dei loci microsatelliti, che sono in grado di evidenziare effetti selettivi solo qualora essi siano in diretto *linking* con dei loci non neutrali soggetti a selezione. L'analisi dei *life-traits*, infatti, suggerisce la presenza di progressiva selezione per il PFOS nel corso del test, in quanto le prime generazioni risultano sensibili al contaminante, mentre le ultime quattro (G7-G10) sembrano più tolleranti, congruentemente con un loro adattamento. Andamento opposto è stato osservato per il PFBS per i *life-traits*, dove differenze significative rispetto al controllo si sono evidenziate nelle ultime generazioni: in questo caso la ridotta variabilità genetica indotta dall'allevamento può giustificare l'aumentata sensibilità ad un fattore di stress, quale la presenza di un contaminante. Infine, la risposta dei *life-traits* al PFOA è risultata significativa rispetto al controllo in tutte le generazioni per i parametri di sviluppo e riproduzione, mentre i dati genetici non indicato un esito chiaro e divergente dai controlli: per questa ragione l'effetto sui *life-traits* può essere interpretato come una risposta fisiologica e non adattativa.

In conclusione, l'analisi congiunta di parametri di *life-traits* e genetici nell'arco delle 10 generazioni ha evidenziato 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*.

4.3 Indagini in situ: valutazione delle risposte sito-specifiche alla contaminazione da parte di macroinvertebrati bentonici

La valutazione degli effetti indotti dalla contaminazione sulle popolazioni e comunità native è avvenuta confrontando le situazioni a monte e a valle del sito industriale di Spinetta Marengo (AL), sul fiume Bormida. L'obiettivo è stato quello di valutare se le sostanze sono in grado di produrre effetti rilevabili a livello di comunità, mediante applicazione di indici basati sulla diversità e composizione tassonomica. Per valutare le risposte a livelli inferiori alla comunità, popolazioni locali prelevate a monte e a valle dello scarico sono state confrontate, per quantificarne la divergenza genetica (Fig 4.38).

Il campionamento della comunità è stato effettuato stagionalmente esponendo substrati artificiali sospesi nella colonna d'acqua, lasciati in loco per circa un mese, permettendo così la colonizzazione da parte di organismi macrobentonici nativi. I substrati artificiali sono costituiti da 10 lamelle di faesite grezza organizzate in strati paralleli posti a diversa distanza (da 1 mm a 10 mm) per permettere l'insediamento da parte di invertebrati di diverse dimensioni (Fig. 4.39). Gruppi di 5 substrati sono così stati installati in situ mediante corde tiranti e bastoni distanziatori, come evidenziato in Fig. 4.40. Per ogni sito (monte e valle) sono stati installati 2 gruppi di substrati, che sono stati fissati a monte lungo la sponda più accessibile (sponda destra), e a valle lungo quella maggiormente interessata dalla contaminazione (sponda destra).

I substrati artificiali permettono di raccogliere la comunità macrobentonica in modo quantitativo e di escludere l'influenza di variabili naturali quali il tipo di substrato. Ciò facilita il confronto tra le stazioni di monte e di valle. Inoltre, il fiume Bormida è scarsamente accessibile nei punti scelti per il prelievo a causa dell'elevata velocità di corrente e delle rive scoscese. Pertanto campionamenti diretti mediante reti da benthos risultano impossibili in alcune stagioni dell'anno, quando la portata raggiunge valori superiori a 20-30 m³/s.



Figura 4.38. Stazioni di campionamento della fauna macrobentonica sul fiume Bormida (AL): stazioni di monte (sinistra) e di valle (destra).

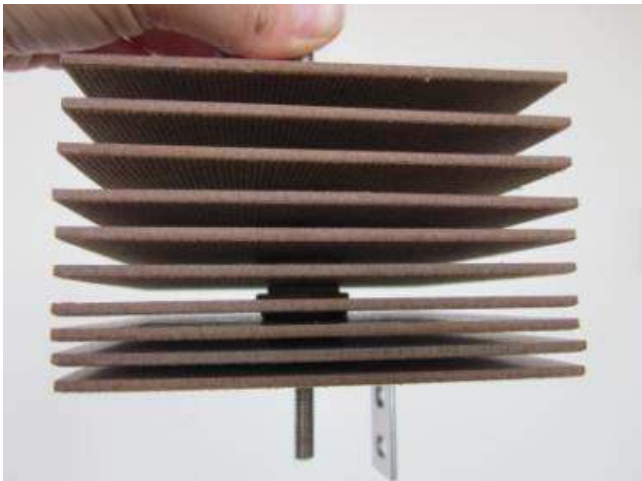


Figura 4.39. Substrati artificiali installati per la raccolta di macroinvertebrati bentonici. Sinistra: i substrati sono costituiti da lamelle di faesite grezza posti a diversa distanza; destra: gruppi di 5 substrati vengono legati e dotati di un galleggiante ad una estremità e da un peso all'altra.



Figura 4.40. Tecniche di campionamento della fauna macrobentonica. Sinistra: gli organismi vengono raccolti mediante substrati artificiali, che vengono installati in situ mediante corde tiranti e bastoni distanziatori e lasciati in posto per circa un mese. Destra: campionamento mediante retino immanicato.

Parallelamente alle raccolte mediante substrati artificiali, sono stati eseguiti anche dei prelievi qualitativi mediante retino immanicato (Fig. 4.40), che hanno permesso di ottenere un numero elevato di individui destinati alle analisi genetiche.

Risultati delle analisi in campo

Nel corso del progetto sono state effettuate 3 raccolte di organismi macrobentonici attraverso substrati artificiali in tre diverse stagioni e con diversi regimi di portata: primavera, estate e inizio autunno. In tabella 4.10 sono indicati i periodi di esposizione dei substrati e la portata media calcolata in quell'intervallo di tempo.

Tabella 4.10. Periodi di esposizione dei substrati e portate medie del periodo

Periodo esposizione	Portata media m ³ /s
15/05/2012 - 15/06/2012	25
27/07/2012 - 29/08/2012	3
15/09/2012 - 16/10/2012	6

Nel giorno di prelievo dei substrati dall'acqua sono state anche registrate variabili ambientali al fine di descrivere le condizioni ambientali del sito di campionamento. In particolare i dati registrati sono stati temperatura dell'acqua, quantità di ossigeno disciolto, percentuale di saturazione di ossigeno, pH, conducibilità. In tabella 4.11 i valori registrati durante i campionamenti.

Tabella 4.11 Variabili ambientali registrate durante i campionamenti

	Temperatura (°C)	O ₂ (mg/l)	O ₂ % saturazione	pH	Conducibilità (µS/cm)
Giugno MONTE	18.5	8.95	96.3	8.09	406
Giugno VALLE	18.5	9.73	104.7	8.01	464
Agosto MONTE	21.7	8.54	97.4	7.71	626
Agosto VALLE	20.6	8.98	100.2	7.82	1168
Ottobre MONTE	14	9.86	96.5	8.08	230
Ottobre VALLE	15.3	9.95	99.7	7.9	296.5

In campo i substrati artificiali sono stati smontati al fine di recuperare tutti gli organismi che li avevano colonizzati. Gli organismi sono stati messi in contenitori chiusi e fissati con etanolo puro per la conservazione e il trasporto in laboratorio. Successivamente, in laboratorio si è proceduto con lo smistamento e riconoscimento tassonomico della comunità, ossia con la separazione degli animali e l'identificazione di ogni organismo a livello di famiglia/genere. Le identificazioni tassonomiche sono state effettuate utilizzando chiavi dicotomiche e descrizioni fornite da diversi manuali ((Sansoni *et al*, 1988; Moretti, 1983; Belfiore, 1983; Consiglio, 1980; Campaioli *et al*, 1994; Karaman, 1993)

Per la valutazione dello stato ecologico delle acque fluviali italiane è stato sviluppato un indice di qualità chiamato STAR_ICMi (Buffagni et al, 2005,2007,2008; DM260/2010), che si basa sulla combinazione di diverse metriche che descrivono tolleranza, abbondanza, e ricchezza/diversità della comunità come richiesto dalla WFD (EC/60/2000). Tale indice viene usato per i monitoraggi periodici eseguiti dalle ARPA. Il livello tassonomico necessario per il calcolo delle metriche è la famiglia. Per il confronto delle due comunità a monte e valle dello scarico, si è deciso di utilizzare cinque delle sei metriche che costituiscono l'indice STAR_ICMi. In tabella 4.12 la descrizione delle metriche utilizzate.

Tabella 4.12 Descrizione delle metriche utilizzate per la valutazione della comunità macrobentonica.

Tipo di informazione	Tipo di metrica	Nome della metrica	Taxa considerati nella metrica	Rif. Bibliografico
Tolleranza	Indice	ASPT	Intera comunità (livello di famiglia)	Armitage et al, 1983
Abbondanza	Abbondanza	$\text{Log}_{10}(\text{Sel_EPTD}+1)$	Log_{10} (somma di Heptageniidae, Ephemeridae, Leptophlebiidae, Brachycentridae, Goeridae, Polycentropodidae, Limnephilidae, Odontoceridae, Dolichopodidae, Stratiomyidae, Dixidae, Empididae, Athericidae e Nemouridae+1)	Buffagni et al, 2004; Buffagni & Erba, 2004
Ricchezza/ Diversità	Numero taxa	Numero totale di Famiglie	Somma di tutte le famiglie presenti nel sito	Ofenböck et al, 2004
	Numero taxa	Numero di famiglie di EPT	Somma delle famiglie di Ephemeroptera, Plecoptera, Trichoptera	Ofenböck et al, 2004; Böhmer et al, 2004
	Indice Diversità	Indice di diversità di Shannon-Wiener	$D_{S-W} = - \sum_{i=1}^s \left(\frac{n_i}{A} \right) \cdot \ln \left(\frac{n_i}{A} \right)$	Hering et al, 2004; Böhmer et al, 2004

In base ai riconoscimenti tassonomici sono stati calcolati i valori di ogni metrica, per ciascuno dei due gruppi di substrati posizionati in ogni sito, in ogni stagione. In tabella 4.13 con i risultati delle metriche calcolate. I valori di ciascuna metrica, aggregati per substrati di monte e substrati di valle, sono riportati in Fig. 4.41 al fine di confrontare le eventuali differenze rilevate tra i due siti. Dal grafico non si rilevano differenze significative nei valori assunti da ciascuna metrica (i.e. valore della mediana) nei due siti.

ella 4.13. Valore calcolato per le metriche selezionate per ogni campione raccolto. SA= substrato artificiale.

	ASPT	$\text{Log}_{10}(\text{Sel_EPTD}+1)$	Numero totale di Famiglie	Numero di famiglie di EPT	Indice di diversità di Shannon-Wiener
Giugno MONTE SA1	6.5	1.9	9	7	1.43
Giugno MONTE SA2	6.8	1.4	9	7	1.07
Giugno VALLE SA1	6.0	0.3	7	4	0.06
Giugno VALLE SA2	5.5	0.0	6	3	0.05
Agosto MONTE SA1	5.3	0.0	4	0	0.17
Agosto MONTE SA2	4.8	0.0	5	2	0.91
Agosto VALLE SA1	4.0	0.0	7	3	0.52
Agosto VALLE SA2	4.7	0.0	12	4	1.19
Ottobre MONTE SA1	5.7	0.0	11	4	0.62
Ottobre MONTE SA2	6.6	0.7	9	4	0.89
Ottobre VALLE SA1	4.3	0.0	10	1	0.79
Ottobre VALLE SA2	5.6	0.0	12	2	1.14

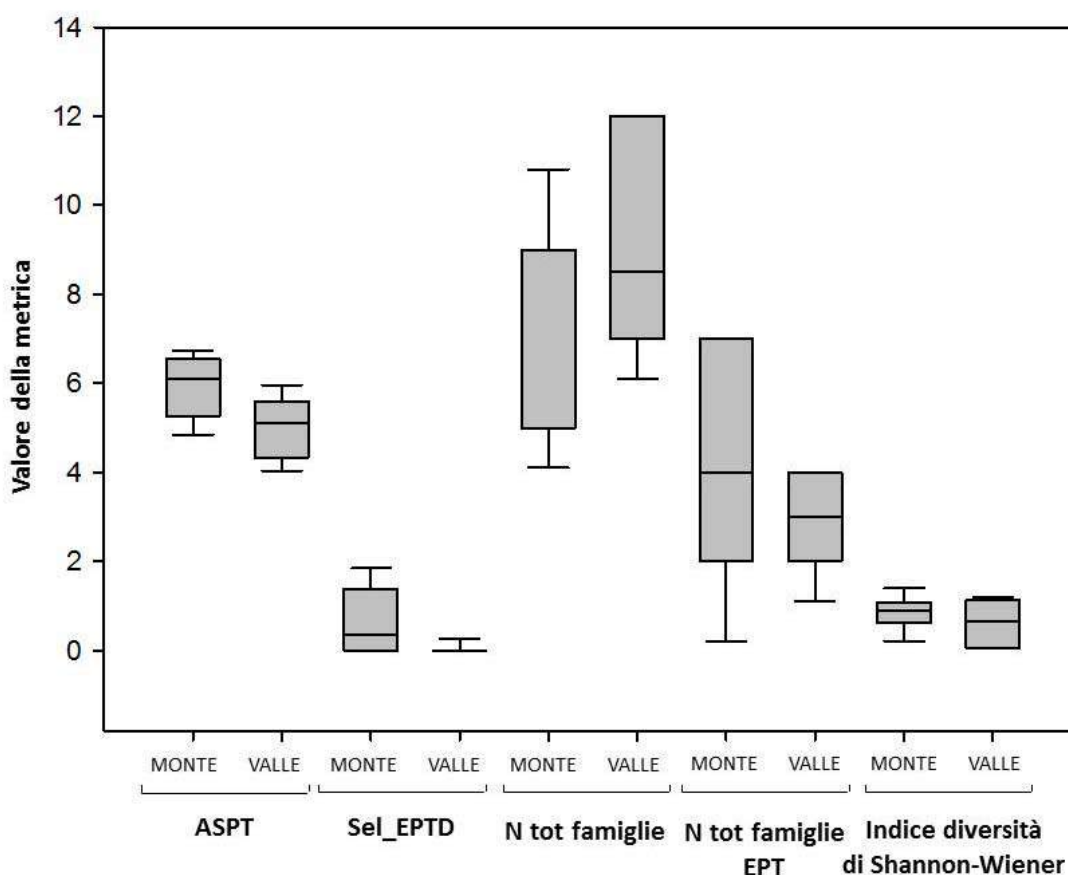


Figura 4.41 Valori misurati delle metriche di analisi delle comunità macrobentoniche nei due siti di studio lungo la Bormida. Il range di variazione di ogni metrica per ogni sito è rappresentata in figura attraverso *box-and-whiskers*. Il *box* rappresenta 25° e 75° percentile, i *whiskers* rappresentano 5° e 95° percentile, la linea all'interno del *box* rappresenta la mediana.

Questi risultati confermano le valutazioni di qualità effettuate da ARPA Alessandria attraverso l'applicazione del protocollo multihabitat proporzionale e il calcolo dell'indice STAR_ICMi, da cui emerge che entrambi i siti si collocano in classe "sufficiente".

L'analisi della comunità ad un livello tassonomico più dettagliato rispetto a quello della famiglia può tuttavia permettere di riscontrare differenze tra i due siti. E' infatti noto che generi o specie appartenenti alla stessa famiglia possono presentare diversa tolleranza e resistenza alle pressioni. Nelle Fig. 4.42 e 4.43 è rappresentata la composizione percentuale dei taxa presenti nei due siti.

A monte il 73% della comunità è costituito da *Echinogammarus* (gammaridi, crostacei), il 14% da chironomidi, il 4% da efemerotteri del genere *Choroterpes*, il 3% da tricoteri della famiglia Hydropsychidae e il 2% è costituito da efemerotteri del genere *Caenis*. Il restante 4% è costituito dalla somma di plecoteri, altri efemerotteri, altri ditteri e gasteropodi.

A valle la comunità cambia la sua struttura: *Echinogammarus* infatti, genere resistente a moderati carichi inquinanti, costituisce l'88% della comunità totale, i chironomidi il 7%, Hydropsychidae il 2% e *Caenis* l'1%. A valle scompaiono del tutto gli efemeroteri del genere *Choroterpes* e questo evidenzia la presenza di uno stress nel tratto intermedio tra i due siti che incide su questa componente, considerata sensibile, della comunità. Da evidenziare è anche il fatto che a valle cambiano le densità di individui: generalmente gli individui totali raccolti sono il doppio rispetto quelli di monte e a giugno l'abbondanza di valle è stata quasi 10 volte quella di monte.

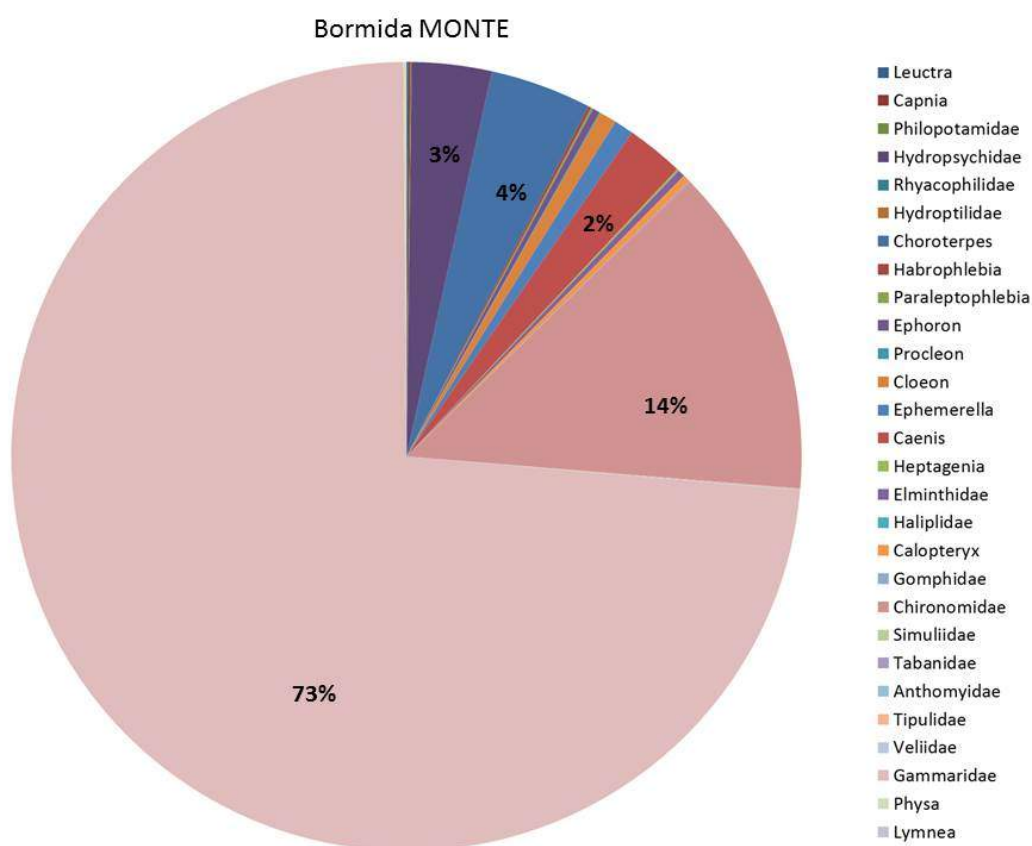


Figura 4.42. Composizione in percentuale della comunità nel sito di monte

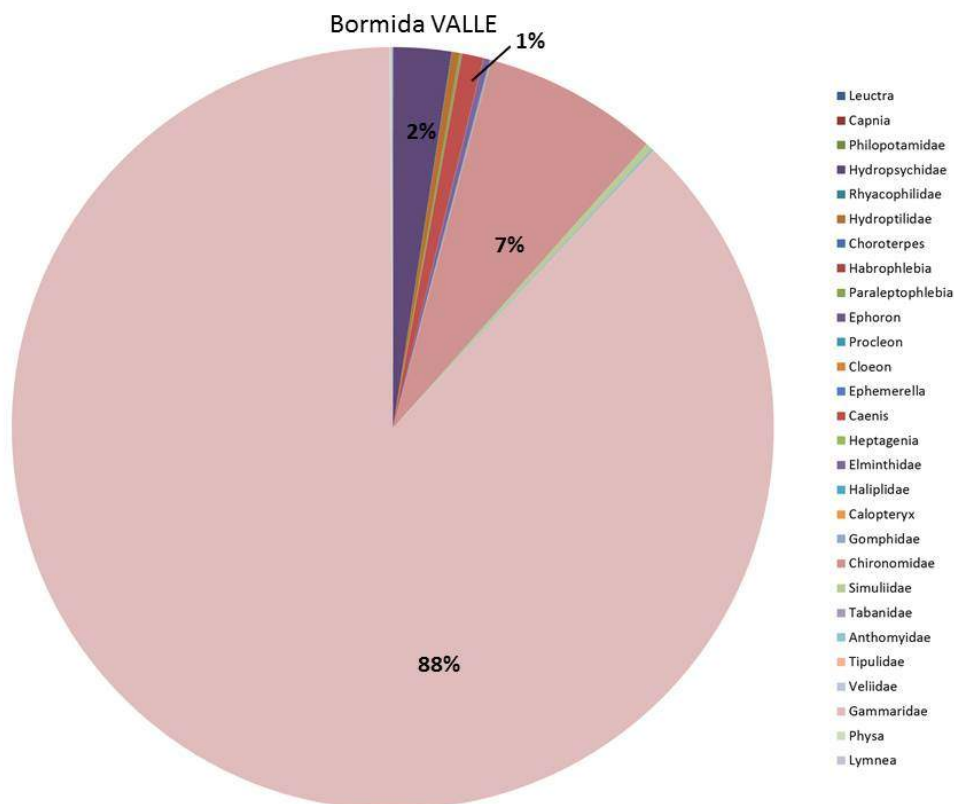


Figura 4.43. Composizione in percentuale della comunità nel sito di valle

Per verificare se ci sono differenze tra i due siti considerando l'intera comunità è stata eseguita un'analisi delle componenti principali (PCA, *Principal Component Analysis*) utilizzando i dati di abbondanza dei taxa per ogni substrato artificiale, per ogni stagione, per un totale di 12 osservazioni. Sono stati esclusi i taxa "rari", ossia presenti nel dataset con frequenza inferiore a 3, inserendo nell'analisi 12 taxa. Per facilitare l'interpretazione dei risultati, le prime due componenti principali sono state correlate con le variabili ambientali misurate in ogni campionamento e con le metriche calcolate a livello di famiglia.

L'analisi ha permesso di ordinare i campioni secondo due assi che spiegano rispettivamente il 35.04% e il 22.37% della varianza. Nel grafico in Fig. 4.44 si evidenzia che i campioni si sono separati nei quadranti del grafico raggruppandosi lungo il primo asse in campioni di monte (quadrante I) e di valle (quadrante IV), indipendentemente dalla stagione di raccolta. Nella figura successiva (Fig. 4.45) si nota che i siti di monte sono caratterizzati principalmente da taxa dell'ordine degli efemeroteri, in particolare dal genere *Choroterpes*, mentre i siti di valle sono caratterizzati dalla presenza oltre che di gammaridi, da taxa dell'ordine dei ditteri (Simuliidae, Tipulidae, Anthomyiidae), da coleotteri elminthidi e da tricoteri della famiglia Hydropsychidae, generalmente più resistenti a carichi inquinanti, in particolare a carichi organici.

Lungo il secondo asse si sono separati i campioni di valle raccolti in giugno, caratterizzati da densità molto elevate di gammaridi del genere *Echinogammarus*.

Le variabili chimico-fisiche non sono risultate molto correlate con i primi due assi, ad eccezione della percentuale di saturazione di ossigeno, che è leggermente superiore nel sito a valle e della temperatura, leggermente superiore a monte. Tuttavia queste minime differenze di valori non spiegano le diverse comunità riscontrate.

Le metriche calcolate in precedenza, che descrivono la ricchezza e la tolleranza delle comunità, indicano che la comunità presenta maggiore equitabilità (indice di Shannon) e maggior ricchezza di taxa sensibili (EPT) a monte, anche a valle è stato riscontrato un numero maggiore di famiglie.

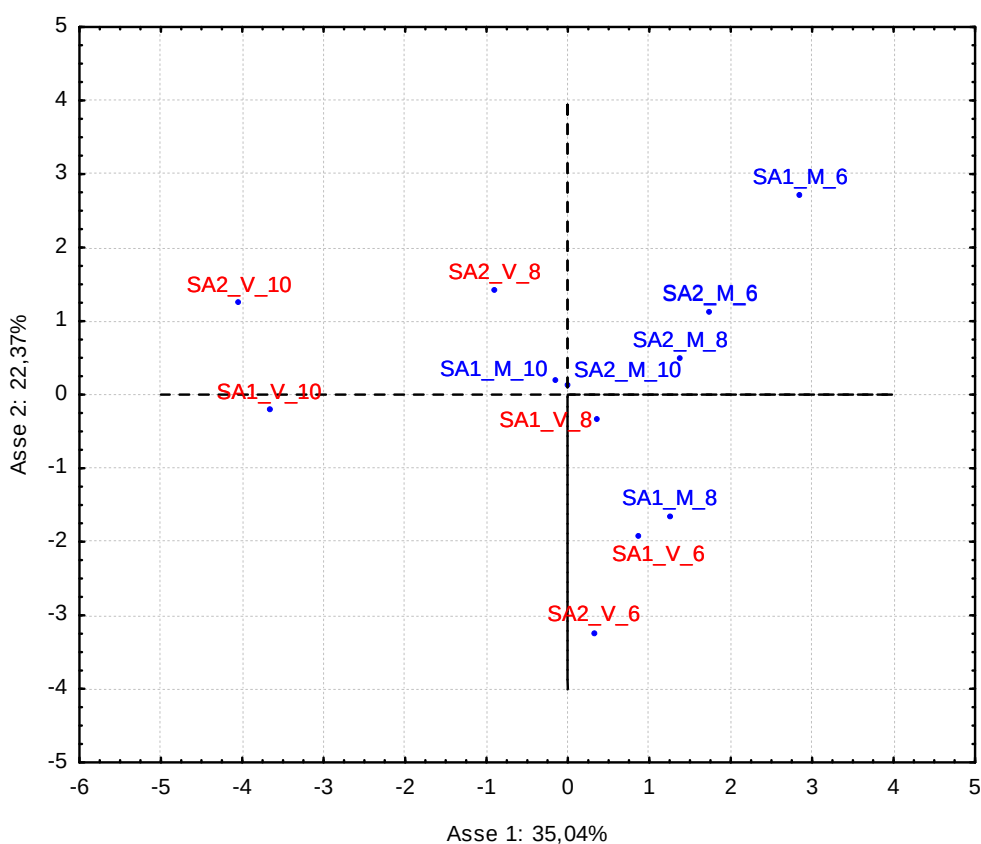


Figura 4.44 Disposizione dei campioni lungo i primi due assi di variazione risultanti dalla PCA. SA=substrato artificiale; M=stazione di monte; V=stazione di valle; 6,8,10= mese di campionamento (giugno, agosto, ottobre).

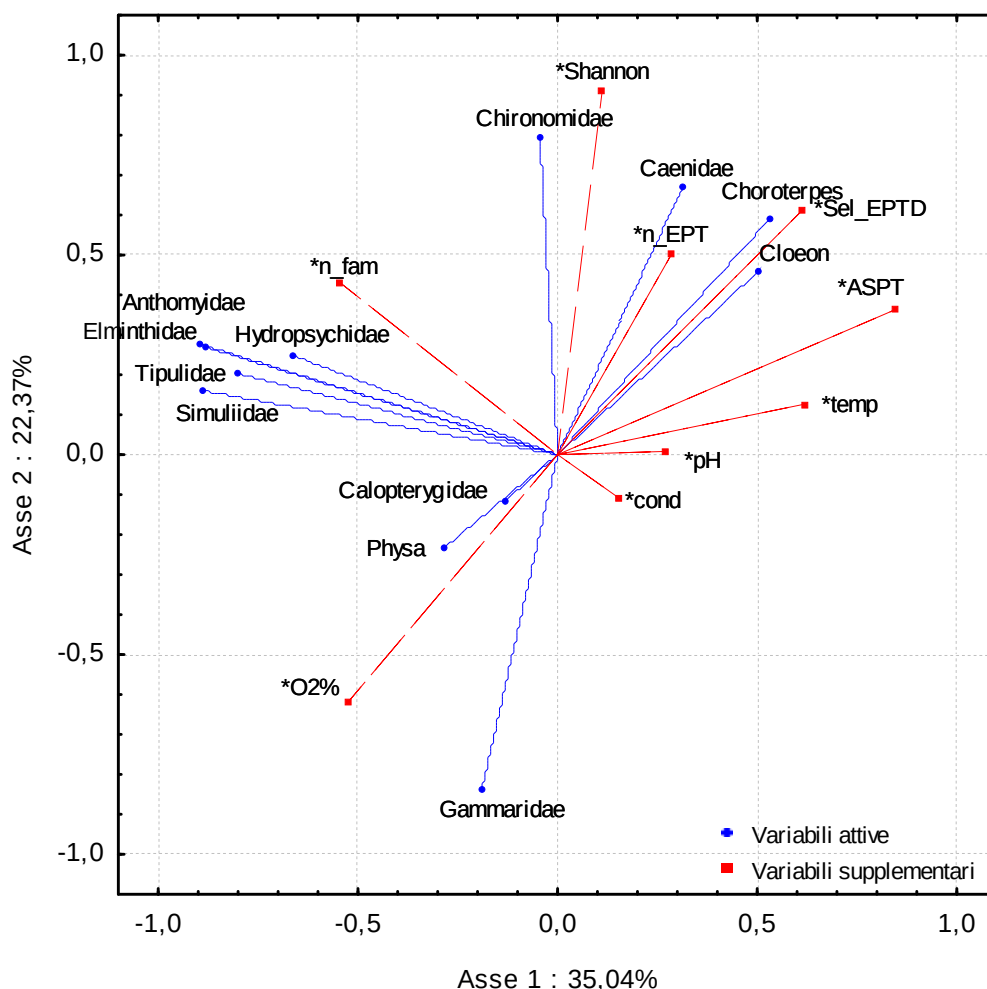


Figura 4.45 Correlazione delle variabili ambientali e delle metriche biologiche con i primi due assi di variazione risultanti dalla PCA.

Emerge quindi una differenza nella composizione della comunità di valle, che può suggerire la presenza di uno stress. 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.

Parallelamente ai campionamenti attraverso substrati artificiali, sono state eseguite delle raccolte di macrobenthos mediante retino immanicato, che hanno permesso di collezionare un elevato numero di organismi per le analisi genetiche, al fine di determinare se le popolazioni a valle risultano soggette a pressione selettiva. Gli organismi raccolti e fissati in etanolo assoluto sono stati portati in laboratorio per l'identificazione tassonomica a livello di specie.

La scelta dei taxa per le analisi genetiche è caduta su *Hydropsyche modesta* (tricottero della famiglia Hydropsychidae) e *Echinogammarus veneris* (crostaceo della famiglia Gammaridae) entrambi presenti sia a monte che a valle e in numero sufficiente a creare un campione adatto alle nostre finalità. I due organismi sono stati scelti perché oltre ad essere presenti in entrambi i siti e in almeno due stagioni di campionamento, hanno anche ciclo vitale diverso: il primo ha stadio larvale acquatico e stadio adulto aereo, mentre il secondo compie tutto il suo ciclo vitale in acqua. Presentano quindi due pattern differenti di esposizione ai contaminanti.

La tecnica di marcatura molecolare che si è scelto di utilizzare nel nostro studio è chiamata AFLP, acronimo di “*Amplified Fragment Length Polymorphism*” (Ajmone-Marsan et al., 2007). Questa tecnica è stata scelta per due diversi motivi:

- permette di genotipizzare contemporaneamente numerosi *loci* lungo il genoma di ogni singolo individuo;
- si applica a qualsiasi genoma, indipendentemente che sia conosciuta o meno la sequenza di riferimento per l'organismo in esame (come nel nostro caso).

Per prima cosa è stato isolato il DNA genomico di ognuno degli individui componenti il nostro campione. Il DNA è stato estratto e purificato dai tessuti molli degli organismi (scartando quindi carapace e/o parti sclerificate) usando un kit commerciale (ArchivePure DNA Cell/Tissue Kit, 5 PRIME, Inc., Gaithersburg, USA) secondo il protocollo fornito dal produttore. Il DNA estratto è stato poi testato su gel di agarosio 1% per verificarne integrità, purezza e grado di concentrazione (figura 4.46)

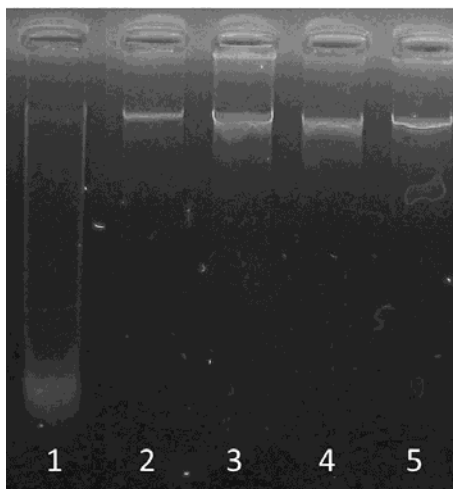


Figura 4.46. Esempi di DNA genomici testati su gel di agarosio dopo estrazione: 1 DNA degradato non utilizzabile per le analisi molecolari; 2-5 DNA di buona qualità per le analisi molecolari.

I DNA genomici di buona qualità sono quindi stati utilizzati per la metodica AFLP. Il procedimento si sviluppa in una serie di passaggi che sono spiegati brevemente qui di seguito.

- 1- Si inizia con una DIGESTIONE completa del DNA con 2 enzimi di restrizione, EcoRI e TaqI. Gli enzimi tagliano il genoma in corrispondenza di sequenze target per l'enzima stesso. Da questo passaggio si ottiene un genomico frammentato in numerosi pezzi di dimensioni diverse.

- 2- Durante la LIGAZIONE degli adattatori vengono legati ai frammenti ottenuti dalla digestione. Questi adattatori servono come *binding sites* per i primer che permetteranno l'amplificazione attraverso PCR (*Polymerase Chain Reaction*) dei frammenti.
- 3- A questo punto PCR PRESELETTIVA e PCR SELETTIVA permettono di amplificare solo un selezionato numero di frammenti in base alle coppie di primer utilizzate.
- 4- La GENOTIPIZZAZIONE infine, traduce in grafico leggibile (elettroferogramma, Fig. 4.47) l'identificazione dei frammenti amplificati distinguendoli per la loro dimensione (espressa in "bp" ossia "paia di basi"). Ogni frammento viene definito *locus*.

La messa a punto del metodo, che comprende anche la scelta dei primer più idonei ai nostri fini, ha richiesto il test di numerose coppie di primer per le reazioni preselettive e selettive e di differenti condizioni di amplificazioni. Sfortunatamente, è stato infine selezionato un numero sufficiente di loci per la genotipizzazione unicamente per il tricottero *H. modesta*. Non è stato possibile, infatti, ottenere risultati replicabili per il gammaride scelto, in ragione verosimilmente della presenza di inibitori delle reazioni di PCR presenti nei tessuti dei crostacei. Si è preferito, quindi, proseguire nelle analisi utilizzando unicamente il tricottero come organismo test.

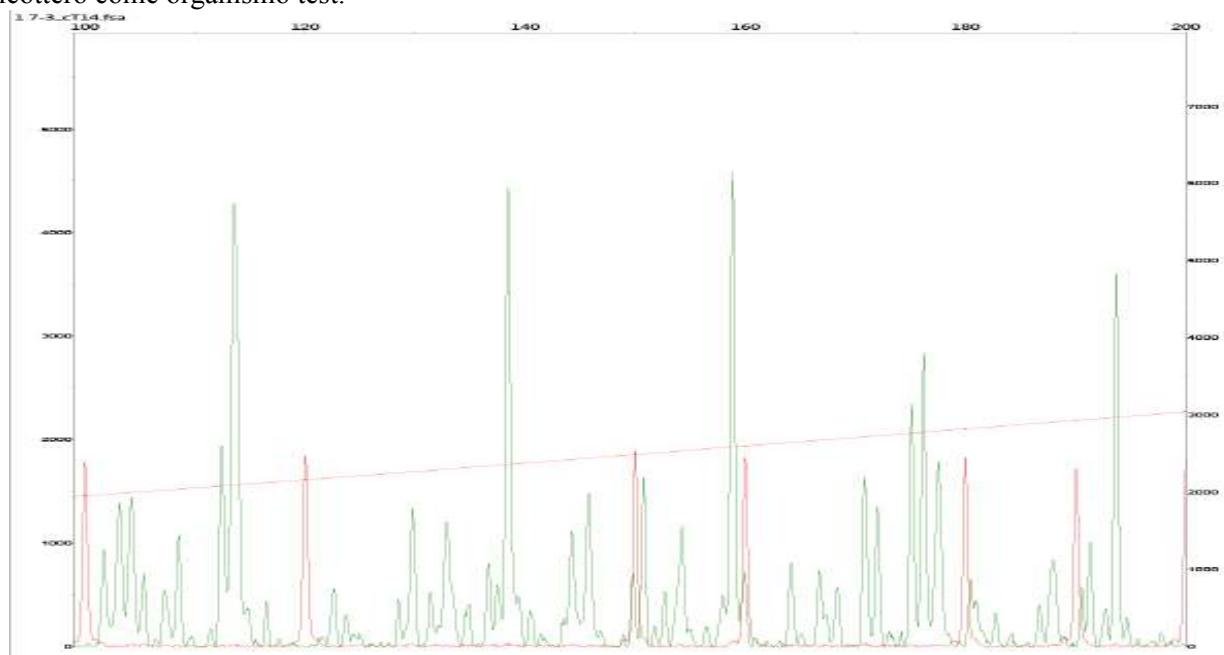


Figura 4.47. Esempio di elettroferogramma. I loci tipizzati hanno una dimensione da 100 a 200 bp (verde). In rosso il marcatore molecolare.

Sono stati genotipizzati, quindi, 40 esemplari di *H. modesta* provenienti da 4 campioni:

- Giugno 2012 monte
- Giugno 2012 valle
- Agosto 2012 monte
- Agosto 2012 valle

Tra tutti i *loci* amplificati, ne sono stati selezionati 57 informativi ed univoci che sono stati utilizzati per le successive analisi statistiche utilizzando il software Arlequin 3.5.

E' stata effettuata una analisi della varianza molecolare (AMOVA) (Excoffier et al, 1992) considerando gli aplotipi di tutti gli individui delle quattro popolazioni, raggruppandoli in modi diversi, in modo da valutare differenti componenti della varianza. Per prima cosa è stata valutata la percentuale di variazione legata alla stagionalità (Tab. 4.14), mettendo a confronto le popolazioni di giugno con quelle di agosto. La percentuale di variazione è risultata pari allo 0,79% (P-value = 0.32) e mostra che non c'è varianza significativa tra le popolazioni dovuta alla stagionalità.

Tabella 4.14. Risultati dell'analisi AMOVA, con i gruppi di popolazioni organizzati su base stagionale (giugno vs agosto)

SOURCE OF VARIATION	PERCENTAGE OF VARIATION	FIXATION INDICES	P-value
Among groups	0.79	F_{CT} : 0.00791	0.32
Among populations within groups	13.11	F_{SC} : 0.13007	0.03
Within populations	86.10	F_{ST} : 0.12319	0.01

Verificato ciò, si è proceduto a mettere a confronto le popolazioni di monte con quelle di valle (Tab. 4.15). In questo caso la varianza è risultata del 3.59% e significativa (P-value = 0.00). Questo risultato suggerisce che ci siano delle differenze genotipiche tra le popolazioni di monte e quelle di valle.

Tabella 4.15. Risultati dell'analisi AMOVA, con i gruppi di popolazioni organizzati su base longitudinale (monte vs valle)

SOURCE OF VARIATION	PERCENTAGE OF VARIATION	FIXATION INDICES	P-value
Among groups	3.59	F_{CT} : 0.03593	0.00
Among populations within groups	10.00	F_{SC} : 0.10377	0.04
Within populations	86.40	F_{ST} : 0.13597	0.01

Tale variazione, seppur limitata, potrebbe essere spiegata sia da una selezione genetica causata o dalla pressione di un contaminante o da fattori ambientali, sia da un semplice isolamento delle popolazioni dovuto alla distanza e ovviamente presente lungo l'asse fluviale. In entrambi i casi, infatti, ci si aspettano divergenze a carico unicamente di una piccola frazione di loci, e non a carico di tutto il genoma.

Sulla base dei singoli aplotipi dei campioni analizzati è stato costruito un Minimum Spanning Network, un diagramma che raggruppa gli individui in base alla somiglianza degli aplotipi. Nel nostro caso il diagramma evidenzia la presenza di una clade principale (metà inferiore della Fig. 4.48) da cui derivano 2 cladi separate che raggruppano rispettivamente individui di monte (quadrante in alto a sinistra della figura) e individui di valle (quadrante in alto a destra della figura). Questo potrebbe indicare una divergenza tra le due popolazioni nonostante la loro vicinanza geografica.

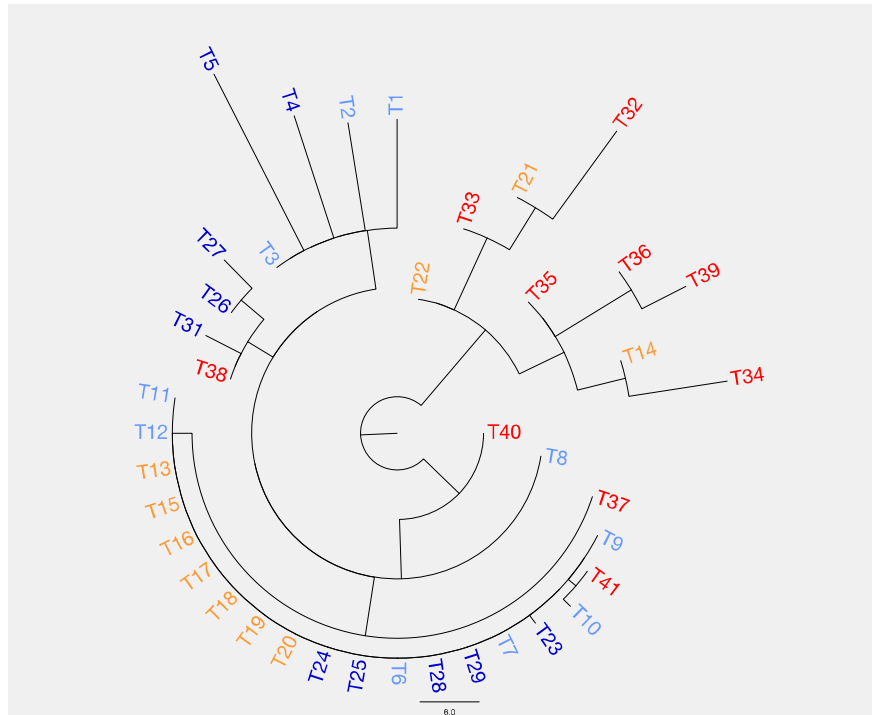


Figura 4.48. Minimum Spanning Network. I diversi colori identificano la popolazione di appartenenza degli individui: AZZURRO: monte giugno; BLU: monte agosto; ARANCIONE: valle giugno; ROSSO: valle agosto.

Attività 5

Coordinamento con altre attività scientifiche in corso, diffusione dei risultati e proposte operative per la soluzione di problemi evidenziati dalla ricerca

5.1 Coordinamento delle attività e della stesura dei rapporti

Al termine delle campagne di misura, che sono state molto rallentate dal perdurare del maltempo per tutta la primavera del 2013 con portate elevate di tutti i corsi d'acqua, sono state effettuate diverse riunioni per coordinare col MATTM la diffusione dei risultati nelle aree più critiche.

Per quanto riguarda l'area di Spinetta Marengo, abbiamo organizzato nel 2012 un incontro presso l'ARPA di Alessandria, alla presenza di personale dell'ARPA provinciale (dott. Maffiotti e dott.essa Pavese), della sezione bonifiche della medesima ARPA e dell'ARPA Piemonte (dott. Sesia) per un confronto tra i dati di monitoraggio del PFOA e una discussione sul rischio effettivo dovuto alle attività produttive che usano sostanze perfluorurate. E' stato preso atto che la Regione Piemonte aveva già implementato il monitoraggio di PFOA nei corsi d'acqua regionale, con risultati completamente sovrapponibili ai nostri nell'area colpita dal fenomeno di inquinamento da PFAS.

E' stato inoltre preso un accordo sull'assistenza nelle campagne di prelievo di acque sotterranee, sia di falda superficiale a valle del sito produttivo, sia della falda profonda utilizzata a scopo potabile.

Anche per quanto riguarda il campionamento biologico, ci siamo accordati per un coordinamento delle attività di campo: ARPA Piemonte ha inoltre messo a disposizione all'IRSA i propri dati biologici e chimico-fisici nei siti interessati alla sperimentazione, per una comprensione migliore della qualità dei siti.

Per quanto riguarda il Veneto, in particolare la provincia di Vicenza, ci siamo riuniti a Roma il 24/01/13 presso il MATTM per esaminare i dati della prima campagna di campionamento e nel corso di quella riunione è stato deciso di effettuare almeno un'altra campagna di verifica per accertare che i dati non fossero frutto di un inquinamento casuale dei campioni.

A seguito della conferma dei risultati sono stati coinvolti tutti gli attori responsabili in due riunioni presso il MATTM il 23/05/13 e 11/07/13, alle quali hanno partecipato rappresentanti di MATTM, Ministero della Salute, ISS, Ispra, IRSA-CNR, Regione Veneto, ARPA Veneto, ASL Vicenza, per la definizione degli interventi possibili per contenere il rischio emergenziale da presenza di PFAS in acque potabili e superficiali.

Nel corso di queste riunioni è emersa anche la necessità di fornire dei valori guida per le acque potabili e degli standard di qualità per acque superficiali e sotterranee. E' stato quindi costituito un gruppo di lavoro *ad hoc*, coordinato da IRSA-CNR che si è riunito per la prima volta a Roma presso ISS il 16/09/13.

Nel corso delle attività sono stati intessuti rapporti di collaborazione con diversi enti coinvolti nelle attività di monitoraggio.

In particolare abbiamo incontrato enti gestori delle acque potabili come SAL (Società Acque Lodigiane) che ci hanno fornito alcuni campioni prelevati nei loro pozzi, per comprendere l'origine di un inquinamento da PFOS in un unico pozzo della città di Lodi.

Abbiamo stabilito inoltre una fruttuosa collaborazione con Metropolitane Milanesi, ente gestore delle acque potabili di Milano, che ha condotto per noi una vasta campagna di prelievi su pozzi e acque trattate che ci hanno permesso di avere un quadro della qualità delle acque di Milano. Durante questa attività abbiamo incontrato il 13/03/13, presso l'Istituto di Ricerca Mario Negri di Milano, i ricercatori Castiglioni, Zuccato e Davoli per confrontare i dati di PFAS misurati in campioni di acque potabili e di scarico della città di

Milano, forniti dal gestore Metropolitane Milanesi e da loro analizzati nell'ambito di un progetto finanziato da Fondazione Cariplo.

Abbiamo infine collaborato con Hera e Politecnico di Milano in un progetto per la definizione dei migliori trattamenti possibili per le acque potabili, attività che è stata presentata nel corso del convegno finale dalla prof.essa Malpei del DICA-Politecnico.

5.1.1 Efficacia delle tecnologie di trattamento per l'eliminazione di PFAS da acque potabili

La tabella 5.1 riporta i dati disponibili sul trattamento dei PFAS con tutte le tecnologie allo stato attuale disponibili, ripresa dal rapporto: CONVENZIONE POLITECNICO DI MILANO, DIAR - HERA S.p.A. Tecnologie e processi per la rimozione di contaminanti emergenti in acque destinate al consumo umano, Rapporto finale, Febbraio 2012 (a cura di: M. ANTONELLI, R. CANZIANI, F. MALPEI con la collaborazione di: S. POLESELLO, A. TUROLLA)

Tabella 5.1 – Descrizione qualitativa dell'efficacia delle singole tecnologie nei confronti delle famiglie di microinquinanti organici d'interesse in acque di approvvigionamento superficiali: +++ completa (>95%), ++ elevata (90-95%), + buona (75-90%), ± media (25-75%), - scarsa (<25%), ND dato non disponibile.

Composto	Processi a membrana		Adsorbimento su carboni attivi	Ossidazione chimica		Chiariflocculazione	Scambio ionico	Clorazione	UV
	Nanofiltrazione	Osmosi inversa		Ozono	AOP				
COMPOSTI PERFLUORURATI									
PFOA	ND	ND	+	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PFOS	ND	ND	++	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Come si può vedere dalla tabella 5.1, sono disponibili solo studi sull'efficacia dei carboni attivi. La rimozione di composti perfluorurati da acque potabili mediante carboni attivi è descritta essenzialmente in letteratura da Takagi et al. (2011) e Eschauzier et al. (2012). Il primo studio ha valutato la rimozione di tali inquinanti in 5 impianti di trattamento di acque di approvvigionamento superficiali a scala reale comprendenti una fase di adsorbimento su GAC. PFOS e PFOA sono stati individuati in tutte le acque in ingresso alla fase di adsorbimento con concentrazioni comprese rispettivamente tra 1,2 e 4,4 ng/L e tra 10 e 42 ng/L. Il trattamento di adsorbimento è risultato efficace per la rimozione di PFOS e PFOA, il primo portato sotto i livelli di rilevabilità e il secondo rimosso all'80%, nei primi mesi di utilizzo del carbone attivo (circa 120 giorni). Successivamente, i rendimenti sono peggiorati notevolmente per entrambi i composti. Lo studio di Eschauzier et al. (2012) riporta risultati concordi per un impianto di trattamento di acque superficiali comprendente due fasi di adsorbimento su GAC (Norit ROW 0.8 S, EBCT totale: 40 minuti). L'impianto permette l'abbattimento di PFOS sotto i limiti di rilevabilità e di PFOA di oltre il 50% per carbone attivo di recente rigenerazione. D'altra parte, lo studio evidenzia l'inefficacia di questa tecnologia con altri perfluorurati, quali acido perfluorobutanoico (PFBA) e acido perfluorobutansolfonico (PFBS), caratterizzati da catene molecolari meno ramificate e da più scarsa adsorbibilità.

Per quanto riguarda le aree da noi studiate in Italia, grazie alla collaborazione di Hera e del Politecnico di Milano, abbiamo potuto analizzare e discutere i dati disponibili per l'impianto Hera di Ferrara che preleva

acqua dal fiume Po in località Pontelagoscuro. In questo impianto l'approvvigionamento avviene sia direttamente dall'alveo del fiume Po che dalla falda di subalveo. Esso presenta una filiera di trattamento convenzionale, in linea con quanto la letteratura propone come ottimale per la potabilizzazione di acque superficiali:

- pre-trattamento volto a rimuovere il materiale sospeso sedimentabile e la sostanza organica, soprattutto durante i periodi di maggior carico influente,
- pre-ossidazione per il controllo della crescita algale, l'ossidazione dei precursori dei sottoprodotti di disinfezione e il miglioramento delle caratteristiche di flocculabilità delle sospensioni colloidali,
- chiariflocculazione con l'obiettivo primario di rimozione di sospensioni colloidali,
- filtrazione su sabbia per la rimozione di materiale residuo in sospensione,
- disinfezione per il controllo della carica batterica,
- adsorbimento su carbone attivo (nel solo impianto di Ferrara Pontelagoscuro) per il controllo dei sottoprodotti di disinfezione eventualmente formati e dei microinquinanti solubili residui,
- disinfezione di copertura prima dell'immissione nella rete di distribuzione.

Gli schemi di flusso dell'impianto è riportato in figura 5.1.

Per quanto riguarda il monitoraggio dei microinquinanti oggetto di studio, sono stati forniti i seguenti dati:

- Analisi eseguite internamente ad Hera, riferite a 14 campioni prelevati tra aprile 2010 e ottobre 2011 sui flussi in ingresso ed in uscita dall'impianto di Ferrara Pontelagoscuro, sui quali sono stati analizzati i seguenti parametri:
 - acidi perfluorurati: acido perfluorootanoico (PFOA) e perfluorootansolfonico (PFOS).

Relativamente alle analisi di PFOA e PFOS eseguite presso i laboratori Hera, si hanno a disposizione 13 misure sul flusso in ingresso e 14 misure sul flusso in uscita. Le principali statistiche descrittive sono riportate in tabella 5.2, mentre le singole misure sono mostrate in figura 5.2. Le rimozioni percentuali sono mostrate in figura 5.3, avendo assunto ai fini del calcolo un valore di concentrazione di PFOS in uscita dall'impianto pari al 10% del limite di rilevabilità (0,05 ng/L) in corrispondenza dei giorni di campionamento in cui la concentrazione misurata risultava inferiore al limite di rilevabilità stesso (0,5 ng/L).

Tabella 5.2. Statistiche descrittive delle concentrazioni di PFOA e PFOS in ingresso ed in uscita dall'impianto di potabilizzazione di Ferrara Pontelagoscuro.

		Ingresso		Uscita	
		PFOA	PFOS	PFOA	PFOS
n. dati		13	13	14	14
n. dati validi ⁽¹⁾		13	13	14	8
media	ng/L	13,0	2,9	12,8	1,8
deviazione standard	ng/L	5,48	1,41	5,77	0,55
CV	%	42,3	49,4	45,2	31,4
minimo	ng/L	6,0	1,2	3,0	0,5
massimo	ng/L	25,2	6,9	22,4	2,4

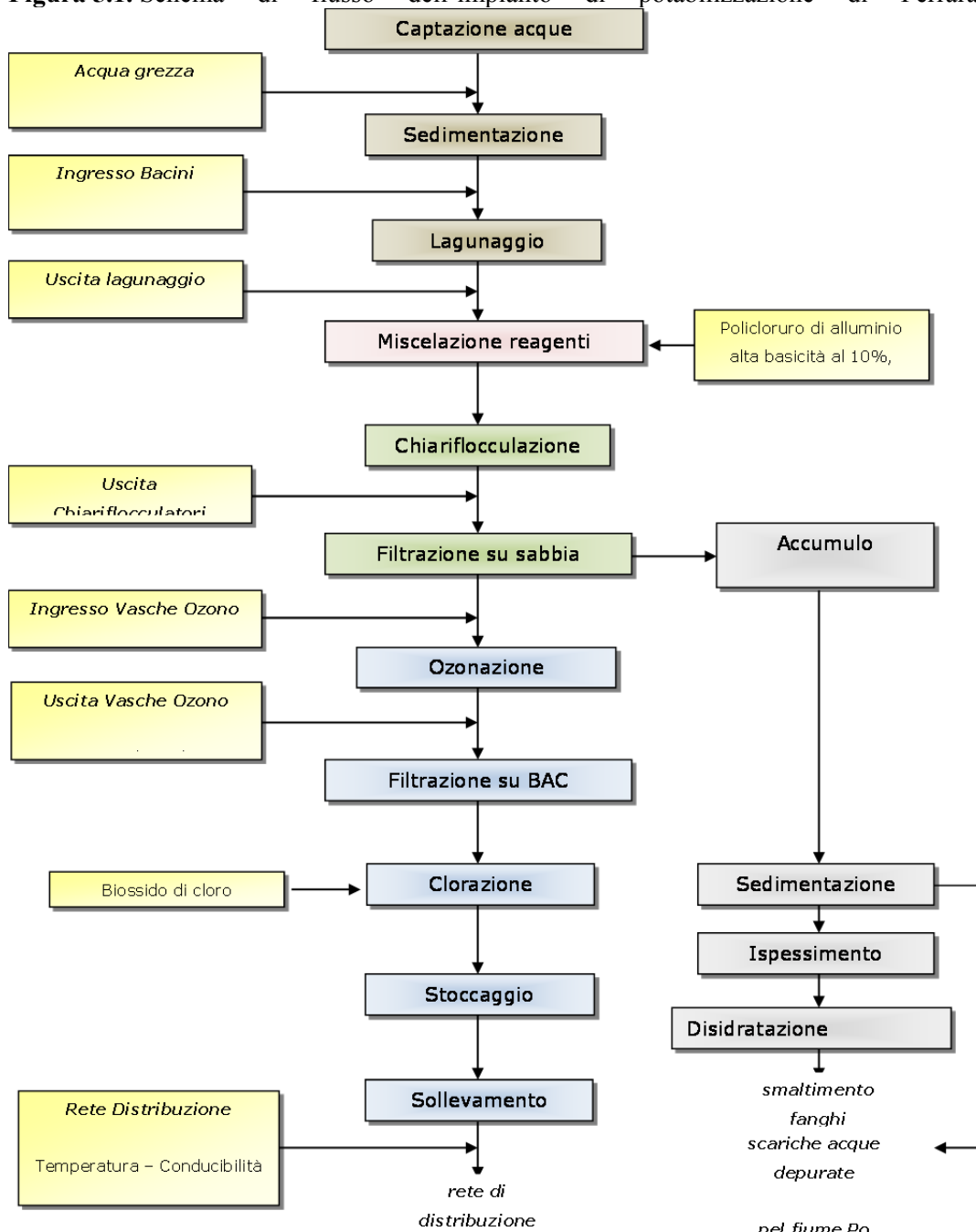
⁽¹⁾ Si intende qui i dati per i quali i valori di concentrazione misurata risultano superiori al limite di rilevabilità del metodo; per PFOS è 0,5 ng/L.

Le concentrazioni in ingresso sia di PFOA che di PFOS sono piuttosto variabili, come suggerito dai coefficienti di variazione, con valori massimi di concentrazione di 25,2 ng/L e 6,9 ng/L per PFOA e PFOS rispettivamente. Per quanto riguarda PFOS, le rimozioni sono assai variabili tra il 2% ed il 100%, con una media del 60%, che potrebbe essere associata al livello di esaurimento del carbone attivo. Sarebbe pertanto interessante associare la data del campionamento alla durata di esercizio del carbone attivo. Bisogna anche considerare che le concentrazioni misurate sono dell'ordine di grandezza del LOQ e quindi sono gravate di una rilevante incertezza analitica che rende meno significativa la misura della rimozione.

Per quanto riguarda PFOA, vi sono numerosi valori di concentrazione nei campioni prelevati sul flusso in uscita dall'impianto superiori ai valori nei campioni in ingresso. Ciò quindi determina valori negativi di efficienza di rimozione, che equivalgono ad un rilascio di inquinante. Questo comportamento può essere messo in relazione con due diverse considerazioni.

- Innanzitutto, va ricordato che i campionamenti cui si riferiscono le analisi considerate sono effettuati - in ingresso - sulla linea di trattamento delle acque approvvigionate da alveo ed - in uscita - prima dell'immissione nella rete di distribuzione. Nessun campionamento viene effettuato sulle acque captate dalla falda di subalveo, che sono immesse nella linea di trattamento a monte dei filtri a carbone attivo. Quindi, l'incremento di concentrazione in uscita rispetto a quella in ingresso potrebbe essere solo apparente, dovuto al fatto che le analisi si riferiscono a 2 flussi differenti: in ingresso alle sole acque di fiume, ed in uscita a 2 flussi miscelati (acque di fiume e acque di falda). Per verificare la fondatezza di queste considerazioni, sarebbe necessario conoscere la frazione di portata di acque di falda immesse e la concentrazione di microinquinanti in esse presenti per poter impostare un bilancio di massa e calcolare una concentrazione di riferimento per il valore misurato in uscita. Va comunque sottolineato il fatto che si otterrebbero concentrazioni influenti alla sezione di adsorbimento più elevate di quelle misurate sul campione prelevato in ingresso solo se le acque di falda fossero più cariche di microinquinanti rispetto all'acqua di fiume.
- Ferma restando la necessità di valutare l'apporto di microinquinanti associato alle acque di falda, è possibile che i filtri a carbone attivo, operanti in parallelo e non in serie, raggiungano precocemente la perforazione in relazione a PFOA. Questo potrebbe comportare rilasci di PFOA precedentemente adsorbito a favore di altri inquinanti più affini al carbone attivo, con conseguente incremento delle concentrazioni effluenti oltre il valore in ingresso, per un periodo di tempo limitato alla completa sostituzione di PFOA in corrispondenza dei siti attivi di adsorbimento, a favore di inquinanti più affini. Per poter valutare quest'ultima ipotesi e anche l'eventuale relazione tra rimozione di microinquinanti e rimozione di altri inquinanti organici, presenti in maggiori concentrazioni, è necessario approfondire il funzionamento dei filtri a carbone attivo oltre che, come già specificato per le considerazioni precedenti, associare la data di campionamento con il livello di esaurimento del carbone attivo.

Figura 5.1. Schema di flusso dell'impianto di potabilizzazione di Ferrara Pontelagoscuro.



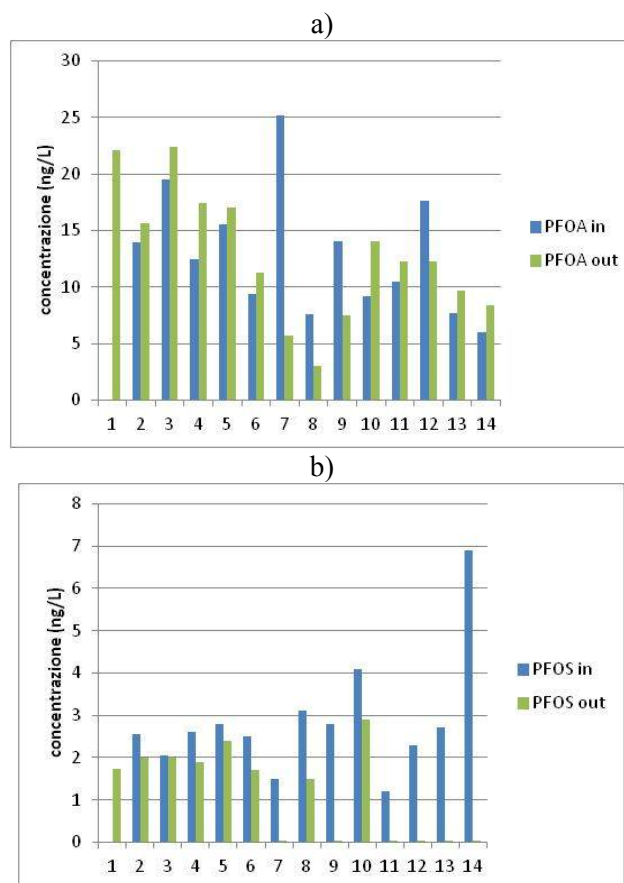


Figura 5.2. Concentrazioni misurate di PFOA (a) e PFOS (b) in ingresso ed uscita dall'impianto di potabilizzazione di Ferrara Pontelagoscuro.

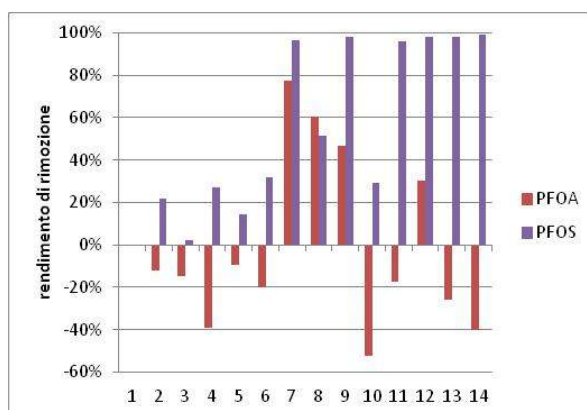


Figura 5.3. Rimozioni percentuali di PFOA e PFOS nell'impianto di potabilizzazione di Ferrara Pontelagoscuro.

5.2 Organizzazione del convegno finale

E' stato infine organizzato il Convegno Finale, dal titolo *I composti perfluoroalchilici (PFAS) nelle acque italiane: distribuzione e rischi*, che si è tenuto a Milano, presso l'Area della Ricerca del CNR di Milano, il 22 Ottobre 2013.

Al convegno hanno partecipato 156 esperti provenienti da Università, Enti di Ricerca, Enti pubblici e territoriali, imprese private. L'elenco dei partecipanti è riportato in Allegato1.

Nel dettaglio hanno partecipato 32 persone provenienti da Istituti di Ricerca pubblici e privati (CNR, Istituto Superiore di Sanità e Istituto Mario Negri), 26 ricercatori e professori universitari, 32 da Agenzie per l'Ambiente provinciali o regionali (Bolzano, Lombardia, Veneto, Emilia Romagna, Liguria); 6 da ASL (Vicenza e provincia, Milano, Monza, Lodi), 4 da Regioni (Veneto e Emilia Romagna), 20 da società di gestione delle acque potabili e del ciclo integrato delle acque, 13 da imprese private, 5 da industrie di fluoroderivati (Solvay e Miteni), 5 da ISPRA, 2 da Fondazioni (Cariplo e AMGA), 1 da associazioni (Medici per l'ambiente), più partecipanti e relatori dall'Commissione Europea-JRC, dal Ministero dell'Ambiente, dal Network europeo NORMAN e studenti universitari.

Il Convegno ha raggiunto i suoi obiettivi di mettere a confronto in modo costruttivo rappresentanti della ricerca, delle istituzioni, degli enti locali e dell'industria e imprese private e delle associazioni territoriali. Infatti nel convegno, oltre alla presentazione dei risultati delle attività della Convenzione, sono intervenuti rappresentanti di istituzioni ed enti nazionali ed internazionali, che hanno portato esperienze specifiche sul tema oggetto del convegno, per un totale di 17 relatori. Abbiamo inoltre ospitato brevi interventi riassuntivi dei principali risultati di progetti su argomenti attinenti come PREVIENI e PERFOOD, che sono serviti a introdurre una discussione e condivisione finale delle necessità e prospettive future di ricerca nel campo. Tra queste la più sentita, anche dalla Regione Veneto, è l'indagine sul ruolo dell'uso irriguo di acque inquinate nella circolazione dei PFAS e nell'accumulo di questi in alimenti zootecnici e agricoli.

La partecipazione è stata molto attenta ed interessata e molte sono state le richieste di accedere alle presentazioni del convegno. Per questo motivo le presentazioni di questa giornata, con l'assenso dei relatori, sono messe a disposizione sul sito dell'IRSA www.irsa.cnr.it

Riportiamo di seguito il programma della giornata:

I composti perfluoroalchilici (PFAS) nelle acque italiane: distribuzione e rischi

22 Ottobre 2013

Area della Ricerca CNR - Via Bassini 15, Milano

Aula Convegni, h 9,30

PROGRAMMA

9.30 Registrazione e welcome coffee

9.50 Introduzione al convegno. **Maurizio Pettine**, *Direttore IRSA-CNR*

Sessione I: Il quadro normativo di riferimento

10.00-10.15 Presentazione del Progetto di Ricerca per la valutazione del Rischio Ambientale e Sanitario associato alla contaminazione da sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) nei principali bacini fluviali italiani. **Carlo Zaghi, Giuliana Serrini**, *Direzione Generale per le Valutazioni Ambientali, MATTM, Roma*

10.15-10.30 Il quadro normativo per il controllo delle sostanze prioritarie ed emergenti nelle acque. **Mario Carere, Fiorella Aste**, *Istituto Superiore di Sanità, Direzione generale per la tutela del territorio e delle risorse idriche, MATTM, Roma*.

10.30-10.50 Sostanze prioritarie, pericolose ed emergenti: assicurazione di qualità dei dati di monitoraggio. **Stefania Balzamo, Paolo de Zorzi**, *ISPRA, Roma*

Sessione II: Distribuzione, sorgenti e rischi da PFAS nelle acque italiane

10.50-11.30 Stato dell'arte delle conoscenze sui PFAS. **Robert Loos**, *JRC, Commissione Europea, Ispra*

11.30-11.45 Distribuzione dei PFAS nelle acque italiane: i risultati del progetto. **Stefano Polesello**, *IRSA-CNR, Brugherio*

11.45-12.00 La contaminazione da PFAS nel bacino del fiume Po. **Sara Valsecchi**, *IRSA-CNR, Brugherio*

12.00-12.20 Il caso studio del Bacino del Brenta. **Francesca Russo**, *Regione Veneto*

12.20-12.40 Elementi di gestione dei rischi correlati a composti perfluorurati in acque destinate al consumo umano in Italia. **Laura Achene, Luca Lucentini, Valentina Fuscoletti**, *Istituto Superiore di Sanità, Roma*

12.40-13.00 Tossicità e valori guida delle sostanze perfluoroalchiliche: stato dell'arte. **Riccardo Crebelli**, *Istituto Superiore di Sanità, Roma*

13.00-14.30 pranzo a buffet

14.30-14.45 Processi di trattamento applicabili per la rimozione di PFOS e PFOA. **Francesca Malpei, Manuela Antonelli**, *Dipartimento di Ingegneria Civile e Ambientale, Politecnico di Milano*

14.45-14.50 Analisi di PFC in LC/MS/MS: proposta metodologica. **Giovanni L. Giusto**, *Laboratori Giusto, Lg-Inca*

Sessione III: Effetti e bioaccumulo negli organismi acquatici

14.50-15.20 PFAS in ecosistemi marini: bioaccumulo e casi di studio. **Simonetta Corsolini**, *Università di Siena*

15.20-15.35 Il rischio ecologico dei PFAS: esperienze in laboratorio mediante test multigenerazionali. **Laura Marziali**, *IRSA-CNR, Brugherio*

15.35-15.50 L'ecotossicologia evolutiva come approccio complementare per la stima del rischio: il caso dei PFAS. **Fabrizio Stefani**, *IRSA-CNR, Brugherio*

15.50-16.05 Il rischio ecologico dei PFAS: il caso studio del fiume Bormida. **Marianna Rusconi**, *IRSA-CNR, Brugherio*

Sessione IV: Altre esperienze sul territorio italiano e prospettive di ricerca

16.05-16.10 PFAS nell'area di Ferrara: livelli di accumulo nell'uomo ed in popolazioni di anguille **Cristiana Guerranti, Guido Perra**, *Università degli Studi di Siena*, **Luisa Giari**, *Università degli Studi di Ferrara*

16.10-16.15 I principali risultati del progetto europeo PERFOOD: esposizione a PFAS dei consumatori italiani, **Gianfranco Brambilla**, *Istituto Superiore di Sanità, Roma*

16.15-16.45 Tavola Rotonda con esperti del MATTM, IRSA-CNR, ISS e ISPRA. Presiede: **Romano Pagnotta**, *IRSA-CNR, Roma*

Bibliografia

- Aebi H., 1984. Catalase in vitro. *Methods Enzymol.*, 105: 121-126.
- Ahrens L., 2011. Polyfluoroalkyl compounds in the aquatic environment: a review of their occurrence and fate. *J. Environ. Monit.*, 13, 20-31.
- Ajmone-Marsan P., Valentini A., Cassandro M., Vecchiotti-Antaldi G., Bertoni G., Kuiper M., 1997. AFLP markers for DNA fingerprinting in cattle. *Animal genetics*, 28:418-426.
- Alves S.R.C., Severino P.C., Ibotson D.P., da Silva A.Z., Lopes F.R.A.S., Sáenz L.A. and Bainy A.C.D., 2002. Effects of furadan in the brown mussel *Perna perna* and in mangrove oyster *Crassostrea rhizophorae*. *Mar. Environ. Res.*, 5: 241-245
- Anderson M.J., 2002. CAP: a Fortran computer program for canonical analyses of principal coordinates. Department of statistics, University of Auckland. 12 pp.
- Anderson M.J. and Willis T.J., 2003. Canonical analysis of principal coordinates: a useful method of constrained ordination for ecology. *Ecology*, 84: 511–525.
- Ankley G.T., Kuehl D.W., Kahl M.D., Jensen K.M., Linnam A., Leino R.L. and Villeneuve D.A., 2005. Reproductive and developmental toxicity and bioconcentration of perfluorooctanesulfonate in a partial life-cycle test with the fathead minnow (*Pimephales promelas*). *Environ. Toxicol. Chem.*, 24: 2316–2324.
- Armitage P.D., Moss D., Wright J.F. and Furse M.T., 1983. The performance of a new biological water quality scores system based on macroinvertebrates over a wide range of unpolluted running-water sites. *Wat. Res.*, 17: 333-347.
- Aziende Riunite Collettore Acque, 2011, <http://www.consorzioarica.it/aricasite/index.php?page=Home>
- Belfiore C., 1983. Efemeroteri (Ephemeroptera). Guide per il riconoscimento delle specie animali delle acque interne italiane. Coordinatore : Sandro Ruffo. Consiglio Nazionale delle Ricerche (Ed), 112 pp.
- Benoit D.A., Sibley, P.K., Juenemann J.L., Ankley J.T., 1997. *Chironomus tentans* Life-Cycle Test: design and evaluation for use in assessing toxicity of contaminated sediments. *Environ. Toxicol. and Chem.*, 16: 1165–1176.
- Bickham JW, 2011. The four cornerstones of evolutionary toxicology. *Ecotoxicology* 20, 497–502.

- Binelli A., Ricciardi F., Riva C. and Provini A., 2005. Screening of POP pollution by AChE and EROD activities in zebra mussels from the Italian Great Lakes. *Chemosphere*, 61: 1074-1082.
- Blaise C., Gagnè F., Pellerin J. and Hansen P.D., 1999. Determination of vitellogenin-like properties in *Mya arenaria* hemolymph (Saguenay Fjord, Canada): a potential biomarker for endocrine disruption. *Environ. Toxicol.*, 14: 455-465 Böhmer J., Rawer-Jost C., Zenker A., Meier C., Feld C.K., Biss R., Hering D., 2004. Assessing streams in Germany with benthic invertebrates: Development of a multimetric invertebrate based assessment system. *Limnologica* 34(4):416-432.
- BMG - Bundesministeriums für Gesundheit beim Umweltbundesamt, 2006. Vorläufige Bewertung von Perfluorierten Tensiden (PFT) im Trinkwasser am Beispiel ihrer Leitsubstanzen Perfluorooctansäure (PFOA) und Perfluorooctansulfonsäure (PFOS), 21.06.06
- Bourret V, Couture P, Campbell PGC, Bernatchez L, 2008. Evolutionary ecotoxicology of wild yellow perch (*Perca flavescens*) populations chronically exposed to a polymetallic gradient. *Aquat. Toxicol.* 86, 76–90.
- Bradford M.M., 1976. A rapid and sensitive method for the quantification of microgram quantities of protein utilizing the principle of the protein-dye binding. *Anal. Biochem.*, 72: 248-254.
- Buffagni A., Alber R., Bielli E., Desio F., Fiorenza A., Franceschini S., Genoni P., Lösch B., Erba S., 2008. MacOper: valori di riferimento per la classificazione – Notal: Italia settentrionale. IRSA-CNR Notiziario dei Metodi Analitici, Numero speciale 2008:47-69.
- Buffagni A., Erba S., 2004. A simple procedure to harmonize class boundaries of European assessment systems. Discussion paper for the intercalibration process – WFD CIS WG 2.A ECOSAT, 6 February 2004, 21pp.
- Buffagni A., Erba S., 2007. Intercalibrazione e classificazione di qualità ecologica dei fiumi per la 2000/60/EC (WFD): l'indice STAR_ICMi. IRSA-CNR Notiziario dei Metodi Analitici, Marzo 2007(1):94-100.
- Buffagni A., Erba S., Birk S., Cazzola M., Feld C., Ofenböck T., Murray-Bligh J., Furse M. T., Clarke R., Hering D., Soszka H. & W. van de Bund, 2005. 'Towards European Inter-calibration for the Water Framework Directive: Procedures and examples for different river types from the E.C. project STAR'. 11th STAR deliverable. STAR Contract No: EVK1-CT 2001-00089. Rome (Italy), Quad. Ist. Ric. Acque 123, Rome (Italy), IRSA, 468 pp.
- Buffagni A., Erba S., Cazzola M., Kemp J.L., 2004. The AQEM multimetric system for southern Italian Apennines: assessing the impact of water quality and habitat degradation on pool macroinvertebrates in Mediterranean rivers. *Hydrobiologia* 516(1):313-329.

- Cajaraville M.P., Olabarrieta I. and Marigomez I., 1996. In vitro activities in mussel haemocytocytes as biomarkers of environmental quality: a case study in the Abra estuary (Biscay bay). *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 35: 253-260.
- Cajaraville M.P., Bebianno M.J., Blasco J., Porte C., Sarasquete C. and Viarengo A., 2000. The use of biomarkers to assess the impact of pollution in coastal environment of the Iberian Peninsula: a practical approach. *Sci. Total Environ.*, 247: 295-311.
- Campaioli S., Ghetti P.F., Minelli A. e Ruffo S., 1994. Manuale per il riconoscimento dei macroinvertebrati delle acque dolci italiane. Provincia autonoma di Trento, APR&B, Trento, pp 357.
- Canesi L., Ciacci C., Lorusso L.C., Betti M., Gallo G., Pojana G. and Marcomini A., 2007. Effects of Triclosan on *Mytilus galloprovincialis* hemocyte function and digestive gland enzyme activities: possible modes of action on non target organisms. *Comp. Biochem. Physiol.*, C 145: 464-472
- Coles J.A., Farley S.R. and Pipe P.K., 1994. Effects of fluoranthene on the immunocompetence of the common marine mussel, *Mytilus edulis*. *Aquat. Toxicol.*, 30: 367-379.
- Coles J.A., Farley S.R. and Pipe R.K., 1995. Alteration of the immune response of the common marine mussel *Mytilus edulis* resulting from exposure to cadmium. *Dis. Aquat. Org.*, 22: 59-65.
- Consiglio C., 1980. Plecotteri (Plecoptera). Guide per il riconoscimento delle specie animali delle acque interne Italiane. Consiglio Nazionale delle Ricerche (Ed.), pp.102.
- Cornuet JM, Pudlo P, Veyssier J, Dehne-Garcia A, Gautier M, Leblois R, Marin JM & Estoup A 2013. DIYABC v2.0: a software to make Approximate Bayesian Computation inferences about population history using Single Nucleotide Polymorphism, DNA sequence and microsatellite data. *Bioinformatics* (in stampa)
- D.M. 260/2010. Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare. - "Regolamento recante i criteri tecnici per la classificazione dello stato dei corpi idrici superficiali, per la modifica delle norme tecniche del decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152, recante norme in materia ambientale, predisposto ai sensi dell'articolo 75, comma 3, del medesimo decreto legislativo", *Gazzetta Ufficiale* n. 30, suppl. ord. n. 31L del 7 febbraio 2011.
- de Arruda MP, Goncalves EC, Schneider MPC, da Costa da Silva AL, Morielle-Verute E, 2010 An alternative genotyping method using dyelabelled universal primer to reduce unspecific amplifications. *Molecular Biology Reports*, 37, 2031-2036.
- Decreto Ministeriale 260/2010 - Decreto Ministeriale dell'8 novembre 2010 , n.260. Regolamento recante i criteri tecnici per la classificazione dello stato dei corpi idrici superficiali, per la modifica delle

norme tecniche del decreto legislativo 3 aprile 2006, n.152, recante norme in materia ambientale, predisposto ai sensi dell'articolo 75, comma 3, del medesimo decreto legislativo.

Direttiva 2006/122/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio del 12 dicembre 2006. Gazzetta Ufficiale dell'Unione europea L 372 del 27 dicembre 2006.

DWC, 2006. Provisional evaluation of PFT in drinking water with the guide substances perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) as examples. <http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-presse-e/hintergrund/pft-in-drinking-water.pdf>

DWI, 2007. Guidance on the water supply (water quality) regulations 2000/01 specific to PFOS (perfluorooctane sulphonate) and PFOA (perfluorooctanoic acid) concentrations in drinking water

EC, 2000. - Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy. Official Journal of the European Communities L 327, 22.12.2000, pp. 1-72.

EFSA ,2008. Scientific opinion of the panel on contaminants in the food chain on perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA) and their salts. http://www.efsa.europa.eu/EFSA/Scientific_Opinion/contam_ej_653_PFOS_PFOA_en.pdf?ssbinary=true

Ellman G.L., Lourtney D.K., Andres V. and Gmelin G., 1961. A new and rapid colorimetric determination of acetylcholinesterase activity. *Biochem. Pharmacol.*, 7: 88–95.

Eschauzier C., Beerendonk E., Scholte-Veenendaal P., De Voogt P., 2012. Impact of Treatment Processes on the Removal of Perfluoroalkyl Acids from the Drinking Water Production Chain. *Environ. Sci. Technol.*, 46, 1708–1715.

Excoffier L., Smouse P., Quattro J., 1992. Analysis of molecular variance inferred from metric distance among DNA haplotypes: application to human mitochondrial DNA restriction data. *Genetics*, 131:479-491.

European Commission, 2011. Proposal for a Directive of the European parliament and of the council amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy, COM(2011) 876, Brussels, 31.01.2012

Fisher W.S., Oliver L.M. and Edwards P.E., 1996. Hemotologic and serologic variability of eastern oysters from Apalachicola bay, Florida. *J. Shellfish. Res.*, 15: 554-564

Fisher W.S., 1986. Structure and function of oyster hemocytes. In: *Immunity in Invertebrates, Cells, Molecules and Defense Reactions*, Brehelin M. (ed.), Springer, Berlin, pp. 25–35.

- Flouriot G., Packdel F., Ducouret B. and Valotaire Y., 1995. Influence of xenobiotics on rainbow trout liver estrogen receptor and vitellogenin gene expression. *J. Mol. Endocrinol.*, 15: 143-151.
- Foll M, Gaggiotti OE, 2008. A genome scan method to identify selected loci appropriate for both dominant and codominant markers: A Bayesian perspective. *Genetics*, 180, 977-993.
- Frouin H., Pellerin J., Frumier M., Pelletier E., Richard P., Pichaud N., Rouleau C. and Garnerot F., 2007. Physiological effects of polycyclic aromatic hydrocarbons on soft-shell clam *Mya arenaria*. *Aquatic Toxicol.*, 82: 120-134.
- Fulton M. and Key P.B., 2000. Acetylcholinesterase inhibition in estuarine fish and invertebrates as an indicator of organophosphorus insecticide exposure and effects. *Environ. Toxicol. Chem.*, 20:37-45.
- Galloway T.S., Millward N., Browne M.A. and Depledge M.H., 2002. Rapid assessment of organophosphorous/carbamate exposure in the bivalve mollusc *Mytilus edulis* using combined esterase activities as biomarkers. *Aquat. Toxicol.*, 61:169-180.
- Guilhermino L., Barros P., Silva M. and Soares A.M., 1998. Should the use of inhibition of cholinesterases as a specific biomarker for organophosphate and carbamate pesticides be questioned. *Biomarker*, 3: 157-163.
- Guo S, Thompson, EA, 1992. Performing the exact test of Hardy–Weinberg proportion for multiple alleles. *Biometrics*, 48, 361–372.
- Habig W. H., Pabst M. J. and Jakoby W. B., 1974. Glutathione S-transferases: The first enzymatic step in mercapturic acid formation. *J. Biol. Chem.*, 249: 7130–7139.
- Halliwell B. and Gutteridge J.M., 1985. The importance of free radicals and catalytic metal ions in human diseases. *Mol Aspects Med.*, 8: 89-193.
- Hera, 2011. Gli interferenti endocrini nelle acque, Atti del Convegno, Ferrara 24 Settembre 2010, Hera S.p.A., Ferrara, Settembre 2011, p.76.
- Hering D., Moog O., Sandin L., Verdonschot P.F.M., 2004. Overview and application of the AQEM assessment system. *Hydrobiologia* 516: 1-20.
- Houde M., De Silva A.O., Muir D.C.G., Letcher R.J., 2011. Monitoring of Perfluorinated Compounds in Aquatic Biota: An Updated Review PFCs in Aquatic Biota. *Environ. Sci. Technol.*, 45, 7962–7973
- Hu W., King L.E., Jones P.D. and Giesy J.P., 2000. Measurement of effects of perfluorinated compounds on cell membrane fluidity by flow cytometry. Presented at SETAC North America, 21th annual meeting, Nashville, Tennessee, 12_/16 November.

- Hu W.Y., Jones P.D., De Coen W., King L., Fraker P., Newsted J. and Giesy, J.P., 2003. Alterations in cell membrane properties caused by perfluorinated compounds. *Comp. Biochem. Physiol.*, C 135: 77–88.
- Hu W.Y., Jones P.D., Upham B.L., Trosko J.E., Lau C. and Giesy J.P., 2002. Inhibition of gap-junction intercellular communication by perfluorinated compounds in rat liver and dolphin kidney epithelial cell lines in vitro and Sprague-Dawley rats in vivo. *Toxicol. Sci.*, 68: 429–436.
- Karaman G.S., 1993. Crustacea: Amphipoda di acqua dolce. Calderini Bologna (Ed.)
- Kissa E., 2001. Fluorinated Surfactants and Repellents. Second Edition, Surfactant Science Series, 97: 1–615.
- Kunacheva C., Senevirathna S.T.M.L.D., Tanaka S., Fujii S., Hong Lien N.P., Nozoe M., Shivakoti R., 2011. The emergence of persistent organic pollutants in the environment: the occurrence and treatment of perfluorinated compounds. http://repository.kulib.kyoto-u.ac.jp/dspace/bitstream/2433/143609/1/SANSAI5_37.pdf
- Liu C., Yongbing D. and Bingsheng Z., 2007a. Evaluation of estrogenic activities and mechanism of action of perfluorinated chemicals determined by vitellogenin induction in primary cultured tilapia hepatocytes. *Aquatic Toxicol.*, 85: 267-277.
- Liu C.S., Yu K., Shi X.J., Wang J.X., Lam P.K.S., Wu R.S.S. and Zhou B.S., 2007b. Induction of oxidative stress and apoptosis by PFOS and PFOA in primary cultured hepatocytes of freshwater tilapia (*Oreochromis niloticus*). *Aquatic Toxicol.*, 82: 135-143.
- Loos R., Wollgast, J., Huber, T. and Hanke, G., 2007. Polar herbicides, pharmaceutical products, perfluorooctanesulfonate (PFOS), perfluorooctanoate (PFOA), and nonylphenol and its carboxylates and ethoxylates in surface and tap Waters around Lake Maggiore in Northern Italy. *Anal. Bional. Chem.*, 387: 1469-1478.
- Loos R., Gawlik B.M., Locoro G., Rimaviciute E., Contini S. and Bidoglio B., 2008. EU Wide Monitoring Survey of Polar Persistent Pollutants in European River Waters, Report JRC EUR 23568 EN, European Commission 2008.
- Loos, R., Locoro, G., Huber, T., Wollgast, J., Chrostoph, E.H., De Jager, A., Gawlik, B.M., Hanke, G., Umlauf, G. e Zaldivar, J-M, 2008. Analysis of perfluorooctanoate (PFOA) and other perfluorinated compounds (PFCs) in river Po Watershed in N-Italy. *Chemosphere*, 71, 306-313.
- MacDonald MM, Warne AL, Stock NL, Mabury SA, Solomon KR, Sibley PK, 2004. Toxicity of perfluorooctane sulfonic acid and perfluorooctanoic acid to *Chironomus tentans*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23, 2116-2123.

- Maras, M., Vanparys C., Muylle F., Robbens J., Berger U., Barber J.L., Blust R. and Coen W.D., 2006. Estrogen-like properties of fluorotelomer alcohols as revealed by MCF-7 breast cancer cell proliferation. *Environ. Health Perspect.*, 114: 100–105.
- Matozzo V., Ballarin L., Pampanin D.M. and Marin M.G., 2001. Effects of copper and cadmium exposure on functional responses of haemocytes in the clam *Tapes philippinarum*. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 41: 163–170.
- Matozzo V., Costa Devoti A. and Marin M.G., 2012. Immunotoxic effects of Triclosan in the clam *Ruditapes philippinarum*. *Ecotoxicology*, 21: 66–74.
- Matozzo V. and Marin M.G., 2005a. Can 4-nonylphenol induce vitellogenin-like protein in the clam *Tapes philippinarum*? *Environ. Res.*, 97: 43–49.
- Matozzo V. and Marin M.G., 2005b. 4-Nonylphenol induces immunomodulation and apoptotic events in the clam *Tapes philippinarum*. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 285: 97–106.
- Matozzo V., Tomei A. and Marin M.G., 2006. Effects of 4-nonylphenol (xenoestrogen) and chlorpyrifos (organophosphorus pesticide) on acetylcholinesterase activity in the clam *Tapes philippinarum*. *Fresenius Environ. Bull.*, 15(8a): 710–714.
- McCord J.M. & Fridovich I., 1969. Superoxide dismutase: an enzymatic function for erythrocyte hemoglobin. *J. Biol. Chem.*, 244: 6049–6055.
- McLachlan M., Holmstrom K.E., Reth M. and Berger U., 2007. Riverine discharge of perfluorinated carboxylates from the European Continent. *Environ. Sci. Technol.*, 41: 7260–7265.
- Mei-Hui L., 2007. Effects of non-ionic surfactants on survival, oxidative stress, and cholinesterase activity of planarian. *Chemosphere*, 70: 1796–1803.
- Moretti G. P., 1983. Tricotteri (Trichoptera). Guide per il riconoscimento delle specie animali delle acque interne italiane. Coordinatore: Sandro Ruffo. Consiglio Nazionale delle Ricerche (Ed), 155 pp
- Nania V., Pellegrini G. E., Fabrizi L., Sesta G., De Sanctis P., Lucchetti D., Di Pasquale M., Coni E., 2009. Monitoring of perfluorinated compounds in edible fish from the Mediterranean Sea. *Food Chemistry*, 115, 951–957
- Niyogi S., Biswas S., Sarker S. and Datta A.G., 2001. Antioxidant enzymes in brackishwater oyster, *Saccostrea cucullata* as potential biomarkers of polyaromatic hydrocarbon pollution in Hooghly Estuary (India): seasonality and its consequences. *Sci. Total Environ.*, 281: 237–246.

- Nobels I, Dardenne F, De Coen W, Blust R, 2010. Application of a multiple endpoint bacterial reporter assay to evaluate toxicological relevant endpoints of perfluorinated compounds with different functional groups and varying chain length. *Toxicology in Vitro*, 24, 1768–1774.
- Nowak C, Hankeln T, Schmidt ER, Schwenk K, 2006. Development and localization of microsatellite markers for the sibling species *Chironomus riparius* and *Chironomus piger* (Diptera: Chironomidae). *Molecular Ecology Notes* 6, 915–917.
- Nowak C, Vogt C, Pfenninger M, Schwenk K, Oehlmann J, Streit B, Oetken M, 2009. Rapid genetic erosion in pollutant-exposed experimental chironomid populations. *Environmental Pollution*, 157 : 881-886.
- OECD 2004a. Chironomid toxicity test using spiked water; Guideline for Testing of Chemicals No. 219; Organisation for Economic Cooperation and Development: Paris, 2004.
- OECD 2004b. Chironomid toxicity test using spiked sediment; Guideline for Testing of Chemicals No. 218; Organisation for Economic Cooperation and Development: Paris, 2004.
- OECD 2010. Sediment-Water Chironomid Life-Cycle Toxicity Test using spiked water or spiked sediment; Guideline for the Testing of Chemicals No. 233; Organisation for Economic Cooperation and Development.
- Ofenböck, T., Moog O., Gerritsen J. and Barbour M, 2004. A stressor specific multimetric approach for monitoring running waters in Austria using benthic macro-invertebrates. *Hydrobiologia* 516(1):251-268.
- Oliver L.M. and Fisher W.S., 1999. Appraisal of prospective bivalve immunomarkers. *Biomarkers*, 4: 510-530.
- Pipe R.K. and Coles J.A., 1995. Environmental contaminants influencing immune function in marine bivalve molluscs. *Fish Shellfish Immunol.*, 5: 581-595.
- Pipe R.K., Coles J.A., Carissan F.M.M. and Ramanathan K., 1999. Copper induced immunomodulation in the marine mussel *Mytilus edulis*. *Aquat. Toxicol.*, 46: 43-54.
- Pistocchi A. and Loos R., 2009. A Map of European Emissions and Concentrations of PFOS and PFOA, *Environ. Sci. Technol.*, 43: 9237-9244.
- Polesello S., Pagnotta R and Valsecchi S., 2011a. STATO AVANZAMENTO LAVORI 1, Convenzione tra Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare e Istituto di Ricerca sulle Acque – CNR per la Realizzazione di uno studio di valutazione del Rischio Ambientale e Sanitario associato alla contaminazione da sostanze perfluoro-alchiliche (PFAS) nel Bacino del Po e nei principali bacini fluviali italiani, Roma 2011, 44 pp

- Polesello S., Pagnotta R. and Valsecchi S., 2011b. STATO AVANZAMENTO LAVORI 2, Convenzione tra Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare e Istituto di Ricerca sulle Acque – CNR per la Realizzazione di uno studio di valutazione del Rischio Ambientale e Sanitario associato alla contaminazione da sostanze perfluoro-alchiliche (PFAS) nel Bacino del Po e nei principali bacini fluviali italiani, Roma 2011b, 43 pp
- Polesello S., Pagnotta R. and Valsecchi S., 2011c. STATO AVANZAMENTO LAVORI 3, Convenzione tra Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare e Istituto di Ricerca sulle Acque – CNR per la Realizzazione di uno studio di valutazione del Rischio Ambientale e Sanitario associato alla contaminazione da sostanze perfluoro-alchiliche (PFAS) nel Bacino del Po e nei principali bacini fluviali italiani, Roma 2011c, 29 pp
- Polesello S., Pagnotta R., Rusconi M., Valsecchi S., 2012. Realizzazione di uno studio di valutazione del Rischio Ambientale e Sanitario associato alla contaminazione da sostanze perfluoro-alchiliche (PFAS) nel Bacino del Po e nei principali bacini fluviali italiani. Relazione finale del 1° anno. Istituto di Ricerca Sulle Acque del Consiglio Nazionale delle Ricerche (IRSA-CNR). Convenzione con il Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare. 99 pp.
- Prevedouros, K., Cousins, I. T., Buck, R. C., and Korzeniowski, S. H., 2006. Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates. *Environ. Sci. Technol.* 40, 32–44.
- Quinn B., Gagné F., Blaise C., Costello M.J., Wilson J.G. and Mothersill C., 2006. Evaluation of the lethal and sub-lethal toxicity and potential endocrine disrupting effect of nonylphenol on the zebra mussel (*Dreissena polymorpha*). *Comp. Biochem. Physiol., C* 142:118-127.
- Raymond M and Rousset F, 1995 An exact test for population differentiation. *Evolution* 49:1280-1283.
- REACH 2006, Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH), establishing a European Chemicals Agency, amending Directive 1999/45/EC and repealing Council Regulation (EEC) No 793/93 and Commission Regulation (EC) No 1488/94 as well as Council Directive 76/769/EEC and Commission Directives 91/155/EEC, 93/67/EEC, 93/105/EC and 2000/21/EC, Official Journal of the European Union L 396/1, 30.12.2006
- Sansoni G., 1988. Atlante per il riconoscimento dei macroinvertebrati dei corsi d'acqua italiani. Provincia autonoma di Trento, Trento, 191 pp.*
- Santovito G., Piccinni E., Cassini A., Irato P. and Albergoni V., 2005. Antioxidant responses of the Mediterranean mussel, *Mytilus galloprovincialis*, to environmental variability of dissolved oxygen. *Comp. Biochem. Physiol., C* 140: 321-329.

- Schuelke M, 2000 An economic method for the fluorescent labelling of PCR fragments. *Nature Biotechnology*, 18, 233–234.
- Sheehan D. and Power, A., 1999. Effects of seasonality on xenobiotic and antioxidant defence mechanisms of bivalve mollusc. *Comp. Biochem. Physiol.*, C 123, 193–199.
- Takagi S., Adachi F., Miyano K., Koizumi Y., Tanaka H., Watanabe I., Tanabe S., Kannan K. (2011). Fate of perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoate in drinking water treatment processes. *Water Research*, 45, 3925-3932.
- US EPA (U.S. Environmental Protection Agency), 2000. Methods for measuring the toxicity and bioaccumulation of sediment-associated contaminants with freshwater invertebrates, 2nd ed. EPA/600/R- 99/064. Office of Research and Development, Washington, DC.
- Valsecchi S. and Polesello S., 2008. Perfluoroalkyl acids (PFAAs) in natural and drinking waters of the north of Italy, Deuxième Conférence sur les Techniques Analytiques Nucléaires et Conventionnelles et leurs Applications – Sources de Pollution et Impact sur l’Environnement - TANCA 2008, Meknès, Marocco, 27-29 November 2008, p.74.
- Valsecchi, S. and Polesello, S., 2009. The search of sources of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in Northern Italian waters, 19th Annual Meeting of SETAC Europe “Protecting ecosystem health: facing the challenge of a globally changing environment”, Göteborg, Sweden, 31 May - 4 June 2009.
- Valsecchi S., Mazzoni M., Polesello S., 2013,. 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, *Notiziario dei Metodi Analitici per le Acque*, Istituto di Ricerca sulle Acque, C.N.R., Roma, in stampa.
- van Oosterhout C, Hutchinson WF, Wills DPM, Shipley P, 2004 MICRO-CHECKER: software for identifying and correcting genotyping errors in microsatellite data. *Molecular Ecology Resources* 4, 535-538.
- van Straalen, N.M., Timmermans, M., 2002. Genetic variation in toxicant-stressed populations: An evaluation of the “genetic erosion” hypothesis. *Human and Ecological Risk Assessment* 8: 983–1002.
- Viarengo A., Canesi L., Pertica M. and Livingstone D.R, 1991. Seasonal variations in the antioxidant defence systems and lipid peroxidation of the digestive gland of mussels. *Comp. Biochem. Physiol.*, C 100:187–190.

- Visinoni L., 2010. Origine di Composti Perfluorurati nel Bacino del Fiume Po, Tesi di Laurea, Università degli Studi di Milano, Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali, Corso di Laurea in Analisi e Gestione degli Ambienti Naturali.
- Vitellaro-Zuccarello L., De Biasi S., Bernardi P. and Oggioni A., 1991. Distribution of serotonin-, gamma-aminobutyric acid- and substance P-like immunoreactivity in the central and peripheral nervous system of *Mytilus galloprovincialis*. *Tissue and Cell*, 23: 261-270.
- Vogt C., Belz D., Galluba S., Nowak C., Oetken M., Ehlmann J., 2007a. Effects of cadmium and tributyltin on development and reproduction of the non-biting midge *Chironomus riparius* (Diptera)—baseline experiments for future multi-generation studies. *Journal of Environmental Science and Health*, 42: 1-9.
- Vogt C., Novak C., Barateiro Diogo J., Oetken M., Schwenk K., Oehlmann J., 2007b. Multi-generation studies with *Chironomus riparius*. Effects of low tributyltin concentrations on life history parameters and genetic diversity. *Chemosphere* 67: 2192–2200.
- Wei Y.H., Dai J.Y., Liu M., Wang J.S., Xu M.Q., Zha J.M. and Wang Z.J., 2007. Estrogen-like properties of perfluorooctanoic acid as revealed by expressing hepatic estrogen-responsive genes in rare minnows (*Gobiocypris rarus*). *Environ. Toxicol. Chem.*, 26: 2440–2447.

Allegato1: Elenco dei partecipanti al Convegno del 22 ottobre 2013

Cognome	Nome	Istituzione	iscritto	presente	
Osti	Gabriella	APPA Bolzano	sì	sì	ARPA
Bachmann	Christian	APPA Bolzano, Laboratorio Cromatografia	sì	sì	ARPA
Ferri	Donatella	ARPA Emilia-Romagna Direzione Tecnica	sì	sì	ARPA
Santini	Patricia	ARPA Emilia-Romagna Struttura Oceanografica Daphne	sì	sì	ARPA
Messori	Roberto	Arpa Emilia-Romagna Sezione di Reggio Emilia	sì	sì	ARPA
Moncalvo	Barbara	ARPA Liguria	sì	sì	ARPA
Parodi	Veronica	ARPA Liguria, OSSERVATORIO LIGURE PESCA E AMBIENTE	sì	no	ARPA
Vitelli	Matteo	ARPA Lombardia	sì	sì	ARPA
Verni	Raffaella	ARPA Lombardia	sì	sì	ARPA
Scaglia	Mauro	ARPA Lombardia	sì	sì	ARPA
Ruggiero	Concetta Grazia	ARPA Lombardia	sì	sì	ARPA
Rizzo	Daniela	ARPA Lombardia	sì	sì	ARPA
Mauri	Livio	ARPA Lombardia	sì	sì	ARPA
Marchesi	Valeria	ARPA Lombardia	sì	sì	ARPA
Genoni	Pietro	ARPA Lombardia	sì	sì	ARPA
Gatti	Anna Paola	ARPA Lombardia	sì	sì	ARPA
Dotti	Nicoletta	ARPA Lombardia	no	sì	ARPA

De Gregorio	Antonietta	ARPA Lombardia	no	si	ARPA
Cividati	Marika	ARPA Lombardia	no	si	ARPA
Busetto	Maddalena	ARPA Lombardia	no	si	ARPA
Boldizzoni	Michele	ARPA Lombardia	si	si	ARPA
Nerini	Flavia	ARPA Lombardia – U.O. Laboratorio di Milano, Sede Laboratoristica di Via Juvara	si	si	ARPA
Donzelli	Mauro	ARPA Lombardia – U.O. Laboratorio di Milano, Sede Laboratoristica di Via Juvara	si	si	ARPA
Frattini	Valeria	ARPA Lombardia, settore laboratori	si	si	ARPA
Della Mora	Silvia	ARPA Lombardia, U.O. Laboratorio di Milano, sede di Monza	si	si	ARPA
Rocca	Paolo	Arpa Veneto	si	si	ARPA
Mion	Filippo	ARPA Veneto	si	si	ARPA
Mazzola	Massimo	ARPA Veneto	si	si	ARPA
Falvo	Giovanni	ARPA Veneto	no	si	ARPA
Daprà	Francesca	ARPA Veneto	si	no	ARPA
Cappellin	Roberta	ARPA Veneto	no	si	ARPA
Restaino	Vincenzo	ARPA Veneto, Dip. Vicenza	si	si	ARPA
Pretto	Ugo	ARPA Veneto, Dip. Vicenza	si	si	ARPA

Mussato	Alfredo	Arpa Veneto, Lab. Treviso	si	si	ARPA
Beghini	Giovanni	ASL 22 Veneto	no	si	ASL
Rusca	Cesare	ASL Lodi	no	si	ASL
Pozzi	Barbara	ASL MI 2, Melegnano	si	si	ASL
Guadagnini	Silvia	ASL Milano - Lab. Prevenzione	si	no	ASL
Casalini	Enrico	ASL Monza Brianza	si	si	ASL
Foà	Dario	AULLS 6 Vicenza, Dip. Prevenzione	si	si	ASL
Coin	Paolo	ULSS 21 Legnago (VR)	si	no	ASL
Rebesan	Franco	ULSS 5 Ovestvicentino- Veneto	si	si	ASL
Cordiano	Vincenzo	Medici per l'Ambiente	no	si	associazione
Barbieri	Elena	AdbPo	si	no	autorità di bacino
Loos	Robert	JRC - European Commission	si	si	Commissione Europea
Simeone	Mariagabriella	ISPRA	no	si	ente governativo
Maggi	Chiara	ISPRA	si	si	ente governativo
Conti	Daniela	ISPRA	si	si	ente governativo
Balzamo	Stefania	ISPRA	si	si	ente governativo
Ausili	Antonella	ISPRA	si	si	ente governativo
Bacchella	Rita	Fondazione Cariplo	si	si	Fondazione



Guarracino	Luigi	MITENI	si	no	industria fluoro
Drusian	Davide	MITENI	si	si	industria fluoro
Zorzi	Daniela	Solvay Specialty Polymers	no	si	industria fluoro
Colombo	Ilaria	Solvay Specialty Polymers	no	si	industria fluoro
Casalino	Ferruccio	Solvay Specialty Polymers	no	si	industria fluoro
Albano	Margherita	Solvay Specialty Polymers	no	si	industria fluoro
Tateo	Fabio	CNR-IGG	si	si	Istituto di Ricerca
Rovida	Ermanna	CNR-IRGB	si	si	Istituto di Ricerca
Viviano	Gaetano	CNR-IRSA	si	si	Istituto di Ricerca
Viganò	Luigi	CNR-IRSA	si	si	Istituto di Ricerca
Valsecchi	Sara	CNR-IRSA	si	si	Istituto di Ricerca
Tartari	Gianni	CNR-IRSA	si	si	Istituto di Ricerca
Stefani	Fabrizio	CNR-IRSA	si	si	Istituto di Ricerca
Rusconi	Marianna	CNR-IRSA	si	si	Istituto di Ricerca
Rosignoli	Federica	CNR-IRSA	si	si	Istituto di Ricerca
Roscioli	Claudio	CNR-IRSA	si	si	Istituto di Ricerca
Riggio	Luisa	CNR-IRSA	si	si	Istituto di Ricerca
Poma	Giulia	CNR-IRSA	si	si	Istituto di Ricerca
Polesello	Stefano	CNR-IRSA	si	si	Istituto di Ricerca



Pisanello	Francesca	CNR-IRSA	si	si	Istituto di Ricerca
Pettine	Maurizio	CNR-IRSA	si	si	Istituto di Ricerca
Patrolecco	Luisa	CNR-IRSA	si	si	Istituto di Ricerca
Pagnotta	Romano	CNR-IRSA	si	si	Istituto di Ricerca
Novati	Stefano	CNR-IRSA	si	si	Istituto di Ricerca
Mazzoni	Michela	CNR-IRSA	si	si	Istituto di Ricerca
Marziali	Laura	CNR-IRSA	si	si	Istituto di Ricerca
Fumagalli	Alessio	CNR-IRSA	si	si	Istituto di Ricerca
Depaolis	Adolfo	CNR-IRSA	si	si	Istituto di Ricerca
Cavalli	Silvano	CNR-IRSA	si	si	Istituto di Ricerca
Casatta	Nadia	CNR-IRSA	no	si	Istituto di Ricerca
Ademollo	Nicoletta	CNR-IRSA	si	si	Istituto di Ricerca
Veschetti	Enrico	Istituto Superiore di Sanità	no	si	Istituto di Ricerca
Nigro di Gregorio	Federica	Istituto Superiore di Sanità	si	si	Istituto di Ricerca
Lucentini	Luca	Istituto Superiore di Sanità	si	no	Istituto di Ricerca
Crebelli	Riccardo	Istituto Superiore di Sanità	si	si	Istituto di Ricerca
Carere	Mario	Istituto Superiore di Sanità	si	si	Istituto di Ricerca
Brambilla	Gianfranco	Istituto Superiore di Sanità	si	si	Istituto di Ricerca

Achene	Laura	Istituto Superiore di Sanità	si	si	Istituto di Ricerca
Fuscoletti	Valentina	Istituto Superiore di Sanità/Fondazione AMGA	si	si	Istituto di Ricerca
Fabrega	Francesc	Mario Negri Institute	si	no	Istituto di Ricerca
Castiglioni	Sara	Mario Negri, Istituto di Ricerche Farmacologiche	si	si	Istituto di Ricerca
Zaghi	Carlo	Ministero dell'ambiente	si	si	ministero
Serrini	Giuliana	Ministero dell'ambiente	si	no	ministero
Ipolyi	Ildi	Norman Network	no	si	Network EU
Ciccotelli	Valentina	Laurea Specialistica in Chimica Clinica Forense e dello Sport	si	si	privato
Zighetti	Camilla	Laurea STAR	si	no	privato
Aiolfi	Saul		si	si	privato
Tornatore	Francesco	Regione Emilia-Romagna, Servizio tutela e risanamento risorsa acqua	si	no	regione
Fabbri	Simona	Regione Emilia-Romagna, Servizio tutela e risanamento risorsa acqua	si	si	regione
Mancin	Paolo	Regione Piemonte	si	no	regione
Russo	Francesca	Regione Veneto DIREZIONE PREVENZIONE	si	si	regione
Vazzoler	Martina	Regione Veneto, dip. Prevenzione	no	si	regione

Strazzabosco	Fabio	Regione Veneto, serv. S.I.I.	no	si	regione
Fant	Massimo	Acque del Chiampe S.p.a. - Servizio Idrico Integrato	si	si	società acque
Cracco	Maria Luisa	Acque del Chiampe S.p.a. - Servizio Idrico Integrato	si	si	società acque
Chiorboli	Andrea	Acque del Chiampe S.p.a. - Servizio Idrico Integrato	si	si	società acque
Zanella	Angela	Acque Veronesi	si	si	società acque
Morandini	Emanuele	Acque Veronesi	si	si	società acque
Magri	Simone	Acque veronesi	si	no	società acque
Dal Grande	Mario	Acque Veronesi	si	si	società acque
Carmignani	Massimo	Acque Veronesi	si	si	società acque
Bianchi	Elena	Acque Veronesi	si	si	società acque
Rizzi	Norina	Centro veneto servizi s.p.a.	no	si	società acque
Zanvettore	Mirco	Consorzio Arica	si	si	società acque
Fibbi	Donatella	GIDA spa	si	si	società acque
Pettazzoni	Angelo	Hera spa	si	si	società acque
Minelli	Laura	Hera spa	si	si	società acque
Raffo	Enrico	Iren Acqua Gas spa	si	si	società acque
Chiappa	Alberta	MM SpA- SII Milano	si	si	società acque
Russo	Fernando	MM SpA- SII Milano	si	no	società acque
Pagano	Chiara	MM SpA- SII Milano	si	si	società acque

Manenti	Angela	MM SpA- SII Milano	si	si	società acque
Santianni	Daniela	Publiacqua spa	si	si	società acque
Cremonesi	MarIo	Società Acque Lodigiane	no	si	società acque
Casinelli	Piero Augusto	Società Acque Potabili	si	no	società acque
Binetti	Rita	Società Acque Potabili	no	si	società acque
Galleli	Giuseppe	Agilent Technologies spa	si	si	società privata
Cali	Anna	Agilent Technologies spa	si	si	società privata
Russo	Nicola	CECA srl	no	si	società privata
Scantamburlo	Barbara	Chelab Silliker	si	si	società privata
Manni	Andrea	Chemical Research 2000 srl	si	si	società privata
Vallone	Umberto	Colaver	si	si	società privata
Biasiolo	Adriano	Copernico srl	no	si	società privata
Trezzi	Aldo	ENVIRON Italy srl	si	si	società privata
Colombo	Fabio	ENVIRON Italy srl	si	no	società privata
Bizzotto	Elisa	ENVIRON Italy srl	si	si	società privata
Giusto	Giovanni L.	Laboratori Giusto, Lg-Inca	si	si	società privata
Faoro	Silvia	Laboratori Giusto, Lg-Inca	no	si	società privata
Peruzzo	Massimo	Laboratorio Eurolab Srl	si	si	società privata
Dal Bello	Luca	MT-SEM	si	si	società privata



Torri	Michela	Università di Parma	si	si	studente
Giannetti	Daniele	Università di Parma	si	si	studente
Borlenghi	Massimiliano	Università di Parma	si	si	studente
Bertoli	Federico	Università di Parma	si	si	studente
Martino	Paola		no	si	studente
Romele	Laura	Politecnico di Milano – DICA – Sezione Ambientale	si	no	università
Malpei	Francesca	Politecnico di Milano – DICA – Sezione Ambientale	si	si	università
Canziani	Roberto	Politecnico di Milano – DICA – Sezione Ambientale	si	si	università
Antonelli	Manuela	Politecnico di Milano – DICA – Sezione Ambientale	si	si	università
Dell'Acqua	Matteo	Scuola Superiore Sant'Anna	no	si	università
Varosio	Elisa	Università degli Studi di Genova – Dipartimento di Chimica	si	si	università
Calcagnino	Francesca	Università degli Studi di Genova – Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale	si	si	università
Galassi	Silvana	Università degli Studi di Milano (docente a contratto)	si	si	università
Rossaro	Bruno	Università degli Studi di Milano, DeFENS Dipt. Sc. Alim. Nutriz. Ambiente	si	si	università
Bogialli	Sara	Università degli studi di Padova, Dipartimento di Scienze Chimiche	si	si	università
Maiocchi	Mattia	Università degli Studi di Pavia	si	si	università
Girometta	Carolina	Università degli Studi di Pavia	si	si	università



Speltini	Andrea	Università degli Studi di Pavia, Dip. Chimica	si	si	università
Cucca	Lucia	Università degli Studi di Pavia, Dip. Chimica	si	si	università
Sturini	Michela	Università degli Studi di Pavia, Dipartimento di Chimica	si	si	università
Perra	Guido	Università degli Studi di Siena, Dip. Scienze fisiche, della terra e dell'ambiente	si	si	università
Guerranti	Cristina	Università degli Studi di Siena, Dip. Scienze fisiche, della terra e dell'ambiente	si	si	università
Corsolini	Simonetta	Università degli Studi di Siena, Dip. Scienze fisiche, della terra e dell'ambiente	si	si	università
Bettinetti	Roberta	Università dell'Insubria	no	si	università
Sorlini	Sabrina	Università di Brescia	no	si	università
Marazzi	Francesca Alice	Università di Milano Bicocca	si	no	università
Finizio	Antonio	Università di Milano Bicocca	no	si	università
Ligurgo	Federica	Università di Parma	si	si	università
Sanangelantoni	Anna Maria	Università di Parma, Dip bioscienze	si	si	università
Fatone	Francesco	Università di Verona	si	si	università
Giari	Luisa	UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI FERRARA, Dip. Scienze della Vita e Biotecnologie	si	si	università

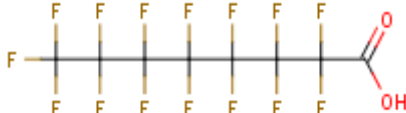


Parolini	Marco	UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI MILANO, DIPARTIMENTO DI BIOSCIENZE	si	si	università
Gomarasca	Stefano	UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI MILANO, DIPARTIMENTO DI BIOSCIENZE	no	si	università

Allegato 2: Schede sui PFAS

ACIDO PERFLUOROTTANOICO (PFOA)

CHEMICAL ID

Nome chimico:	Acido perfluorottanoico (PFOA)
Sinonimi:	
Classe chimica:	Composti perfluorurati (PFAS)
Numero CAS :	335-67-1
Numero EU :	206-397-9
Formula molecolare:	 $C_8HF_{15}O_2$

PROPRIETA' CHIMICO-FISICHE

		Master reference
Peso molecolare	414.06 g/mol	
Solubilità in acqua	9.5 g/L	OECD, 2006
Pressione di vapore	2.7 Pa at 20°C	OECD, 2006
Costante di Henry		
Coefficiente di ripartizione ottanolo-acqua (log Kow)	Non misurabile	OECD, 2006
Costante di dissociazione acida (pKa)	pKa = 1.5 – 2.8 pKa = 2.5	OECD, 2006 EPA, 2002

USI ED EMISSIONI AMBIENTALI

Usi	Quantità	Master reference
Produzione di fluoropolimeri: - PTFE - FEP - altri	40-65 tonnellate nel 2001 5-10 tonnellate nel 2001 5 tonnellate nel 2001	OECD, 2006

Usi	Emissione stimate in acqua	Master reference
Produzione di PFOA	Non disponibile	OECD, 2006
Utilizzo di PFOA (produzione di fluoropolimeri)	1 – 5 tonnellate nel 2005	OECD, 2006

In accordo con OECD, 2006, in Europa dal 2005 è presente un solo produttore di PFOA in Italia. La produzione di PFOA rappresenta circa il 10% delle emissioni totali di PFOA nell'ambiente (OECD, 2006).

DESTINO AMBIENTALE

		Master reference
Idrolisi	Non è stata osservata degradazione	OECD, 2006
Fotolisi		
Biodegradazione		

		Master reference
Assorbimento	Molto basso	OECD, 2006
Volatilizzazione	Trascurabile	OECD, 2006
Bioaccumulo	Basso potenziale di bioaccumolo	OECD, 2006 EPA, 2002

CONCENTRAZIONI NEGLI AMBIENTI ACQUATICI

Compartimento	Concentrazioni misurate	Master reference
Acqua dolce, fiumi e laghi	Roter Main river, Bayreuth, Germania : 1 km a monte dell'impianto di trattamento delle acque reflue = 10 ng/L 0.05 km a valle dell'impianto = 23 ng/L 0.5 km a valle = 23 ng/L	Becker et. al., 2008
	Fiume Ai, Giappone : 16 – 63 ng/L	Morikawa et. al., 2006
	Fiume Raisin, USA = 14.7 ng/L St. Clair river, USA = 4.4 ng/L	Kannan et. al., 2005
	Taiwan, fiume Touchien e Xiaoli: - Concentrazione media dei fiumi = 1.4 ng/l - Effluente finale dopo il processo di <u>wafer photolithographic nel SEM-A</u> (impianto di fabbricazione di semiconduttori che utilizzano i PFCs) = 118.3 ng/l	Lin et. al., 2009

	Fiumi europei : ▪ Elba = 7.6 ng/L ▪ Po = 200 ng/L ▪ Danubio = 16.4 ng/L ▪ Senna = 8.9 ng/L ▪ Tamigi = 23 ng/L ▪ Reno = 12 ng/L ▪ Loira = 3.4 ng/L Flusso totale stimato : 14.3 tonnes/year	McLachlan et. al., 2007
	Acqua del rubinetto: • Stoccolma, Svezia : 6.18 ng/l • Antwerp, Belgio : 2.70 ng/l • Amsterdam, Olanda : 5.66 – 8.56 ng/l • Ispra, Italia : 4.92 ng/l • Tromsø, Norvegia : 2.20 ng/l	Ullah et. al., 2011
Mare	Mare del Nord, Germania : 3.6 – 4.0 ng/l Estuario fiume Elba: 3.7 – 5.3 ng/l	Ahrens et. al., 2009
Sedimento	<u>Roter Main river, Bayreuth, Germania :</u> - o 1 km a monte dell'impianto di trattamento delle acque reflue = 18 ng/L - o 0.05 km a valle = 68 ng/L - o 0.5 km a valle = 40 ng/L	Becker et. al., 2008
Biota : acqua dolce	<u>Roter Main River, Bayreuth, Germania :</u> cavedano, <i>Leuciscus cephalus</i> = • fegato: 0.5 – 3.6 ng/g • reni: 0.6 – 206 ng/g • gonadi: 0.4 – 9.7 ng/g • cuore: 3 – 9 ng/g • muscoli: < 1.5 ng/g <i>Obio gobio</i> = • organi: 0.6 – 3 ng/g • muscoli: 2 – 7.8 ng/g	Becker et. al., 2010
	<u>Raisin river, USA =</u> ▪ Amfipodi : < 5 ng/g ▪ <i>Dreissena polymorpha</i> : < 5 ng/g ▪ <i>Obio gobio</i>: 0.2 – 2 ng/g ▪ Spigola, <i>Micropterus dolomieu</i> : < 2 ng/g	Kannan et. al., 2005

	<u>Michigan, USA :</u> - o Salmone, fegato = < 72 ng/g - o Coregonus, fegato = < 36 ng/g - o Trota, uova = < 18 ng/g - o Carpa = 36 ng/g	
	Tartarughe <i>Trachemys scripta elegans</i> e <i>Chinemys reevesii</i> , nel Ai river, Giappone : siero = 0.4 – 115.6 µg/L	Morikawa et. al., 2006
Biota : mare	<u>Mar Mediterraneo :</u> - delfino, fegato = 36 – 72 ng/g - pesce spada, fegato = < 36 ng/g - tonno, fegato = 36 – 72 ng/g	Kannan et. al., 2002
Biota : uccelli	Michigan, USA, Bald eagle, aquila : 19-38 ng/g	Kannan et. al., 2005
	Mar Mediterraneo, cormorano, fegato = 30 – 450 ng/g	Kannan et. al., 2002
Biota : uomo	Concentrazione media di PFOA è di 6,8 µg/l nella <u>popolazione tedesca</u> , la quale risulta la più elevata dei paesi europei	Midasch, 2006 citato in Minoia et. al., 2008
	<u>Popolazione belga</u> (1998-2000), ha una concentrazione media di PFOA di 4,1 µg/l.	Minoia et. al., 2008
	Popolazione americana : 1,7 e 39,3 µg/l	Minoia et. al., 2008
	USA : - latte materno = 0,201 e 0,460 µg/l - siero del funicolo = 0,3 - 7,1 µg/l	Völkel et. al., 2008 citato in Minoia et. al., 2008

PFOA è circa 300 volte meno bioaccumolabile del PFOS nel tessuto adiposo delle tartarughe del fiume Ai, Giappone.

Morikawa et. al., 2006

Nel monitoraggio biologico dei livelli di PFOA, condotto da Olsen (2007), in 26 lavoratori esposti, è stata registrata una concentrazione media di PFOA di 691 µg/l, con un intervallo compreso tra 72 e 5100 µg/l. In merito a possibili effetti sulla salute dei soggetti esposti non i sono state evidenziate possibili associazioni tra patologie renali ed emivita del contenuto sierico di PFOA.

Minoia et. al., 2008

RISCHI ED EFFETTI

TOSSICITÀ ACUTA

Alghe	Acqua dolce	>400 mg <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> , EC ₅₀ (72h)/L	cited in OECD, 2006
	Mare		
Invertebrati	Acqua dolce	480 mg/L <i>Daphnia magna</i> , EC ₅₀ (48h)	cited in OECD, 2006
		<u>Planaria</u> : NOEC = 150 mg/L • LC50 24h = 352 mg/L • LC50 48h = 345 mg/L • LC50 72h = 343 mg/L • LC50 96h = 337 mg/L <u>Gammarus</u> : NOEC = 250 mg/L • LC50 24h = > 1000 mg/L • LC50 48h = 712 mg/L • LC50 72h = 546 mg/L • LC50 96h = 454 mg/L <u>Gasteropodi</u> : NOEC = 500 mg/L • LC50 24h = 856 mg/L • LC50 48h = 732 mg/L • LC50 72h = 697 mg/L • LC50 96h = 672 mg/L <u>Daphnia</u> : NOEC = 125 mg/L • LC50 24h = 298 mg/L • LC50 48h = 181 mg/L	Li et. al., 2007
	Mare		
Pesci	Acqua dolce	707 mg/L <i>Oncorhynchus mykiss</i> , LC ₅₀ (96h)	cited in OECD, 2006
	Mare		

TOSSICITÀ CRONICA

Alghe	Acqua dolce	12.5 mg/L <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> , NOEC (96h)	cited in OECD, 2006
		5.7 mg/L <i>Myriophyllum spicatum</i> (from a microcosm study), EC ₁₀ (35d)	
	Mare		
Invertebrati	Acqua dolce	20 mg/L <i>Daphnia magna</i> , NOEC (21d)	cited in OECD, 2006
	Mare		

Pesci	Acqua dolce	40 mg/L <i>Oncorhynchus mykiss</i> , NOEC (85d)	cited in OECD, 2006
	Mare		

TOSSICITA' ACUTA NEI MAMMIFERI

Topi	<u>Tempi di eliminazione PFOA :</u> ▪ 2 - 4 ore nelle femmine ▪ 4 - 6 giorni nel maschio (tempo di eliminazione PFOS: 100 giorni)	Kemper, 2003 citato in Minoia et. al., 2008
	Maschi : LD50 = > 500 mg/kg Femmine: LD50 = 250-500 mg/kg	EPA, 2005
Conigli	LD50 = 2000 mg/kg	EPA, 2005
Roditori	i PFAs si comportano da agonisti per il <i>recettore</i> attivato dai proliferatori perossisomiali di tipo α (PPAR α). I PPARs sono una famiglia di recettori ormonali nucleari implicati nella regolazione del metabolismo lipidico e glucidico; sono anche coinvolti nel controllo di fenomeni infiammatori che accompagnano l'evoluzione dell'aterosclerosi	Minoia et. al., 2008
	Nel roditore il recettore PPAR α , come <i>target</i> molecolare attivato dal PFOA, induce la trascrizione di geni coinvolti nel metabolismo lipidico, determinando un incremento dell'ossidazione di acidi grassi e una conseguente diminuzione del peso corporeo dell'animale.	
Uomo	Nell'uomo <u>l'emivita del PFOA nel compartimento sierico</u> è risultata pari a 3,8 anni . Lo studio è stato condotto su uomini che lavorano a diretto contatto con i composti perfluorati. (5,4 anni per PFOS)	Olsen 2007

<i>Pimephales promelas</i> (pesce d'acqua dolce)	LC50 = 843 mg/l	EPA study, 2002
	EC50 = 720 mg/l	EPA study, 2002

PFOA può aumentare il potenziale di membrane dei mitocondri e può anche aumentare la permeabilità della membrane cellulare nell'alga d'acqua dolce *Scenedesmus obliquus*.

Wei Liu et. al., 2008

È stato confermato da diversi autori (Vander Heuvel 1992, Jones 2003, Kerstner-Wood 2003) che **PFOA** e PFOS si legano alle proteine sieriche (albumina, β -lipoproteine) e si accumulano in organi come fegato, rene, milza, cervello e testicoli.

Studi condotti *in vivo* hanno permesso di stabilire che gli ormoni sessuali, in quanto regolano l'espressione di specifici trasportatori di anioni a livello renale, determinano differenze nell'emivita del PFOA. Pertanto i tempi di eliminazione di questa sostanza nei ratti di sesso femminile (2-4 h) sarebbero riconducibili a una *up-regulation* da parte dell'estradiolo sul gene che codifica per la proteina di trasporto OAT2

Kudo 2002

PFOA ha capacità immunotossica che si concretizza nella soppressione della risposta immunitaria di tipo umorale e nell'arresto della proliferazione linfocitaria a livello splenico (US EPA 2005). Recentemente il PFOA è stato classificato come cancerogeno per l'animale (US EPA 2000) e ciò è supportato da evidenze in merito a una correlazione tra insorgenza di adenomi a carico delle cellule di Leydig ed esposizione alla sostanza.

Minoia et. Al., 2008

PNECs :	
Acqua dolce:	$PNEC_{water} = 5.7 \text{ [mg/L]} / 10 = \mathbf{570 \text{ }\mu\text{g/L}}$

		Master reference
Mammiferi:	Epatotossicità : 1 ppm (0.06 mg/kg _{bw} /d)	cited in OECD, 2006
tossicità orale	NOAEL, 90 day dietary study nei topi	
CMR	Non mutagenico	OECD, 2006

PNEC for secondary poisoning:	$PNEC_{oral} = 1 \text{ [mg/kg}_{food}] / 90 = \mathbf{11 \text{ }\mu\text{g/kg}_{food}}$
--------------------------------------	---

Per quanto riguarda la tossicità e la cancerogenicità a livello epatico, l'attivazione del recettore PPAR α nel modello animale da parte di PFOS e **PFOA** (Vanden Huevel 2006), può determinare alterazioni nell'espressione dei geni coinvolti nella proliferazione dei perossisomi, nel controllo del ciclo cellulare e dell'apoptosi (Klaunig 2003).

Sohlenius (1995) e Seacat (2003) hanno dimostrato che questi composti oltre a favorire la β -ossidazione di acidi grassi, sono responsabili della diminuzione dei livelli sierici di glucosio e colesterolo. Ulteriori ricerche hanno posto in evidenza che il legame con proteine della membrana cellulare determina alterazioni nella trasmissione del segnale dai recettori superficiali (Hu 2003).

Minoia et. al., 2008

Al momento non è possibile definire una concentrazione di riferimento dell'*intake* alimentare di PFOS e PFOA per la popolazione italiana e il **valore RdF** proposto come temporaneo è stato stimato pari a 25 ng/kg/giorno per PFOS e a **333 ng/kg/giorno per PFOA**. Un aspetto peculiare di questi composti è quello di agire come interferenti endocrini in diverse specie animali con dubbi e necessità di approfondimenti per quanto riguarda l'uomo.

Minoia et. al., 2008

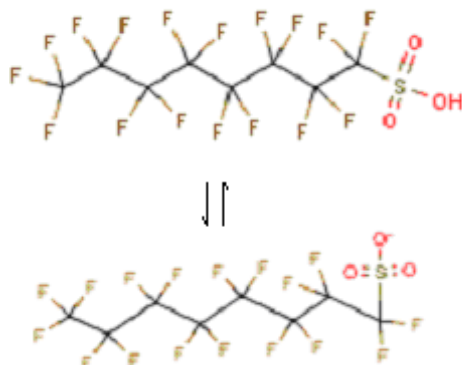
BIBLIOGRAFIA

- Ahrens, L., Plassmann, M., Xie, Z., Ebinghaus, R., 2009. Determination of polyfluoroalkyl compounds in water and suspended particulate matter in the river Elbe and North Sea, Germany. *Front. Environ. Sci. Engin. China*, 3(2): 152–170.
- Becker, A.M., Gerstmann, S., Frank, H., 2008. Perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate in the sediment of the Roter Main river, Bayreuth, Germany. *Environmental Pollution* 156 (2008) 818–820.
- Becker, A.M., Gerstmann, S., Frank, H., 2010. Perfluorooctanoic Acid and Perfluorooctane Sulfonate in Two Fish Species Collected from the Roter Main River, Bayreuth, Germany. *Bull Environ Contam Toxicol* (2010) 84:132–135.
- EPA, U.S. Environmental Protection Agency Office of Pollution Prevention and Toxics Risk Assessment Division, 2002.
- Kannan, K., Corsolini, S., Falandysz, J., Oehme, G., Focardi, S., Giesy, J.P., 2002. Perfluorooctanesulfonate and Related Fluorinated Hydrocarbons in Marine Mammals, Fishes, and Birds from Coasts of the Baltic and the Mediterranean Seas. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 3210–3216.
- Kannan, K., Tao, L., Sinclair, E., Pastva, S.D., Jude, D.J., Giesy, J.P., 2005. Perfluorinated Compounds in Aquatic Organisms at Various Trophic Levels in a Great Lakes Food Chain. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 48, 559–566.
- Kudo N., 2002. Sex hormone-regulated renal transport of perfluorooctanoic acid. *Chem Biol Interact*; 139: 301–316.
- Li, Mei-Hui, 2007. Toxicity of Perfluorooctane Sulfonate and Perfluorooctanoic Acid to Plants and Aquatic Invertebrates. Environmental Toxicology Laboratory, Department of Geography, National Taiwan University, 1, Section 4, Roosevelt Road, Taipei 106, Taiwan.
- Liu, W., Chen, S., Quan, X., Jin, Y.H., 2008. Toxic effect of serial perfluorosulfonic and perfluorocarboxylic acids on the membrane of a freshwater alga measured by flow cytometry. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 27, No. 7, pp. 1597–1604.
- McLachlan, M., Holmstrom, K.E., Reth, M., Berger, U., 2007. Riverine Discharge of Perfluorinated Carboxylates from the European Continent. *Environ. Sci. Technol.*, 41 (21), 7260–7265.
- Minoia, C., Leoni, E., Scottani, C., Biamonti, G., Signorini, S., Imbriani, M., 2008. Interferenti endocrini, schede monografiche, PFOS e PFOA. *G Ital Med Lav Erg* 2008; 30:4, 309–323.
- Morikawa, A., Naoya, K., Kouji, H., Kayoko, I., Takeo, Y., Norimitsu, S., Akio, K., 2006. The bioconcentration factor of perfluorooctane sulfonate is significantly larger than that of

- perfluorooctanoate in wild turtles (*Trachemys scripta elegans* and *Chinemys reevesii*): An Ai river ecological study in Japan. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 65, 14–21.
- OECD, 2006. Substance Information Data-Sheet (SIDS). Assessment Profile for Perfluorooctanoic Acid (PFOA), Ammonium Perfluorooctanoate (APFO).
- Olsen, G.W., Burris, J.M., Ehresman, D.J., Froehlich, J.W., Seacat, A.M., Butenhoff, J.L., Zobel, L.R., 2007. Half-Life of Serum Elimination of Perfluorooctanesulfonate, Perfluorohexanesulfonate, and Perfluorooctanoate in Retired Fluorochemical Production Workers. *Environmental Health Perspectives* 115, 1298-1305.
- Ullah, S., Alsberg, T., Berger, U., 2011. Simultaneous determination of perfluoroalkyl phosphonates, carboxylates, and sulfonates in drinking water. *Journal of Chromatography A*, 1218, 6388– 6395.
- Yu-Chen Lin, A., Panchangam, S.C., Chao-Chun Lo, 2009. The impact of semiconductor, electronics and optoelectronic industries on downstream perfluorinated chemical contamination in Taiwanese rivers. *Environmental Pollution* 157, 1365–1372.

PERFLUOROTTANSOLFONATO (PFOS)

CARATTERISTICHE CHIMICHE

Nome comune	PFOS
Nome chimico (IUPAC)	Perfluorottansolfonato
Sinonimi	
Classe chimica	Composti perfluorurati
Numero CAS	1763-23-1 (acido) 2795-39-3 (sale di potassio) 29081-56-9 (sale di ammonio) 29457-72-5 (sale di litio) 70225-39-5 (sale dietanolamminico) 56773-42-3 (sale di tetraetilammonio) 251099-16-8 (sale di didecildimetilammonio)
Numero EU	217-179-8 (acido) 220-527-1 (sale di potassio) 249-415-0 (sale di ammonio) 249-644-6 (sale di litio)
Formula molecolare	$C_8F_{17}SO_3$
Struttura molecolare	 The image displays two representations of the PFOS molecule. The top structure is the acid form, $C_8F_{17}SO_3H$, showing a perfluorooctyl chain (a zigzag line of eight carbon atoms, each bonded to two fluorine atoms) connected to a sulfonic acid group ($-SO_3H$). The bottom structure is the salt form, $C_8F_{17}SO_3^-$, showing the same perfluorooctyl chain connected to a sulfonate group ($-SO_3^-$). A double-headed vertical arrow between the two structures indicates their relationship as acid-base forms.
Peso molecolare (g.mol⁻¹)	500 (acido), 538 (sale di potassio) (Environment Agency, 2004)

PFOS è l'anione dell'acido perfluorottansolfonico e non è una sostanza come tale e quindi non ha uno specifico numero CAS. Commercialmente è disponibile sottoforma di sale, derivati e polimeri. Il termine 'PFOS related substances' è usato per indicare tutte le sostanze che contengono in parte PFOS e che possono rompersi in ambiente dando PFOS (Environment Agency , 2004).

VALUTAZIONI ESISTENTI E INFORMAZIONI RIGUARDO LA LEGISLAZIONE

Annex III EQS Dir. (2008/105/EC)	Incluso
Elenco delle nuove sostanze proposte come Sostanze Prioritarie per WFD	Incluso
Regolamento sostanze esistenti (793/93/EC)	RAR (Risk Assessment Report) preparato da UK (Environment Agency, 2004)
Pesticidi (91/414/EEC)	Non applicabile
Biocidi (98/8/EC)	Non applicabile
Sostanze PBT	Incluso
Substances of Very High Concern (1907/2006/EC)	Non incluso
POPs (Convenzione di Stoccolma)	Incluso
Altri regolamenti rilevanti (prodotti veterinari, farmaceutici,...)	La Direttiva 2006/122/EC pone restrizioni sul commercio e l'uso di PFOS. Sono stati posti limiti alla quantità di PFOS permessa nei processi e nei prodotti finiti, sebbene ci siano un certo numero di deroghe per specifici utilizzi. La 3M (il maggior produttore mondiale) dal 2002 ha cessato la produzione di PSOF, precursore di PFOS (3M 2002 e 2003).
Interferente endocrino	I dati disponibili indicano che PFOS può potenzialmente indurre effetti avversi sul sistema endocrino degli animali, compresi ratti e pesci. Tuttavia i dati suggeriscono che gli effetti endocrini sembrano verificarsi a concentrazioni più alte di quelle che causano effetti sulla crescita, sulla riproduzione e sulla mortalità nei test standard di tossicità (Environment Agency, 2008).

STANDARD DI QUALITÀ PROPOSTI (QS)

STANDARD DI QUALITÀ AMBIENTALE (EQS)

	Valore
EQS proposto in [acque superficiali]	0,65 ng/l (acque interne) 0,13 ng/l (acque marino-costiere)
MAC-EQS proposto in [acque superficiali]	36 µg/l (acque interne)
MAC-EQS proposto in [acque marino-costiere]	7,2 µg/l (acque marino-costiere)

STANDARD DI QUALITÀ SPECIFICI (QS) PER SALUTE UMANA-ACQUE POTABILI

Obiettivo da proteggere	Unità	Valore
--------------------------------	--------------	---------------

Salute umana per il consumo di prodotti della pesca.	$[\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}_{\text{biota ww}}]$	9.1
	$[\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}]$	0,065 ng/l (acque superficiali) 0,013 ng/l (acque marine-costiere)
Salute umana per il consumo di acqua	$[\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}]$	0,1-0,5 $\mu\text{g/l}$

Nella Tabella sono riportati alcuni esempi di limiti adottati nei diversi paesi

Salute umana attraverso il consumo di acqua potabile		riferimenti bibliografici
Standard esistenti per acque potabili	Nessun standard nella Direttiva Acque potabili	
0.2 $\mu\text{g/L}$ (provvisorio)	US	US EPA, 2009
0.3 $\mu\text{g/L}$	UK	HPA UK, 2007
0.3 $\mu\text{g/L}$	Germania	Roos et al., 2008
0.53 $\mu\text{g/L}$	Paesi Bassi	Schriks et al., 2010

USA: PFOS e PFOA sono nella terza lista di sostanze candidate da EPA alla regolamentazione a livello federale. Il processo di approvazione del risk assesment EPA durerà ancora alcuni anni. Per questo motivo alcuni stati USA, sul cui territorio insistono impianti di produzione, hanno deciso di stabilire limiti per l'acqua potabile. I valori di rischio sono definiti come Health Based Value (HBV), ovvero la concentrazione di non rischio per un consumo giornaliero per tutta la vita.

- Il Minnesota, nel quale ha sede uno stabilimento 3M, ha imposto un HBV di 0,3 $\mu\text{g/l}$ per PFOS
- Lo stato del Minnesota inoltre consiglia di ridurre il consumo di pesce da un pasto alla settimana ad un pasto al mese per l'accumulo di PFOS nelle carni.

Germania: La Commissione per le acque potabili ha stabilito una linea guida per la presenza di PFOS e PFOA nelle acque potabili. Essa ha definito delle classi di rischio, espresse come somma di PFOS e PFOA, in base al tempo di esposizione e all'età. Per questa Commissione, 0,1 $\mu\text{g/L}$ è considerato il limite assoluto di sicurezza per una esposizione decennale per ogni classe di individui, mentre per una esposizione breve nel caso di un adulto sano, si considerano tollerabili concentrazioni fino a 5 $\mu\text{g/L}$ (BMG 2006)

DIRETTIVA ACQUE POTABILI (98/83EC, DL 31/2001)

Sostanza non inclusa

WHO

Nessuna indicazione nelle linee guida per acque potabili

USEPA

Inserito nella terza lista dei contaminanti candidati CCL3 alla fissazione di valori guida.

USI E FONTI DI EMISSIONE ANTROPICHE E /O NATURALI

USI E QUANTITÀ

Il maggior uso del PFOS è connesso con la produzione di sostanze e polimeri che conferiscono a materiali, quali tessili, tappeti, carta e coperture in generale, resistenza a grasso, olio e acqua. Altri piccoli volumi

vengono impiegati nella cromatura, nella fotolitografia, nella fotografia e come fluidi idraulici nell'aviazione. PFOS è stato utilizzato anche negli schiumogeni antincendio (Environment Agency 2004). Nel 2000, la 3M (uno dei maggiori produttori a livello globale di PFOS che ha sede negli USA) ha annunciato la volontà della compagnia di sospendere la produzione di PFOS dal 2000 in avanti. La produzione da parte della 3M è attualmente cessata (Environment Agency, 2004). Quindi l'uso in alcuni settori produttivi è stato ridotto significativamente o addirittura terminato con l'introduzione di composti sostitutivi, sebbene la presenza nota di altri produttori presuppone ancora l'esistenza di un mercato potenziale per questa sostanza.

Restrizioni all'uso del PFOS si trovano anche nell'Annex XVII del REACH ed anche nelle intenzioni della Convenzione di Stoccolma che lo ha classificato come POP (Persistent Organic Pollutant). Restrizioni sono già state poste sulle quantità di PFOS che possono essere presenti nelle preparazioni e anche negli articoli finiti. E' ancora permesso un uso critico che è considerato a relativo basso rischio o per il quale non sono disponibili alternative, come nella fotolitografia, nelle pellicole fotografiche e nei fluidi idraulici in aviazione.

Area d'uso	Quantità in EU	riferimenti bibliografici
cromatura	10 t/anno	Environment Agency, 2004
fotolitografia	0.47 t/anno	Environment Agency, 2004
Fotografia	1.6 t/anno	Environment Agency, 2004
aviazione (nei fluidi idraulici)	0.73 t/anno	Environment Agency, 2004
Schiumogeni antincendio	0.57 t/anno PFOS non è più usato negli schiumogeni antincendio. Tuttavia la conservazione, lo smaltimento e l'uso in emergenza degli schiumogeni immagazzinati può rappresentare una continua fonte di PFOS. Si stima che in totale gli schiumogeni contenenti PFOS conservati in Europa siano pari a 122 tonnellate (OSPAR, 2006). Dir. 2006/122/EC ha permesso l'uso di questi schiumogeni fino al 27 giugno del 2011	Environment Agency, 2004
Copertura protettiva di tessuti (tappeti,	240 t/anno	Environment Agency,

tessili, cuoio)		2004
Trattamenti della carta (impermeabilizzazione della carta, cartoni alimentari, ecc..)	160 t/anno	Environment Agency, 2004
Rivestimenti (nelle pitture)	90 t/anno	Environment Agency, 2004

EMISSIONI AMBIENTALI STIMATE

Nella tabella sono mostrate le emissioni stimate nei vari settori produttivi. Si noti che sulla base di queste stime sono state proposte restrizioni all'uso di PFOS.

Area d'uso	Emissioni in acqua stimate (Locali) Locali (mg/giorno)	Emissioni in acqua stimate (Regionali) Regionali (kg/anno)	Emissioni in acqua stimate (scala EU, kg/anno)	riferimenti bibliografici
cromatura	180	1000	9000 (waste water)	EA, 2004
fotolitografia	27	25	226 (waste water)	Environment Agency, 2004
fotografia	2.27 (produzione pellicole, acqua di scarico) 0.008 (sviluppo pellicole, acqua di scarico)	0.68 (produzione pellicole, acqua di scarico) 0.75 (sviluppo pellicole, acqua di scarico)	1.02 (produzione pellicole, acqua di scarico) 6.75 (sviluppo pellicole, acqua di scarico)	Environment Agency, 2004
aviazione (nei fluidi idraulici)	1.5 (acqua di scarico)	0.44 (acqua di scarico)	3.94 (acqua di scarico)	Environment Agency, 2004
Schiumogeni antincendio	1.14 (acqua di scarico)	28.5 (acqua superficiale)	257 (acqua superficiale)	Environment Agency, 2004
Copertura protettiva di tessuti (tappeti, tessuti, cuoio)		11.35 (PFOS- polimero) 114 (PFOS)	102 (PFOS- polimero) 1018 (PFOS- sostanza)	Environment Agency, 2004
Trattamenti della carta (impermeabilizzazione della carta, cartoni alimentari, ecc..)		800 (PFOS)	7200 (acqua di scarico)	Environment Agency, 2004
Rivestimenti (nelle pitture)		45	405	Environment Agency, 2004

CARATTERISTICHE CHIMICO-FISICHE CHE INFLUENZANO IL COMPORTAMENTO AMBIENTALE

CARATTERISTICHE CHIMICO-FISICHE

		referimenti bibliografici
Solubilità in acqua (mg.l⁻¹)	519mg/l a 20°C 570mg/l in acqua pura 370mg/l in acque superficiali 12.4mg/l a 22-23°C in acqua di mare naturale	Environment Agency, 2004 RIVM 2010
Volatilizzazione	Volatilizzazione dalla superficie dell'acqua trascurabile	Environment Agency, 2008
Pressione di vapore (Pa)	3.31x10 ⁻⁴ Pa (sale di potassio) 1.9x10 ⁻⁹ Pa (sale di potassio) (incertezza del risultato dovuta alle impurezze volatili della sostanza) 3.1x10 ⁻¹¹ Pa (sale dietanolamminico) 0.85 Pa (acido)	Environment Agency, 2004
Costante di Henry (Pa.m³.mol⁻¹)	3.19x10 ⁻⁴ Pa	Environment Agency, 2004
Adsorbimento		
Coeff ripartizione carbonio organico-acqua (K_{OC})	K _{OC} = 66 (bassa affidabilità). K _d in sedimento 7.42	Sorokin et al 2006 Environment Agency, 2008
Coeff di ripartizione sediment-acqua (K_{sed-water})	5.16 (sale di potassio)	Environment Agency, 2004
Bioaccumulo		
Coeff di ripartizione ottanolo-acqua (Log K_{ow})	Non è disponibile una misura affidabile	Environment Agency, 2004
BCF (misurato)	2796	Environment Agency, 2004 3M, 2003 in RIVM 2010

DEGRADAZIONE BIOTICA E ABIOTICA

		referimenti bibliografici
idrolisi	No (emivita stimata >41anni a 25°C)	Environment Agency, 2004
fotolisi	No evidenze di fotolisi (emivita stimata >3.7anni)	Environment Agency, 2004

Biodegradazione	Nessuno degli studi disponibili mostra biodegradazione in ambiente acquatico in condizioni aerobiche e anaerobiche	Environment Agency, 2004
------------------------	--	--------------------------

CONCENTRAZIONI IN AMBIENTE ACQUATICO

CONCENTRAZIONI STIMATE

Comparto	Concentrazioni ambientali stimate (PEC)	riferimenti bibliografici
Acque superficiali	- locale (caso peggiore): 97.4 µg/L - regionale (caso peggiore): 0.088 µg/L	Environment Agency, 2004
Sedimento	- locale (caso peggiore): 261 µg/kg wwt - regionale (caso peggiore): 0.386 µg/kg wwt	Environment Agency, 2004
Biota (acque superficiali)	- locale (caso peggiore): 807 µg/kg wwt - regionale (caso peggiore): 486 µg/kg wwt	Environment Agency, 2004
Biota (marino)	- locale (caso peggiore): 92.1 µg/kg wwt - regionale (caso peggiore): 48 µg/kg wwt	Environment Agency, 2004
Biota (predatori marini)	- locale (caso peggiore): 114 µg/kg wwt - regionale (caso peggiore): 96 µg/kg wwt	Environment Agency, 2004

CONCENTRAZIONI MISURATE

Comparto	Concentrazioni ambientali misurate (MEC)	riferimenti bibliografici
Acque potabili	IT: < LOD-8,1 ng/l	Polesello et al., dati non pubblicati Loos et al., 2007
Acque superficiali	PEC1: 7.75×10^{-2} µg/l PEC2 : 4.5×10^{-2} µg/l	EU, 2010
	0.0003 – 0.157 µg/l in acque superficiali giapponesi	Environment Agency, 2004
	27 stati europei 2007: media: 0.039 µg/l mediana: 0.006 µg/l 90° percentile: 0.073 µg/l	Loos et al 2009 in RIVM 2010
	Fiume Reno, tributari, e delta 2008 fase disciolta 0.0009-0.025 µg/l	Möller 2009 in RIVM 2010

	Media annuale 2006: 0.013 µg/l Media annuale 2007: 0.0086 µg/l Lekkanaal at Nieuwegein, NL Media annuale 2006: 0.014 µg/l Amsterdam-Rijnkanaal at Nieuwersluis, NL	RIWA 2007, 2008 in RIVM 2010
	Fiume Po: <2,5-12 ng/l	Polesello et al., dati non pubblicati McLachlan et al., 2007 PERFORCE 2006 Loos et al., 2008
Acque marine (costiere e/o transizionali)	0.0002 – 0.0252 µg/l in acque costiere giapponesi	Environment Agency, 2004
	0.00013-0.00070 µg/l Fase disciolta Dutch Bight, North Sea	Möller 2009 in RIVM 2010
Effluenti da impianti di depurazione	0.041 – 5.29 µg/l (concentrazioni misurate in US)	Environment Agency, 2004
Sedimento	PEC1 : 3.12 µg/kg dw PEC2 : 1.98 µg/kg dw	EU, 2010
Biota *	PEC1 (pesci): 1.13x10 ² µg/kg ww PEC2 (pesci): 1.13x10 ² µg/kg ww PEC2 (invertebrati): 1x10 ⁻¹ µg/kg ww	EU, 2010
	Fiumi olandesi e acque costiere 6-230 µg/kg ww	Bakker & Te Biesebeek 2009 in RIVM 2010
	Livelli medi in pesci d'acque superficiali in Germania, range: 12- 135.7 µg/l	Schuetze et al 2010

* PFOS è stato rilevato in regioni remote incluse le regioni polari così come in diverse aree urbane e industriali. PFOS è stato determinato nell'organismo di delfini, foche, aquile, pesci, lontre, ostriche (Environment Agency, 2004)

EFFETTI E STANDARD DI QUALITÀ

I dati disponibili sulla tossicità del PFOS per la vita acquatica sono stati raccolti e rivisti da un numero di organizzazioni, incluse OECD (2002), RIVM (2010) e Environment Canada (2006). Alcuni studi chiave sulla tossicità acuta e cronica del PFOS sono evidenziati nelle tabelle seguenti.

ECOTOSSICITÀ ACQUATICA A CUTA E CRONICA EFFETTI ACUTI			riferimenti bibliografici
Alghe e piante acquatiche (mg.l ⁻¹)	Acque superficiali	<i>Selenastrum capricornutum</i> /96 h EC ₅₀ : 71mg/l and 126mg/l	Environment Agency,2004
		<i>Selenastrum capricornutum</i> /96h EC ₅₀ : 48.2mg/l	Environment Agency,2008
		<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> / 72 h EC ₅₀ : 120 mg/l	OECD, 2002 in RIVM 2010
		<i>Navicula pelliculosa</i> / 96 h EC ₅₀ : 283 mg/l	OECD, 2002 in RIVM 2010
		<i>Chlorella vulgaris</i> /96h EC ₅₀ : 81.6 mg/l	Environment Agency,2004 Boudreau et al, 2003b in RIVM 2010
		<i>Anabaena flos-aquae</i> / 96h EC ₅₀ : 176 mg/l	Environment Agency,2004 OECD, 2002 in RIVM 2010
		<i>Lemna gibba</i> / 7d EC ₅₀ : 31.1mg/l	Environment Agency,2004 Boudreau et al, 2003b in RIVM 2010
	Acque marine-costiere	<i>Skeletonema costatum</i> /96 h EC ₅₀ : >3.2mg/l	Environment Agency,2004
Invertebrati (mg.l ⁻¹)	Acque superficiali	<i>Daphnia magna</i> / 48 h EC ₅₀ : 27 mg/l	Environment Agency,2004
		<i>Daphnia magna</i> / 48h EC ₅₀ : 4 mg/l	Environment Agency,2008
		<i>Daphnia magna</i> / 48 h EC ₅₀ : 48 mg/l	OECD, 2002, Boudreau et al, 2003b, Ji et al 2008, and Li, 2009 in RIVM 2010
		<i>Daphnia pulicaria</i> / 48 h EC ₅₀ : 124 mg/l	Boudreau et al, 2003b in RIVM 2010
		<i>Moina macrocopa</i> / 48 h EC ₅₀ : 18 mg/l	Ji et al, 2008 in RIVM, 2010
		<i>Neocaridina denticulate</i> / 96 h EC ₅₀ : 9.3 mg/l	Li, 2009 in RIVM 2010

		<i>Dugesia japonica</i> / 96 hr LC ₅₀ : 18 mg/l	Li, 2008 and Li, 2009 in RIVM 2010
		<i>Physa acuta</i> / 96 hr LC ₅₀ : 165 mg/l	Li, 2009 in RIVM 2010
		<i>Unio complanatus</i> / 96 hr LC ₅₀ : 59 mg/l	Environment Agency, 2004 OECD, 2002 in RIVM 2010
	Acque marine-costiere	<i>Mysid shrimp (Americamysis bahia)</i> / 96 h EC ₅₀ : 3.6mg/l	Environment Agency, 2004 OECD, 2002 in RIVM 2010
		<i>Brine shrimp (Artemia spp)</i> / 48hr LC ₅₀ : 8.9 mg/l	Environment Agency, 2004
		<i>Artemia</i> spp / 48 hr LC ₅₀ : 8.3 mg/l	OECD, 2002 in RIVM 2010
		<i>Crassostrea virginica</i> (Eastern oyster) 96hr EC ₅₀ >3.0mg/l (Shell deposition)	Wildlife international (2000) riferimenti bibliografici in OECD 2002
	Pesci (mg.l⁻¹)	<i>Fathead minnow (Pimephales promelas)</i> /96 h EC ₅₀ : 4.7mg/l ***	Environment Agency, 2004
		<i>Fathead minnow (Pimephales promelas)</i> /96h LC ₅₀ : 9.5mg/l	Environment Agency, 2008
		<i>Pimephales promelas</i> / 96 h LC ₅₀ : 6.6 mg/l (geometric mean of two values)	OECD, 2002 in RIVM 2010
		<i>Bluegill sunfish (Lepomis macrochirus)</i> / 96 h LC ₅₀ : 6.9 mg/l	Environment Agency, 2004
		<i>Lepomis macrochirus</i> / 96 h LC ₅₀ : 6.4 mg/l	OECD, 2002 in RIVM 2010
		<i>Oncorhynchus mykiss</i> / 96h LC ₅₀ : 7.8mg/l	Environment Agency, 2008
		<i>Oncorhynchus mykiss</i> / 96h LC ₅₀ : 13.7mg/l	Environment Agency, 2004 OECD, 2002 in RIVM 2010

	Acque marine- costiere	<i>Sheepshead minnow (Cyprinodon variegatus/ 96hr</i> EC ₅₀ : >15mg/l	Environment Agency,2004
--	---------------------------------------	---	----------------------------

EFFETTI CRONICI			riferimenti bibliografici
Alghe e piante acquatiche (mg.l ⁻¹)	Acque superficiali	<i>Selenastrum capricornutum</i> /96h EC ₁₀ : 5.3mg/l	Environment Agency, 2008
		<i>Lemna gibba</i> /7d NOEC: 15.1mg/l	Environment Agency, 2004
		<i>Lemna gibba</i> /42d EC ₁₀ : 0.2mg/l	Environment Agency, 2008
		<i>Chlorella vulgaris</i> / 96h EC ₁₀ : 8.2mg/l	Environment Agency, 2008 Boudreau et al, 2003b in RIVM, 2010
		<i>Navicula pelliculosa</i> / 96 h NOEC: 44mg/l	Environment Agency, 2004 OECD, 2002 in RIVM 2010
		<i>Rhapidocelis subcapitata</i> /96h EC ₁₀ : 53mg/l	OECD, 2002 in RIVM, 2010
		<i>Anabaena flos-aqua</i> /96h NOEC: 44mg/l	OECD, 2002 in RIVM, 2010
		<i>Lemna gibba</i> /7d EC ₁₀ : 6.6mg/l	Environment Agency, 2008 Boudreau et al., 2003b in RIVM, 2010
		<i>Myriophyllum sibiricum</i> / 42 d NOEC: 0.092mg/l	Hanson et al, 2005 in RIVM 2010
		<i>Myriophyllum spicatum</i> / 42 d NOEC: 3.2mg/l	Hanson et al, 2005 in RIVM, 2010
Invertebrati (mg.l ⁻¹)	Acque marine-costiere	<i>Skeletonema costatum</i> /96h NOEC: >3.2mg/l	Environment Agency, 2004 OECD, 2002 in RIVM, 2010
	Acque superficiali	<i>Daphnia magna</i> / 21 d NOEC: 12 mg/l	Environment Agency, 2004
		<i>Daphnia magna</i> /28d NOEC: 7mg/l	Environment Agency, 2004
		<i>Daphnia magna</i> /21d NOEC: 5.3mg/l	Environment Agency, 2004
		<i>Daphnia magna</i> / 21/28 d NOEC: 7.0 mg/l	Boudreau et al, 2003b, OECD, 2002 and Ji et al, 2008 in RIVM, 2010

		<i>Moina macrocopa</i> / 7 d EC10: 0.40mg/l	Ji et al, 2008 in RIVM 2010
		<i>Chironomus tentans</i> / 10d NOEC: 0.049mg	Environment Agency,2008
		<i>Chironomus tentans</i> / 36d NOEC: 0.049mg <0032mg/l LOEC with 32% effect	MacDonald et al, 2004 in RIVM, 2010
		<i>Chironomus tentans</i> / 36d NOEC: <0.002mg LOEC 0.002mg/l	MacDonald et al, 2004 in RIVM, 2010
		<i>Enallagma cyathigerum</i> / 120 d NOEC: <0.01mg/l LOEC with 18% effect	Bots et al, 2010 in RIVM 2010
		Acque marine- costiere	<i>Mysidopsis bahia</i> / 35 d NOEC: 0.25mg/l
Pesci (mg.l⁻¹)	Acque superficiali	Fathead minnow (<i>Pimephales promelas</i> / 42d NOEC: 0.3mg/l	Environment Agency,2004
		Fathead minnow (<i>Pimephales promelas</i>) / 21d NOEC: 0.028mg/l	Environment Agency,2008 Ankley et al, 2005 in RIVM, 2010
		<i>Oryzias latipes</i> / 14 d NOEC: <0.01mg/l LOEC with 80% effect	Ji et al, 2008 in RIVM, 2010
		Bluegill sunfish (<i>Lepomis macrochirus</i> / 62d NOEC: <0.87mg/l	
Altri gruppi tassonomici		<i>Xenopus leavis</i> / 96 h NOEC: 5.0mg/l	

QS _{water} proposti	Studi rilevanti per derivare QS	Fattore di sicurezza	QS proposti	Riferimenti bibliografici
MAC _{freshwater, eco} *	<i>Mysidopsis bahia</i> / 96hr LC50: 3.6mg/l	100	36 µg/l	Environment Agency (2004)
MAC _{marine water, eco}		500	7.2 µg/l	
AA-QS _{freshwater, eco}	<i>Chironomus tentans</i> /	10	0.23 µg.l ⁻¹ *	McDonald et al 2004

AA-QS _{marine water, eco}	36d NOEC: <0.0023mg.l ⁻¹	100	0.023 µg.l ⁻¹ *	
---	--	-----	----------------------------	--

EFFETTI TOSSICI SECONDARI

Effetti tossici secondari su predatori in cima alla catena alimentare

		riferimenti bibliografici
Tossicità orale per mammiferi	Rat / Gavage / studi di gestazione (AF 90) / gestation length and pup viability NOAEL : 0.37mg.kg ⁻¹ _{bw.d⁻¹} NOEC : 7.4 mg.kg ⁻¹ _{feed} (CF = 20) Rat / diet / 90-d (AF 90) / Peso corporeo NOAEL : >1.5-2 mg.kg ⁻¹ _{bw.d⁻¹} NOEC : 30 mg.kg ⁻¹ _{feed} (CF 15 and 13.3) Rat / Diet / Chronic (AF 30) / Carcinogenicity NOAEL : 0.14 mg.kg ⁻¹ _{bw.d⁻¹} NOEC : 2 mg.kg ⁻¹ _{feed} (CF 14.3) Rat / Gavage / two generations (AF 30) / birth weight F2 generation NOAEL : 0.1 mg.kg ⁻¹ _{bw.d⁻¹} NOEC : 2 mg.kg ⁻¹ _{feed} (CF 20)	Luebker et al, 2005 in RIVM, 2010 Seacat et al, 2003 and Goldenthal et al, 1978a in RIVM, 2010 Thomford, 2002 and Christian et al, 1999 in RIVM, 2010
	Mouse / Gavage / studi di gestazione (AF 90) / malformations (sternal defects) NOAEL : 1 mg.kg ⁻¹ _{bw.d⁻¹} NOEC : 8.3 mg.kg ⁻¹ _{feed} (CF = 8.3)	Thibodeaux et al, 2003 in RIVM 2010
	Rabbit / Gavage / studi di gestazione (AF 90) / maternal weight gain NOAEL : 0.1 mg.kg ⁻¹ _{bw.d⁻¹} NOEC : 3.33 mg.kg ⁻¹ _{feed} (CF = 33.3)	Case et al, 2001
	Rhesus monkey / Gavage / 90-d (AF 90) / Severe gastrointestinal effects NOAEL : 0.5 mg.kg ⁻¹ _{bw.d⁻¹} NOEC : 10 mg.kg ⁻¹ _{feed} (CF = 20)	Goldenthal et al, 1978b in RIVM, 2010
	Cynomolgus monkey / Intubation / 26-w (AF 30) / Peso corporeo, sopravvivenza NOAEL : 0.15 mg.kg ⁻¹ _{bw.d⁻¹} NOEC : 3 mg.kg ⁻¹ _{feed} (CF = 20)	Seacat et al, 2002
	Mallard duck / Diet / 21-w (AF 30) / Peso corporeo, riproduzione NOAEL : 1.49 mg.kg ⁻¹ _{bw.d⁻¹} NOEC : 10 mg.kg ⁻¹ _{feed} (CF = 6.7)	Newsted et al 2007 in RIVM 2010
Tossicità orale per uccelli	Mallard duck / Diet / 21-w (AF 30) / Peso corporeo, riproduzione NOAEL : 0.77 mg.kg ⁻¹ _{bw.d⁻¹}	Newsted et al 2007 in RIVM 2010

	NOEC : 10 mg.kg ⁻¹ _{feed} (CF = 13)	
--	--	--

I dati disponibili dimostrano che i mammiferi sono più sensibili rispetto agli uccelli, quindi i QS sono stabiliti in base agli effetti sui mammiferi.

Diversi studi hanno riportato un valore di NOAEL di 0.1 mg/kg bw/day (Christian et al 1999, Case et al 2001, Seacat et al 2002).

QS _{biota} proposto	Studi rilevanti per derivare QS	Fattore di sicurezza	QS proposto	riferimenti bibliografici
Biota	Cynomolgus monkey 183d NOAEL 0.15mg/kg (NOEC 3.3mg/kg cibo)	90	0.033mg/kg 0.002 µg/l (acque superficiali) 0.00047 µg/l (acque marine)	Seacat et al 2002

SALUTE UMANA

Salute umana attraverso il consumo di prodotti della pesca		riferimenti bibliografici
Tossicità orale per mammiferi		
CMR	Carc Cat 3, Repr Cat 2	RIVM 2010

QS _{biota, hh} proposto	Studi rilevanti per determinare QS _{biota, hh}	Fattore di sicurezza	QS _{biota, hh} proposto	riferimenti bibliografici
Salute umana	0.03 mg.kg ⁻¹ _{bw} .d ⁻¹	200 TDI of 150 ng.kg ⁻¹ _{bw} .d ⁻¹ Stabilito da EFSA (2008)	9.1 µg.kg ⁻¹ _{biota ww}	EFSA (2008)

Non sono state accertate correlazioni dirette tra esposizione dei lavoratori e aumento di malattie sebbene la concentrazione di PFOA e PFOS nel sangue dei lavoratori sia 1 o 2 ordini di grandezza superiore alla popolazione non esposta direttamente (Alexander et al., 2003; Emmett et al., 2006 e 2006b; Grice et al., 2007; Leonard et al., 2007; Olsen et al., 2003, Olsen e Zobel, 2007; Sakr et al., 2007 e 2007b) anche se il numero di campioni di questi studi epidemiologici è insufficiente per una statistica robusta. La concentrazione nel siero dei lavoratori tende comunque ad essere correlata alla localizzazione e al tipo di lavoro.

PFOA e PFOS sono leganti deboli, non metabolizzabili, con una struttura che ricorda gli acidi grassi. Anche se non sono direttamente genotossici sembrano stimolare in ratti adenomi soprattutto epatici.

Inoltre è evidente che sia PFOS che PFOA possono attraversare la placenta e che quindi i neonati sono esposti a queste sostanze contenuto nel sangue materno (Midasch et al., 2007). Mancano studi diretti sui feti umani ma in studi su animali sono stati riscontrati effetti sia embriotossici che teratogeni. Mortalità postnatale, malformazioni e sviluppo e crescita deficitarie su cuccioli di roditori possono essere associati a esposizioni con PFOS e PFOA dei genitori (Butenhoff et al., 2002, 2004; Christian et al., 1999; Grasty et al., 2003, 2005; Lau et al., 2003, 2004, 2006; Luebker et al., 2005, 2005b; Tribodeaux et al., 2003). NOAEL per il PFOS per gli effetti sulla progenie nei ratti è risultato 0,4 mg/kg (Luebker et al., 2005).

Genotossicità indiretta: questi composti, pur non essendo direttamente genotossici, sono in grado di alterare le proprietà delle membrane cellulari e quindi di aumentare in modo significativo la genotossicità così come la tossicità di altri composti, presenti in ambiente anche a concentrazioni inferiori a quelle di effetto. Come è stato dimostrato con l'esposizione di una linea cellulare a PFOS insieme ad un genotossico standard (la ciclofosfamide) (Jernbro et al., 2007).

Estrogenicità: PFOS, PFOA e FTOH hanno una debole attività estrogenica *in vitro* (induzione di vitellogenina) e possiedono un effetto antiestrogenico se esposti in combinazione con l'estradiolo (Liu et al. 2007). Questo suggerisce che l'effetto estrogenico dei PFASs può essere mediato dal recettore per l'estrogeno. (potere estrogenico E2=1; PFOS 0.03; PFOA 0.02).

GIUDIZIO SINTETICO SUL GRADO DI PERICOLOSITA'

I composti perfluorurati, in particolare PFOA e PFOS sono diffusi in tutte le parti del globo (compresi i poli) a causa della loro persistenza. Il mezzo di trasporto ed assunzione è, a differenza dei POP clorurati, l'acqua, ed essi si accumulano negli organismi apicali della catena trofica, uomo compreso.

La caratteristica che li rende potenzialmente pericolosi è il fatto che si accumulano non nel grasso, ma nel sangue e nel fegato, rendendosi così biologicamente più disponibili, benché il loro tempo di escrezione dall'organismo sia nell'ordine degli anni.

I loro effetti sono principalmente di natura subletale, comportandosi da interferenti endocrini nel metabolismo dei grassi e avendo sospetta azione estrogenica e cancerogena.

Le concentrazioni misurate nelle acque potabili sono nell'ordine dei ng/L, assai inferiore ai limiti in generali fissati per le acque potabili che sono dell'ordine di 100-500 ng/L. Vi è però ancora una notevole incertezza nella fissazione di questi limiti, poiché sono necessari ulteriori per verificare gli effetti a lungo termine in studi epidemiologici umani.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI E INFORMAZIONI DI SUPPORTO

- 3M. 2002. Phase-Out Plan for POSF-Based Products; U.S. EPA Docket OPPT-2002-0043; Specialty Materials Markets Group, 3M: St. Paul, MN, 2000.
- 3M. 2003. Environmental and health assessment of perfluorooctane sulfonic acid and its salts.

- Alexander B.H., Olsen G.W., Burris J.M., Mandel J.M., e Mandel J.S. (2003) Mortality of employees of perfluorooctanesulfonyl fluoride manufacturing facility. *Occup. Environ. Med.* 60, 722-729.
- Andersen M.E., Clewell H.J., 3rd. Tan Y.M., Butenhoff J.L. e Olsen G.W. (2006) Pharmacokinetic modeling of saturable, renal resorption of perfluoroalkylacids in monkeys-Probing the determinants of long plasma half-lives. *Toxicology* 227, 156-164.
- Ankley GT, Kuehl DW, Kahl MD, Jensen KM, Linnum A, Leino RL, Villeneuve DA. 2005. Reproductive and developmental toxicity and bioconcentration of perfluorooctanesulfonate in a partial life-cycle test with the fathead minnow (*Pimephales promelas*). *Environ Toxicol Chem* 24: 2316-2324.
- Bakker M, Te Biesebeek JD. 2009. Inname van perfluorverbindingen via voiding - voorstel voor monsternamestrategie. Bilthoven, The Netherlands: RIVM, Centre for Substances and Integrated Risk assessment. Letter report 11658 (in Dutch).
- Beach S.A., Newsted J.L. Coady K. e Giesy J.P. (2006) Ecotoxicological Evaluation of perfluorooctanesulfonate (PFOS). *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 186, 133-174.
- BMG - Bundesministeriums für Gesundheit beim Umweltbundesamt (2006), Vorläufige Bewertung von Perfluorierten Tensiden (PFT) im Trinkwasser am Beispiel ihrer Leitsubstanzen Perfluorooctansäure (PFOA) und Perfluorooctansulfonsäure (PFOS), 21.06.06
- Bots J, De Bruyn L, Snijkers T, Van den Branden B, Van Gossum H. 2010. Exposure to perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) adversely affects the life cycle of the damselfly *Enallagma cyathigerum*. *Environ Pollut* 158: 901-905.
- Boudreau TM, Sibley PK, Mabury SA, Muir DGC, Solomon KR. 2003b. Laboratory evaluation of the toxicity of perfluorooctane sulfonate (PFOS) on *Selenastrum capricornutum*, *Chlorella vulgaris*, *Lemna gibba*, *Daphnia magna*, and *Daphnia pulicaria*. *Arch Environ Contam Toxicol* 44: 307-313.
- Butenhoff, J. L., York, R. G., Seacat A. e Luebker D. (2002) Perfluorooctanesulfonate induced perinatal mortality in rat pups in associated with a steep dose-response *Toxicologist* 66, 25
- Calafat A.M., Kuklennyik Z., Reidy J.A., Caudill S.P., Tully J.S. e Needham L.I. (2007) Serum concentrations of 11 polyfluoroalkyl compounds in the u.s. population: Data from the national Health and Nutrition Examination Survey /NHANES) 1999-2000. *Environ. Sci. Technol.* 41: 2237-2242.
- Case MT, York RG, Christian MS. 2001. Rat and rabbit oral developmental toxicology studies with two perfluorinated compounds. *Int J Toxicol* 20: 101-109. In EFSA, 2008.
- Christian M.S., Hoberman A.M. e York A.M. (1999) Combined oral (gavage) fertility, developmental and perinatal/postnatal riproduzione toxicity study of PFOS in rats. Argus Research Laboratories Inc. Horsham, PA US EPA Docket 8EHQ0200-00374.
- Christian MS, Hoberman AM, York RG. 1999. Oral (gavage) cross-fostering study of PFOS in rats. Argus Research Laboratories, Inc. Report no. 418-014: T-6295.13. In EFSA, 2008.
- Consolini S. e Kannan K. (2004) Perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in several organisms including humans from Italy. *Organohalogen Compd.* 66: 5379-5385.
- D'eon, J. C.; Hurley, M. D.; Wallington, T. J.; Mabury, S. A. Atmospheric chemistry of N-methyl perfluorobutane ulfonamidoethanol, C₄F₉SO₂N(CH₃)CH₂CH₂OH: kinetics and mechanism of reaction with OH. *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40 (6), 1862-1868.
- EFSA. 2008. Perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA) and their salts. Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food chain. *The EFSA Journal* 653: 1-131.

- Ellis D.A., Martin J.W., De Silva A.O., Mabury S.A., Hurley M.D., Sulbaek Andersen M.P. e Wallington T.J. (2004) Degradation of fluorotelomer alcohols: a likely atmospheric source of perfluorinated carboxylic acids. *Environ. Sci. Technol.* 38, 3316-3321.
- Emmett E.A., Shofer F.S., Zhang H., Freeman D., Desai C. e Shaw L.M. (2006) Community exposure to perfluorooctanoate: Relationships between serum concentrations and exposure sources. *J. Occup. Environ. Med.* 48, 759-770.
- Emmett E.A., Zhang H., Shofer F.S., Freeman D., Rodway N.V., Desai C. e Shaw L.M. (2006b) Community exposure to perfluorooctanoate: Relationships between serum levels and certain health parameters. *J. Occup. Environ. Med.* 48, 771-779.
- Environment Agency (2004). Environmental Risk Evaluation Report : Perfluorooctanesulphonate (PFOS)
- Environment Agency (Draft2008). Proposed EQS for Water Framework Directive Annex VIII substances : Perfluorooctane sulphonate (PFOS). (Draft in progress)
- Environment Canada (2006). Ecological Screening Assessment Report on Perfluorooctane sulfonate, its salts and its precursors that contains the $C_8F_{17}SO_2$, $C_8F_{17}SO_3$, or $C_8F_{17}SO_2$ moiety.
- EU. 2010. <http://www.priority.substances.wfd.oieau.fr/>
- Falandysz J, Taniyasu S, Gulkowska A, Yamashita N, Schulte-Oehlmann U. *Environ. Sci. Technol.* 2006; 40: 748.
- Giesy J.P. e Kannan K. (2001). Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife. *Environ. Sci. Technol.* 35: 1339-1342.
- Goldenthal EI, Jessup DC, Geil RG, Mehring JS. 1978a. Ninety-day subacute rat toxicity study. International Research and Development Corporation. Report no. 137-085. In EFSA, 2008.
- Goldenthal EI, Jessup DC, Geil RG, Mehring JS. 1978b. Ninety-day subacute rhesus monkey toxicity study. International Research and Development Corporation. Report no. 137-092. In EFSA, 2008.
- Grasty, R. C., Bjork, J. A., Wallace, K. B., Wolf, D. C., Lau, C. S., and Rogers, J. M. (2005). Effects of prenatal perfluorooctane sulfonate (PFOS) exposure on lung maturation in the perinatal rat. *Birth Defects Res. B Dev. Reprod. Toxicol.* 74, 405-416.
- Grasty, R. C., Wolf, D. C., Grey, B. E., Lau, C. S., and Rogers, J. M. (2003). Prenatal window of susceptibility to perfluorooctane sulfonate-induced neonatal mortality in the Sprague-Dawley rat. *Birth Defects Res. B Dev. Reprod. Toxicol.* 68, 465-471.
- Greenpeace (2006), Presence of perfluorinated chemicals in eels from 11 European countries, Greenpeace report, July 2006.
- Grice M.M., Alexander B.H., Hoffbeck R. e Kampa D.M. (2007). Self-reported medical conditions in perfluorooctanesulfonyl fluoride manufacturing workers. *J. Occup. Environ. Med.* 49, 772-779.
- Hanson ML, Sibley PK, Brain RA, Mabury SA, Solomon KR. 2005. Microcosm evaluation of the toxicity and risk to aquatic macrophytes from perfluorooctane sulfonic acid. *Arch Environ Contam Toxicol* 48: 329-337.
- Health Protection Agency (2009). PFOS and PFOA – Toxicological Overview. Version 1. http://www.hpa.org.uk/web/HPAwebFile/HPAweb_C/1246260032570
- Houde M., Martin J.W., Letcher R.J., Solomon K.R. e Muir D.C.G. (2006) Biological monitoring of polyfluoroalkyl substances: a review. *Environ. Sci. Technol.* 40: 3463-3473.
- Houde M., Wells R.S., Fair P.A., Bossart G.D., Hohn A.A., Rowels T.K., Sweeney J.C., Solomon K.R. e Muir D.C.G. (2005) Perfluoroalkyl compounds in free-ranging bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*) from Gulf of Mexico and the Atlantic Ocean. *Environ. Sci. Technol.* 39, 6591-6598.

- HPA-UK. 2007. Maximum acceptable concentrations of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in drinking water
- Jernbro S., Rocha P.S., Keiter S., Skutlarek D., Färber H., Jones P.D., Giesy J.P., Hollert H. e Engwall M. (2007) Perfluorooctane sulfonate increases the genotoxicity of cyclophosphamide in the micronucleus assay with V79 cells. Further proof of alterations in cell membrane properties caused by PFOS. *Environ Sci Pollut Res.* 14, 85-87
- Ji K., Kim Y., Oh S., Anh B., Jo H., Choi K. 2008. Toxicity of perfluorooctane sulfonic acid and perfluorooctanoic acid on freshwater macroinvertebrates (*Daphnia magna* and *Moina macrocopa*) and fish (*Oryzias latipes*). *Environ Toxicol Chem* 27: 2159-2168.
- Jones P.D., Hu W., de Coen W., Newsted J.L. e Giesy J.P. (2003) Binding of perfluorinated fatty acid to serum proteins. *Environmental Toxicology and Chemistry* 22: 2639-2649.
- Kannan K., Choi J.W., Iseki N., Senthilkumar K., Kim D.H., Masunga S. e Giesy J.P. (2002b) Concentration of perfluorinated acids in livers of birds from Japan and Korea *Chemosphere* 49:225-236.
- Kannan K., Consolini S., Falandysz J., Fillmann G., Kumar K.S., Loganathan B.G., Mohd M.A., Olivero J., Van Wouwe N., Yang J.H. e Adous K.M. (2004) Perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in human blood from several countries. *Environ. Sci. Technol.* 38: 4489-4494
- Kannan K., Consolini S., Falandysz J., Oehme G., Focardi S. e Giesy J.P. (2002c) Perfluorooctanesulfonate and related fluorinated hydrocarbons in Marine Mammals, Fishes, and Birds from coast of the Baltic and the Mediterranean seas. *Environ. Sci. Technol.* 36: 3210-3216.
- Kannan K., Newsted J.L., Halbrook R.S. e Giesy J.P. (2002a) Perfluorooctanesulfonate and related fluorinated hydrocarbons in milk and river otters from the United States. *Environ. Sci. Technol.* 36: 2566-2571.
- Kannan K., Tao L., Sinclair E., Pastva S.D., Jude D.J. e Giesy J.P. (2005) Perfluorinated compounds in aquatic organisms at various trophic levels in a Great Lake food chain. *Archive of Environmental Contamination and Toxicology* 48: 559-566.
- Kissa E., *Fluorinated Surfactants and Repellents*, Dekker, New York, NY, USA (2001).
- Lau C., Anitole K., Hodes C., Lai D., Pfahles-Hutches A. e Seed J. (2007) Perfluoroalkyl acids: a review of monitoring and toxicological findings. *Toxicological Sciences* 99, 366-394.
- Lau, C., Butenhoff, J. L., and Rogers, J. M. (2004). The developmental toxicity of perfluoroalkyl acids and their derivatives. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 198, 231–241.
- Lau, C., Thibodeaux, J. R., Hanson, R. G., Narotsky, M. G., Rogers, J. M., Lindstrom, A. B., and Strynar, M. J. (2006). Effects of perfluorooctanoic acid exposure during pregnancy in the mouse. *Toxicol. Sci.* 90, 510–518.
- Lau, C., Thibodeaux, J. R., Hanson, R. G., Rogers, J. M., Grey, B. E., Stanton, M. E., Butenhoff, J. L., and Stevenson, L. A. (2003). Exposure to perfluorooctane sulfonate during pregnancy in rat and mouse. II: Postnatal evaluation. *Toxicol. Sci.* 74, 382–392.
- Leonard R.C., Kreckmann K.H., Akr C.J. e Symons J.M. (2007) retrospective cohort mortality study of workers in polymer production plant including a reference population of regional workers. *Ann. Epidemiol.* [Epub ahead of print].
- Li M-H. 2008. Effects of nonionic and ionic surfactants on sopravvivenza, oxidative stress, and cholinesterase activity of planarian. *Chemosphere* 70: 1796-1803.
- Li M-H. 2009. Toxicity of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid to plants and aquatic invertebrates. *Environ Toxicol* 24: 95-101.

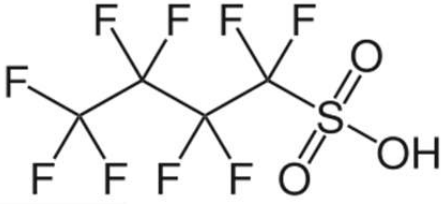
- Liu C., Du Y. e Zhou B. (2007) Evaluation of estrogenic activities and mechanism of action of perfluorinated chemicals determined by vitellogenin induction in primary cultured tilapia hepatocytes. *Aquatic Toxicology* 85, 267-277.
- Loos R., Locoro G., Huber T., Wollgast J., Christoph E.H., de Jager A., Gawlik B.M., Hanke G., Umlauf G. e Zaldivar J-M (2008) Analysis of perfluorooctanoate (PFOA) and other perfluorinated compounds (PFCs) in river Po watershed in N-Italy. *Chemosphere* 71, 306-313.
- Loos R., Wollgast J., Huber T. e Hanke G. (2007) Polar herbicides, pharmaceutical products, perfluorooctanesulfonate (PFOS), perfluorooctanoate (PFOA), and nonylphenol and its carboxylates and ethoxylates in surface and tap waters around Lake Maggiore in Northern Italy. *Anal. Bional. Chem.* 387, 1469-1478.
- Loos R, Gawlik BM, Locoro G, Rimaviciute E, Contini S, Bidoglio G. 2009. EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters. *Env Pollut* 157: 561-568.
- Luebker, D. J., Case, M. T., York, R. G., Moore, J. A., Hansen, K. J., and Butenhoff, J. L. (2005a). Two-generation riproduzione and cross-foster studies of perfluorooctanesulfonate (PFOS) in rats. *Toxicology* 215, 126–148.
- Luebker, D. J., York, R. G., Hansen, K. J., Moore, J. A., and Butenhoff, J. L. (2005b). Neonatal mortality from in utero exposure to perfluorooctanesulfonate (PFOS) in Sprague-Dawley rats: Dose-response, and biochemical and pharmacokinetic parameters. *Toxicology* 215, 149–169.
- M, Heringa MB, Van der Kooi MME, De Voogt P, Van Wezel AP. 2010. Toxicological relevance of emerging contaminants for drinking water quality. *Wat Res* 44: 461-476.
- Martin J.W., Mabury S.A., Solomon K.R. e Muir D.C.G. (2003a) Dietary accumulation of perfluorinated acids in juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environmental Toxicology and Chemistry* 22: 189-195.
- Martin J.W., Mabury S.A., Solomon K.R. e Muir D.C.G. (2003b) Bioconcentration and tissue distribution of perfluorinated acids in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environmental Toxicology and Chemistry* 22: 196-204.
- Martin J.W., Smithwick M.M., Braune B.M., Hoekstra P.F., Muir D.C.G. e Mabury S.A. (2004) Identification of long-chain perfluorinated acids in biota from the Canadian Arctic Environ. Sci. technol. 38: 373-380.
- Martin J.W., Whittle D.M., Muir D.C.G. e Mabury S.A. (2004b) Perfluorinated contaminants in a food web from Lake Ontario Environ. Sci. technol. 38: 5379-5385.
- McDonald et al 2004. Toxicity of perfluorooctane sulfonic acid and perfluorooctanoic acid to *Chironomus tentans*. *Environmental Toxicology and Chemistry* . 23 2116-2123
- McLachlan M., Holmstrom K.E., Reth M. e Berger U. (2007) Riverine discharge of perfluorinated carboxylates from the European Continent. *Environ. Sci. Technol* 41, 7260-7265
- Midasch O., Drexler H., Hart N. e Beckmann M.W. (2007) Transplacental exposure of neonates to perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoate: a pilot study. *Int. Arch. Occup. Environ. Health* 80, 643-648.
- Möller A. 2009. Analysis of poly- and perfluoroalkyl compounds (PFCs) in surface water of the River Rhine using HPLC-MS/MS. Diplomarbeit Fachhochschule Lübeck, Fachbereich Angewandte Naturwissenschaften Studiengang Chemieingenieurwesen. Hamburg, 2009.

- Nakata H., Kannan K., Nasu T., Cho H-S., Snclair E. e Takemura A. (2006) Perfluorinated contaminants in sediments and aquatic organisms collected from shallow water and tidal flat area of the Ariake sea, Japan: environmental fate of perfluorooctane sulfonate in aquatic ecosystems. *Sci. Technol.* 40: 4916-4921.
- Newsted JL, Coadya KK, Beach SA, Butenhoff JL, Gallagher S, Giesy JP. 2007. Effects of perfluorooctane sulfonate on mallard and northern bobwhite quail exposed chronically via the diet. *Environ Toxicol Pharmacol* 23: 1-9.
- OECD (2002), Co-operation on existing chemicals hazard assessment of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and its salts, Environment Directorate, November 2002
- OECD (2002), Co-operation on existing chemicals hazard assessment of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and its salts, Environment Directorate, November 2002
- OECD (2006), Results of the 2006 survey on production and use of PFOS, PFAS, PFOA, PFCA, their related substances and products/mixtures containing these substances, OECD Environment, Health and Safety Publications, Series on Risk Management No. 22, December 2006
- OECD. 2002. Hazard assessment of perfluorooctane (PFOS) and its salts. Environment Directorate. Joint meeting of the chemicals committee and the working party on chemicals, pesticides and biotechnology.
- Olsen G. W., Church T., Miller J.P., Burris J.M. Hansen K.J. e Lendberg J.K. (2003) Perfluorooctanesulfonate and other fluorochemicals in serum of American Red Cross adult blood donors. *Environ. Health Perspect.* 111: 1892-1901.
- Olsen G.W., Burris J.M., Ehresman D.J., Froehlich J.W., Seacat A.M., Butenhoff J.L. e Zobel L.R. (2007b) Half-life of serum elimination of perfluorooctanesulfonate, perfluorohexanesulfonate, and perfluorooctanoate in retired fluorochemical production workers. *Environ. Health Perspect.* 115: 1298-1305.
- Olsen G.W., Burris J.M., Mandel J.H. e Zobel L.R. (1999) Serum Perfluorooctane Sulfonate and Hepatic and Lipid Clinical Chemistry Tests in Fluorochemical Production Employees. *J. Occup. Environ. Med.* 41: 799-806.
- Olsen G.W., e Zobel L.R. (2007) Assessment of lipid, hepatic and thyroid parameters with serum perfluorooctanoate (PFOA) concentrations in fluorochemical production workers. *Int. Arch. Occup. Environ. Health* 81, 231-246.
- Olsen G.W., Mair D.C., Reagen W.K., Ellefson M.E., Ehresman D.J., Butenhoff J.L. e Zobel L.R. (2007). Preliminary evidence of a decline in perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) concentrations in American Red Cross blood donors. *Chemosphere* 68, 105-111.
- Olsen, G. W., Logan, P. W., Hansen, K. J., Simpson, C. A., Burris, J. M., Burlew, M. M., Vorarath, P. P., Venkateswarlu, P., Schumpert, J. C., e Mandel, J. H. (2003b). An occupational exposure assessment of a perfluorooctanesulfonyl fluoride production site: Biomonitoring. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 64, 651-659.
- PERFORCE (2006), Perfluorinated Organic Compound in the European Environment, scientific report, September 2006
- Prevedouros K., Cousins I.T., Buck R.C., Korzeniowski S.H. (2006) Sources, Fate and Transport of Perfluorocarboxylates, *Environ. Sci. Technol.* 40, 32-44.
- RIKZ (2002), Perfluoroalkylated substances, Aquatic environmental assessment, Report RIKZ/2002.043, 1 July 2002

- RIVM 2010. Environmental risk limits for PFOS. A proposal for water quality standards conform the Water Framework Directive. RIVM Report 601714013/2010
- RIWA (2006) Perfluoroalkylcarboxylates and –sulfonates: Emerging Contaminants for Drinking Water Supplies? RIWA, Association of River Waterworks, The Netherlands, June 2006
- RIWA. 2007. Jaarrapport 2006. De Rijn. Nieuwegein, The Netherlands: RIWA-Rijn.
- RIWA. 2008. Jaarrapport 2007. De Rijn. Nieuwegein, The Netherlands: RIWA-Rijn.
- Roos, PH, Angerer, J, Dieter, H, Wilhelm, M, Wölke, D, Hengstler, JG. 2008. Perfluorinated compounds (PFC) hit the headlines. Meeting report on a satellite symposium of the annual meeting of the German Society of Toxicology. Arch. Toxicol. 82:57–59.
- Sakr, C. J., Kreckmann, K. H., Green, J. W., Gillies, P. J., Reynolds, J. L., and Leonard, R. C. (2007b). Cross-Sectional Study of Lipids and Liver Enzymes Related to a Serum Biomarker of Exposure (ammonium perfluorooctanoate or APFO) as Part of a General Health Survey in a Cohort of Occupationally Exposed Workers. J Occup Environ Med. 49, 1086–1096.
- Sakr, C. J., Leonard, R. C., Kreckmann, K. H., Slade, M. D., and Cullen, M. R. (2007). Longitudinal study of serum lipids and liver enzymes in workers with occupational exposure to ammonium perfluorooctanoate. J. Occup. Environ. Med. 49, 872–879.
- Scheirs J. Ed. Modern Fluoropolymers; John Wiley & Sons: New York, 1997
- Schultz M.M., Barofsky D. e Field L.A. (2004) Environ. Sci. Technol. 38: 1828-1835
- Seacat AM, Thomford PJ, Hansen KJ, Clemen LA, Eldridge SR, Elcombe CR, Butenhoff JL. 2003. Subchronic dietary toxicity of potassium perfluorooctanesulfonate in rats. Toxicology 183: 117-131.
- Seacat et al (2002). Subchronic toxicity studies on perfluorooctanesulfonate potassium salt in Cynomolgus monkeys. Toxicol Sci. 68, 249-264.
- Shoeib, M.; Harner, T.; Ikonou, M.; Kannan, K. Environ. Sci. Technol. 2004, 38, 1313-1320.
- Shuetze et al (2010). Occurrence and assessment of perfluorinated chemical in wild fish from Northern Germany. Chemosphere
- Thibodeaux JR, Hanson RG, Rogers JM, Grey BE, Barbee BD, Richards JH, Butenhoff JL, Stevenson LA, Lau C. 2003. Exposure to perfluorooctane sulfonate during pregnancy in rat and mouse. I. Maternal and prenatal evaluations. Toxicol Sci 74: 369-381.
- Thibodeaux, J. R., Hanson, R. G., Rogers, J. M., Grey, B. E., Barbee, B. D., Richards, J. H., Butenhoff, J. L., Stevenson, L. A., and Lau, C. (2003). Exposure to perfluorooctane sulfonate during pregnancy in rat and mouse. I: Maternal and prenatal evaluations. Toxicol. Sci. 74, 369– 381. [Erratum to Toxicol. Sci. 2003; 74; 369-381: Toxicol. Sci. 82, 359.]
- Thomford P. 2002. 104-Week dietary chronic toxicity and carcinogenicity study with perfluorooctane sulfonic acid potassium salt (PFOS; T-6295) in rats. Covance Laboratories, Inc. Report no. 6329-183. In EFSA, 2008.
- Tittlemier SA, Pepper K, Edwards L, Tomy G. J. Chromatogr. A 2005; 1066: 189.
- Tomy G.T., Budakowski W., Halldorson T., Helm P.A., Sten G.A., Friesen K., Pepper K., Tittlemier S.A., Fisk A.T. (2004) Fluorinated organic compounds in a eastern arctic marine food web Environmental Science and Technology 38: 6475-6481
- U.S. Environmental Protection Agency (U.S. EPA). (2002), Revised draft hazard assessment of perfluorooctanoic acid and its salts, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Pollution Prevention and Toxics, Risk Assessment Division, November 4, 2002

- U.S. Environmental Protection Agency (U.S. EPA). (2006) Announcement of Stewardship Programme by Administrator Stephen L. Johnson. <http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pubs/pfoastewardship.htm>.
- U.S. Environmental Protection Agency In Federal Register, 2002; Vol. 67, pp 11008-11013
- US-EPA. 2009. Provisional Health Advisories for Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Perfluorooctane Sulfonate (PFOS). US-EPA, Office of Water
- Van de Vijver K.I., Hoff P.T., Das K., Van Dongen W., Esmans E.L., Jauniaux T., Bouquegneau J.M., Blust R. e de Coen W. (2003) Perfluorinated chemicals infiltrate ocean waters: link between exposure levels and stable isotope ratios in marine mammals. *Environmental Science and Technology* 37: 5545-5550.
- Vanden Heuvel J.P., Kuslikis B.I., Van Rafelghem M.J. e Peterson R.E. (1991a) Tissue distribution, metabolism, and elimination of perfluorooctanoic acid in male and female rats. *Journal of Biochemical Toxicology* 6: 83-92.
- Vanden Heuvel J.P., Kuslikis B.I., Van Rafelghem M.J. e Peterson R.E. (1991b) Disposition of perfluorodecanoic acid in male and female rats. *Toxicology and Applied Pharmacology* 107: 450-459.
- Villagrasa M., M.L. de Alda, D. Barceló, (2006), Environmental analysis of fluorinated alkyl substances by liquid chromatography–(tandem) mass spectrometry: a review, *Anal Bioanal Chem* (2006) 386: 953–972
- Xu, L.; Krenitsky, D. M.; Seacat, A. M.; Butenhoff, J. L.; Anders, M. W. Biotransformation of N-Ethyl-N-(2-hydroxyethyl)perfluorooctanesulfonamide by rat liver microsomes, cytosol, and slices and by expressed rat and human cytochromes P450. *Chem. Res. Toxicol.* 2004, 17, 767-775.

Acido Perfluorobutansolfonico (PFBS)

Nome:	Acido perfluorobutansolfonico (PFBS)
Sinonimi:	Acido Nonafluorobutansolfonico
Classe chimica:	Composti perfluoroalchilici (PFCs)
Numero CAS:	375-73-5
Formula molecolare:	 $C_4HF_9O_3S$

Il PFBS è il composto chimico perfluorurato utilizzato come sostituto del PFOS e attualmente è stato riscontrato in quantità significative, in tutti i compartimenti acquatici.

(Kallenborn, 2004)

RISCHIO SANITARIO

Rischio subcronico Limite di rischio sanitario non cancerogeno (nHRLsubchronic)	9 µg/L	2011 Health Risk Limits for Groundwater
Dose di riferimento	0.0042 mg/kg per giorno	
Dose di partenza	60 mg/kg-d (NOAEL, Leider et al 2009)	
Dose equivalente per l'uomo	0.42 mg/kg-giorno	
Effetti critici	Riduzione dell'emoglobina e dell'ematocrito, cambiamenti istologici dei reni, crescita del volume del fegato con aumento di incidenza dell'ipertrofia epatocellulare.	

Rischio cronico Limite di rischio sanitario non cancerogeno	7 µg/L	2011 Health Risk Limits for Groundwater
Dose di riferimento	0.0042 mg/kg per giorno	

Dose di partenza	60 mg/kg-d (NOAEL, Leider et al 2009)	
Dose equivalente per l'uomo	0.42 mg/kg-giorno	
Effetti critici	Riduzione dell'emoglobina e dell'ematocrito, cambiamenti istologici dei reni	
Ulteriori organi bersaglio	Sistema circolatorio (sangue), fegato e reni.	

PROPRIETA' CHIMICHE-FISICHE

		Master reference
Peso molecolare	300.10 g/mol	
Solubilità in acqua	Non disponibile	
Coefficiente di ripartizione ottanolo-acqua (log Kow)	Non disponibile	
Costante di dissociazione acida (pKa)	Non disponibile	

USI ED EMISSIONI AMBIENTALI

Use area	Master reference
Prodotti di consumo: tappeti, indumenti.	

DESTINO AMBIENTALE

DEGRADAZIONE

		Master reference
Idrolisi	Non è stata osservata degradazione	
Fotolisi		
Biodegradazione		

DISTRIBUZIONE AMBIENTALE

		Master reference
Assorbimento		
Volatilizzazione	Non è volatile	2011 Health Risk Limits for Groundwater
Bioaccumulo	Non è stato osservato bioaccumolo nel biota	Kallenborn et. al., 2004
Trasporto a lungo raggio		

CONCENTRAZIONI NEGLI AMBIENTI ACQUATICI

Compartimenti	Concentrazioni misurate	Master reference
Acqua dolce, fiumi e laghi	Fuxin, Cina: - acqua del fiume = 297 – 426 ng/l - acque sotterranee = 5.05 – 872 ng/l	Jia Bao et. al., 2011
	Acqua del rubinetto: • Stoccolma : 0.96 ng/l • Antwerp, Belgio : 2.94 ng/l • Amsterdam : 7.61 – 18.8 ng/l • Ispra, Italia : 0.5 ng/l	Ullah et. al., 2011
	Giappone: o lago Shikotsu, Hokkaido: < 27 ng/l o Tokyo bay : < 48 ng/l o Osaka bay : < 60 ng/l o Hiroshima bay : <60 ng/l	Taniyasu et. al., 2003
	Taiwan, fiume Touchien e Xiaoli: • Concentrazione media dei fiumi = 5.7 ng/l • Effluente finale dopo il processo di <u>wafer photolithographic nel SEM-A</u> (impianto di fabbricazione di semiconduttori che utilizzano i PFCs) = 75.43 ng/l	Yu-Chen Lin et. al., 2009
Effluenti fognari	Norvegia : 20 ng/l Finlandia : 50 ng/l	Kallenborn et. al., 2004
Sedimenti	Fuxin, Cina: 0.20 ng/l	Jia Bao et. al., 2011
Mare	Germania: - Mare del Nord: 1.1 – 3.9 ng/l - Estuario del fiume Elba: 1.5 ng/l	Ahrens et. al., 2009(a)
Biota: pesci d'acqua dolce	Tokyo bay: ▪ spigola comune: < 138 ng/ml ▪ sogliola = sangue : < 61 ng/ml; fegato: < 142 ng/ml ▪ Japanese stingfish = sangue: < 21 ng/ml; fegato: < 67 ng/ml <u>Osaka bay:</u> ▪ spigola comune = sangue: < 11 ng/ml; fegato: < 40 ng/ml ▪ sgombero giapponese = sangue: < 8 ng/ml; fegato: < 53 ng/ml <u>Lago Biwa:</u> ▪ carpa = fegato : < 43 ng/ml	Taniyasu et. al., 2003

Biota: mammiferi marini	<i>Phoca vitulina</i> , Mare del Nord, German Bight: • fegato = 0.32 ng/g • reni = 0,10 ng/g • polmoni = 0.17 ng/g • cuore = 0.13 ng/g • sangue = 4.32 ng/g • tessuti lipidici = $12 \pm 22 \mu\text{g}$	Ahrens et. al., 2009(b)
	<i>Phoca vitulina</i> , Dutch Wadden Sea: • milza = 2.17 ng/g	Van de Vijver et. al., 2005
Biota: uccelli	Tokyo bay: - o <i>Corvus corone</i> = fegato: < 45 ng/g - o <i>Anas platyrhynchos</i> = fegato: < 44 ng/g - o <i>Anas acuta</i> = fegato: < 45 ng/g	Taniyasu et. al., 2003

RISCHI ED EFFETTI

TOSSICITA' ACUTA ORGANISMI ACQUATICI

Alghe	Acqua dolce	Alga <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> : EC50 = 20250 mg/l (96 h growth inhibition)	Rosal et. al., 2010
	Mare	Nessun dato disponibile	
Invertebrati	Acqua dolce	Nessun dato disponibile	
	Mare	Nessun dato disponibile	
Pesci	Acqua dolce	Zebrafish: • LC50 = > 3000 mg/l • EC50 = 1529.32 mg/l • LOEC = 500 mg/l • NOEC = 250 mg/l	Hagenaars et. al., 2011
	Mare	Nessun dato disponibile	

ASPETTI FARMACOCINETICI

		Master reference
Tossicità orale: <u>Sprague-Dawley</u> <u>rats</u>	Nei 90 giorni di studio, non sono stati evidenziati effetti correlati alla tossicità, come mortalità, perdita di peso o effetti neuronal. Nei maschi trattati con 200 e 600 mg/kg per giorno, è stata osservata una riduzione del numero di globuli rossi e di emoglobina. Anche il valore dell'ematocrito è risultato inferiore. Nelle femmine trattate con 600 mg/kg per giorno, il valore	Lieder et. al., 2009

	totale di proteine e albumina è risultato inferiore. Alla concentrazione di 600 mg/kg per giorno si è osservata iperplasia nello stomaco, con qualche necrosi nelle mucose. Nei reni è stata evidenziata una iperplasia nelle cellule epiteliali dei tuboli papillari e nei dotti che innervano la regione midollare. NOAEL per le <u>femmine</u>: 600 mg/kg-day. NOAEL per i <u>maschi</u> : 60 mg/kg-day basato sugli effetti ematologici	
Topi	Il limite quantitativo (LOQ) per le urine: 0.010µg/mL; feci: 0.040µg/g; fegato: 0.050µg/g and siero:0.010µg/mL. Dose amministrata per endovena: <u>30 mg/kg K+PFBS</u>. Dopo 24 ore il 70 % della dose è stata ritrovata nelle urine. Emivita del PFBS : Maschi = orale 4.68±0.43 h; endovena 4.51±2.22 h Femmine = orale 7.42±0.79 h; endovena 3.96±0.21 h Tmax : Maschi = orale 0.42±0.08 h Femmine = orale 0.33±0.08 h Cmax : Maschi = orale 86±5 µg/mL ; i.v. 142±22 µg/mL Femmine = orale 102±15 µg/mL; i.v. 120±6 µg/mL	Olsen et. al., 2008
Scimmie <i>Cynomolgus</i>	Amministrata di una dose di <u>10 mg/kg K+PFBS</u> <u>endovena</u>. Emivita : Maschi 95.2 ± 27.1 h Femmine 83.2 ± 41.9 h.	Olsen et. al., 2008
Uomo	E' stata testata una concentrazione di <u>363 ng/mL</u>. Nei 180 giorni di studio l'emivita plasmatica è 25.8 giorni. Le femmine hanno un tempo di eliminazione maggiore, che corrisponde a <u>45.7 giorni</u>. Le urine sono la via di eliminazione preferenziale.	Olsen et. al., 2008
CMR	PFBS non è stato classificato come potenziale cancerogeno.	

Tempo di dimezzamento

PFBS ha un tempo di eliminazione dal siero molto rapido rispetto al PFOS nei topi, scimmie e nell'uomo, dovuto alla sua corta catena perfluorata. Le urine sembrano essere la via preferenziale di eliminazione.

Organismi	PFBS	Master reference
Topi	0.2 giorni	Gannon et. al., 2011
Scimmie	4 giorni	
Uomo	26 giorni	

BIBLIOGRAFIA

- Ahrens, L., Plassmann, M., Xie, Z., Ebinghaus, R., 2009 (a). Determination of polyfluoroalkyl compounds in water and suspended particulate matter in the river Elbe and North Sea, Germany. *Front. Environ. Sci. Engin. China*, 3(2): 152–170.
- Ahrens, L., Siebert, U., Ebinghaus, R., 2009(b). Total body burden distribution of polyfluorinated compounds in harbour seals (*Phoca vitulina*) from German Bight. *Marine Pollution Bulletin* 58, 520–525.
- Bao, J., Liu, W., Liu, L., Jin, Y., Dai, J., Ran, X., Zhang, Z., Tsuda, S., 2011. Perfluorinated Compounds in the Environment and the Blood of Residents Living near Fluorochemical Plants in Fuxin, China. *Environ. Sci. Technol.*, 45, 8075–8080.
- Gannon, S.A., Johnson, T., Nabha, D.L., Serexa, T.L., Buck, R.C., Loveless, S.E., 2011. Absorption, distribution, metabolism, and excretion of [1-¹⁴C] perfluorohexanoate ([¹⁴C]-PFHx) in rats and mice. *Toxicology* 283, 55–62.
- Health Risk Limits for Groundwater, 2011. Health Risk Assessment Unit, Environmental Health Division 651-201-4899, 651-201-5797 TDD
- Hagenaars, A., Vergauwen, L., De Coen, W., Knapen, D., 2011. Structure–activity relationship assessment of four perfluorinated chemicals using a prolonged zebrafish early life stage test. *Chemosphere* 82, 764–772.
- Kallenborn, R., Berger, U., Jarnberg, U., 2004. Perfluorinated alkylated substances (PFAS) in the Nordic environment.
- Lieder, P.H., York, R.G., Hakesa, D.C., Shu-Ching Chang, Butenhoff, J.L., 2009. Toxicological evaluation of potassium perfluorobutanesulfonate in a 90 day oral gavage study with Spague-Dawley rats. *Toxicology* 255(1-2):45-52.
- Olsen, G.W., Shu-Ching Chang, Noker, P.E., Gorman, G.S., Ehresmann, J.G., Lieder, P.H., Butenhoff, J.L., 2008. A comparison of the pharmacokinetics of perfluorobutanesulfonate (PFBS) in rats, monkeys, and humans. *Toxicology* 256(1-2):65-74.
- Rosal, R., Rodea-Palomares, I., Boltes, K., Fernandez-Pinas, F., Leganes, F., Petre, A., 2010. Ecotoxicological assessment of surfactants in the aquatic environment: Combined toxicity of docusate sodium with chlorinated pollutants. *Chemosphere* 81, 288–293.
- Taniyasu, S., Kannan, K., Hanari, N., Yamashita, N., 2003. A survey of perfluorooctane sulfonate and related perfluorinated organic compounds in water, fish, birds and humans in Japan. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 2634–2639.
- Ullah, S., Alsberg, T., Berger, U., 2011. Simultaneous determination of perfluoroalkyl phosphonates, carboxylates, and sulfonates in drinking water. *Journal of Chromatography A*, 1218, 6388– 6395.
- Van de Vijver, K., Hoff, P., Adas, K., Brasseur, S., Van Dogen, W., Esmans, E., Reijnders, P., Blust, R., Coen, W., 2005. Tissue distribution of Perfluorinated chemicals in Harbor Seals (*Phoca vitulina*) from the Dutch Wadden Sea. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 6978–6984.
- Yu-Chen Lin, A., Panchangam, S.C., Chao-Chun Lo, 2009. The impact of semiconductor, electronics and optoelectronic industries on downstream perfluorinated chemical contamination in Taiwanese rivers. *Environmental Pollution* 157, 1365–1372.

ACIDO PERFLUOROESANOICO (PFH_xA) E ACIDO PERFLUOROESANSOLFONICO (PFH_xS)

PFH _x A	PFH _x S	
Acido perfluoroesanoico	Acido perfluoroesansolfonico	
CAS number: 307-24-4	CAS number: 432-50-7	
C ₆ HF ₁₁ O ₂	C ₆ HF ₁₃ SO ₂	DuPont 2008
Peso molecolare: 314 g/mol	438 g/mol	
pKa = 2 – 3	pKa = < -1	
Bassa biopersistenza e bassa tossicità	Elevate biopersistenza	

PROPRIETA' CHIMICHE-FISICHE PFH_xA

		Master reference
Peso molecolare	314.053 g/mol	
Solubilità in acqua		
Pressione di vapore		
Costante di Henry		
Coefficiente di ripartizione ottanolo-acqua	Non misurabile	
Coefficient carbonio-acqua (log K _{oc})	Log K _{oc} PFH _x S : 0.97 L/Kg	
Costante di dissociazione acida (pKa)	pKa = 2-3	DuPont, 2008

EMISSIONI AMBIENTALI PFH_xA

Usi	Emissione stimata nei fiumi	Master reference
Flusso annuale nei fiumi europei PFH _x A	Europa = 2.8 t/anno	McLachlan et. al., 2007
Usi del PFH _x A	Non noti	

DISTRIBUZIONE AMBIENTALE PFH_xA

		Master reference
Assorbimento		
Volatilizzazione		
Bioaccumulo	Basso potenziale di bioaccumolo	EPA, 2009

CONCENTRAZIONI NEGLI AMBIENTALI ACQUATICI

Compartimento	Concentrazione misurata	Master reference
Acqua dolce PFHxA	Fiumi europei: 18 ng/l fino a un massimo di 32 ng/l nel Tamigi	OECD, 2007
	USA Great Lakes: 1 ng/l	Kannan et. al., 2005
	Danubio : 3 ng/l Loira: 3.4 ng/l Senna: 13.3 ng/l Elba: 15.4 ng/l Reno: 18.2 ng/l Po: 19 ng/l Tamigi: 32 ng/l	McLachlan et. al., 2007
	Fiumi Taiwan: - Acque superficiali = 2 - 3 ng/l - Affluente finale dopo trattamento (impianto che fabbrica semiconduttori utilizzando i PFCs) = 76.4 ng/l	Yu-Chen Lin et. al., 2009
Acqua potabile PFHxA	Stoccolma, Svezia: 2.86 ng/l Ispra, Italia: 2.1 ng/l Antwerp, Belgio: 3 ng/l Amsterdam, Olanda: 5.15 ng/l	Ullah et. al., 2011
Acque costiere PFHxA	Mare del Nord: 0.08 - 4.39 ng/l	Kallenborn et. al., 2004
	Mare del Nord, German Bight : 0.47 – 9.56 ng/l	Ahrens et. al., 2009
Sedimento PFHxA	Norvegia: 140 pg/g = 0.14 ng/g Finlandia: 30 pg/g = 0.03 ng/g	Kallenborn et. al., 2004
Acque costiere PFHxS	Giappone: - Tokyo bay : < 7.1 ng/l - Osaka bay : <8.8 ng/l - Ariake bay : < 11 ng/l	Taniyasu et. al., 2003
Sedimento PFHxS	Fanghi di depurazione in Danimarca: 0.4 – 10.7 ng/g	Bossi et. al., 2008
Biota PFHxS	Alghe bentoniche, USA Grandi Laghi: 2 ng/l Anfipodi, USA Grandi Laghi: 1 ng/l, Gamberi, USA Grandi Laghi: 2 ng/l	Kannan et. al., 2005
Biota: pesci marini PFHxS	Pescespada, fegato, mar Mediterraneo: 7 – 10 ng/g Tonno, mar Mediterraneo: 7 ng/g Salmone atlantico : 7.5 ng/g	Kannan et. al., 2002
	Tokyo bay: Flat fish = sangue : 121 ng/ml; fegato : 7 –	Taniyasu et. al., 2003

	19 ng/ml - Japanese stingfish = sangue: 28 – 38 ng/ml; fegato : < 11 ng/ml Osaka bay: - Sgombro giapponese = sangue : 3.7 ng/ml; fegato : < 7.6 ng/ml	
	<i>Pleuronectes platessa</i>, Danimarca : 0.8 ng/l <i>Platichthys flesus</i>, Danimarca : 0.8 ng/l <i>Anguilla anguilla</i>, Danimarca : 0.8 – 1.6 ng/l	Bossi et. al., 2008
Biota: pesci di lago PFHxS	salmone, Michigan USA : 17 ng/l Trota marrone, Michigan USA : 34 ng/l Carpa, Michigan USA : 34 ng/l	Kannan et. al., 2005
Biota: uccelli marini PFHxS	Korea – Giappone : < 34 ng/g	Kannan et. al., 2005
	Cormorano fegato, Sardegna : 7 ng/g	Kannan et. al., 2002
	Giappone: <i>Anas platyrhynchos</i> = fegato: < 5.5 ng/g <i>Anas acuta</i> = fegato: 2.6 ng/g; sangue: 6 – 20 ng/g <i>Larus crassirostris</i> = fegato: < 7.5 ng/g	Taniyasu et. al., 2003
Biota: mammiferi marini PFHxS	Foca, paesi nordici : 0.67 – 10 ng/g	Kallenborn et. al., 2004
	Delfini, mar Mediterraneo: - fegato = 7 ng/g; - muscolo = 19 ng/g Balenottera : fegato = 19 ng/g Foca, Artico: maschi = 38 ng/g	Kannan et. al., 2002

CONCENTRAZIONI PFHxS

Compartment	Measured environmental concentration	Master reference
Visone	Kalamazoo, Michigan : 21 ng/g	Kannan et. al., 2005
Rana verde	Kalamazoo, Michigan : 6 ng/g	
Tartaruga	Macomb County, Michigan : 1 ng/g	
Bald eagle	Michigan : 19 ng/g	
UOMO (siero)	USA : Los Angeles = 2.1 – 12.4 ng/mg Boston = 1.4 – 12.6 ng/mg Seattle = 1.4 – 40.3 ng/mg Hagerstown = 2.1 – 66.3 ng/mg	Olsen et. al., 2003
	Giappone, Tokyo bay = siero : < 2.7 ng/g; sangue: 1 – 3.8 ng/g	Taniyasu et. al., 2003

CONCENTRAZIONE MEDIA NEGLI EFFLUENTI

	PFHxA	PFHxS	
Effluenti fognari	Norvegia: 14 ng/l	Norvegia: 3 ng/l	Kallenborn et. al., 2004
	Finlandia: 8.5 ng/l	Finlandia: 4 ng/l	
Effluenti di discarica	Norvegia: 70 ng/l	Norvegia: 40 ng/l	
	Finlandia: 140 ng/l	Finlandia: 150 ng/l	

RISCHI ED EFFETTI

TOSSICITA' ACUTA PFHxA

Alghe	Acqua dolce	<i>Scenedesmus obliquus</i> : PFHxA non inibisce la crescita algale	Wei Liu, 2008
		Algae 72 hr <u>NOEC</u> : 50 mg/L	DuPont 2008
	Mare		
Invertebrati	Acqua dolce	Daphnia: 48 hr <u>EC50</u> : >100 mg/L	DuPont 2008
	Mare		
Pesci	Acqua dolce	96 hr <u>LC50</u> : >100 mg/L	DuPont 2008
	Mare		

TOSSICITA' ACUTA NEI MAMMIFERI PFHxA

Topi	NOAEL per la tossicità subcronica: 20 mg/kg/day NOAEL per la tossicità di riproduzione: 500 mg/kg/giorno NOAEL per tossicità neuronale: 500 mg/kg/giorno Emivita nel sangue : male 5 ore, female 2 ore.	EPA , 2009
	NOAEL basata sugli effetti renali: • Maschi = <u>50 mg/kg/giorno</u> • Femmine = <u>200 mg/kg/giorno</u>	Chengelis et al., 2009
	Test di Ames (Bacterial Reverse Mutation), negativo ■ Non sono stati evidenziati effetti genotossici e/o mutageni	DuPont 2008
	<u>Oral 90-day effetti sub-cronici</u> : NOAEL 20 mg/kg/day <u>Riproduzione</u> : NOAEL 500 mg/kg/giorno <u>Sviluppo</u> : NOAEL 100 mg/kg/giorno	DuPont 2008

	(NOAEL = no observed adverse effect level)	
--	--	--

Tempo di eliminazione $t_{1/2}$

	PFHxA	PFHxS	
Topi	0.2–0.05 giorni	No data	Gannon et. al., 2011
Scimmie	1 giorno	100 giorni	
		Maschi : 141 giorni Femmine : 87 giorni	Lau et. al., 2007
	< 24 ore	100 giorni	Lieder, 2006
Uomo	No data	<u>3000 giorni</u>	Gannon et. al., 2011
		<u>8.5 giorni</u>	Lau et. al., 2007

Parametri farmacocinetici PFHxA

		2 mg/kg		100 mg/kg	
		Maschi	Femmine	Maschi	Femmine
Ratti	Half-life (h)	1.7	0.5	1.5	0.7
	Cmax (µg equiv.h/g)	6	6	246	207
	Tmax (h)	0.7	0.3	0.8	0.4
	AUCinf (µg equiv.h/g)	16	5	650	249
	AUC inf/D (µg equiv./g)	8	2	6	2
Topi	Half-life (h)	ND	ND	ND	ND
	Cmax (µg equiv.h/g)	8	8	367	341
	Tmax (h)	0.3	0,3	0.5	0.5
	AUC24 (µg equiv.h/g)	23	7	1163	577
	AUC168 (µg equiv.h/g)	24	8	1223	638
	Percent AUC eliminated by 24 h	96	88	95	90
	AUC inf/D (µg equiv./g)	12	4	12.2	6.4

	Topo maschio	Topo femmina	
Cmax	30 min	15 min	Gannon et. al., 2011
Emivita nel sangue	1.5 – 1.7 h	0.5–0.7 h	

La principale via di eliminazione sono le urine.

PFHxA, come gli altri composti perfluoro carbossilici, non viene metabolizzato da ratti e topi. Circa il 100% della dose viene eliminato tramite le urine nelle prime 24 ore dopo la somministrazione.

Gannon et. al., 2011

BIBLIOGRAFIA

- Bossi, R., Strand, J., Sortkjaer, O., Larsen, M.M., 2008. Perfluoroalkyl compounds in Danish wastewater treatment plants and aquatic environments. *Environ Int.*; 34(4):443-50. Epub 2007 Nov 26.
- Chengelis, C.P., Kirkpatrick, J.B., Radovsky, A., Shinohara, M., 2009. A 90-day repeated dose oral (gavage) toxicity study of perfluorohexanoic acid (PFHxA) in rats (with functional observational battery and motor activity determinations) *Reproductive Toxicology* 27, 342-351.
- DuPont 2008. DuPont Surface Protection Solutions : DUPONT™ CAPSTONE™ REPELLENTS AND SURFACTANTS.
- EPA Office of Water, October 15, 2009. Robert W. Rickard, Ph.D., D.A.B.T.
- Gannon, S.A., Johnsonb, T., Nabba, D.L., Serexa, T.L., Bucke, R.C., Loveless, S.E., 2011. Absorption, distribution, metabolism, and excretion of [1-14C] perfluorohexanoate ([14C]-PFHx) in rats and mice. *Toxicology* 283, 55–62.
- Kannan, K., Corsolini, S., Falandysz, J., Oehme, G., Focardi, S., Giesy, A., 2002. Perfluorooctanesulfonate and Related Fluorinated Hydrocarbons in Marine Mammals, Fishes, and Birds from Coasts of the Baltic and the Mediterranean Seas. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 3210-3216.
- Kannan, k., Tao, L., Sinclair, E., Pastva, S.D., Jude, D.J., Giesy, J.P., 2005. Perfluorinated Compounds in Aquatic Organisms at Various Trophic Levels in a Great Lakes Food Chain. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 48, 559–566.
- Kallenborn, R., Berger, U., Jarnberg, U., 2004. Perfluorinated alkylated substances (PFAS) in the Nordic environment .
- Lau, C., Anitole, K., Hodes, C., Lai, D., Pfahles-Hutchens, A., Seed, J., 2007. Perfluoroalkyl Acids: A Review of Monitoring and Toxicological Findings. *Toxicological science*, 99(2), 366–394.
- Liu, W., Chen, S., Quan, X., Jin, Y.H., 2008. Toxic effect of serial perfluorosulfonic and perfluorocarboxylic acids on the membrane of a freshwater alga measured by flow cytometry. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 27, No. 7, pp. 1597–1604.
- McLachlan, M., Holmstrom, K., Reth, M., Berger, A., 2007. Riverine Discharge of Perfluorinated Carboxylates from the European Continent. *Environ. Sci. Technol.*, 41 (21), 7260–7265
- Taniyasu, S., Kannan, K., Hanari, N., Yamashita, N., 2003. A survey of perfluorooctane sulfonate and related perfluorinated organic compounds in water, fish, birds and humans in Japan. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 2634-2639.
- Ullah, S., Alsberg, T., Berger, U., 2011. Simultaneous determination of perfluoroalkyl phosphonates, carboxylates, and sulfonates in drinking water. *Journal of Chromatography A*, 1218, 6388– 6395.

ACIDO PERFLUOROEPPTANOICO (PFHpA)

Nome:	Acido perfluoroepptanoico (PFHpA)
Sinonimi:	
Classe chimica:	Composti alchilici perfluorurati (PFCs)
Numero CAS:	375-85-9
Formula molecolare:	C ₇ HF ₁₃ O ₂ CF ₃ (CF ₂) ₆ CO ₂

PROPRIETA' CHIMICHE-FISICHE

		Master reference
Peso molecolare	364. 06 g/mol	
Solubilità in acqua	Nessun dato disponibile	
Pressione di vapore	Nessun dato disponibile	
Costante di dissociazione acida (pKa)	Nessun dato disponibile	

USI ED EMISSIONI AMBIENTALI

Usi	Master reference
Rivestimenti delle confezioni per alimenti Divani e moquette	Environmental working group

DESTINO AMBIENTALE DEGRADAZIONE

		Master reference
Idrolisi	Non è stata osservata degradazione	
Fotolisi		
Biodegradazione		

CONCENTRAZIONE NELL'AMBIENTE ACQUATICO

Compartimento	Concentrazione ambientali misurate	Master reference
Acqua dolce, fiumi e laghi	Giappone : - Flusso totale delle acque reflue : 2.6 t/anno. - Acque di scarico dell'effluente secondario: 7.9 ng/l	Murakami et. al., 2008

	Flusso totale stimato nei fiumi europei = 0.96 tonn/year ▪ Loira : 0.90 ng/l ▪ Danubio : 0.95 ng/l ▪ Reno : 1.8 – 3.3 ng/l ▪ Elba : 2.7 ng/l ▪ Senna : 3.7 ng/l ▪ Tamigi : 4.1 ng/l ▪ Po : 6.6 ng/l	McLachlan et. al., 2007
	Fiume Elba, Germania : • Effluenti delle acque reflue = 2.1 – 15.7 ng/l • Acque di superficie = 1.3 – 2.4 ng/l	Ahrens et. al., 2009 (a)
	Mare del Nord, Germania : 0.48–0.61 ng/l Fiume Elba, Germania: ▪ estuario = 0.76 – 1.1 ng/l ▪ acque salmastre = 1.2 – 2.6 ng/l ▪ città di Hamburg = 2.7 ng/l ▪ tratto da Lauenburg a Hamburg = 2.2 – 3.9 ng/l	Ahrens et. al., 2009 (b)
	Fiume Yodo, Giappone: • acqua di superficie = 2 – 4 ng/l • acqua finale del rubinetto = 4.5 – 4.9 ng/l	Shivakoti et. al., 2010
	Fiumi di Taiwan: ▪ acqua di superficie = 0.1 ng/l ▪ effluente finale dopo il trattamento con <u>wafer photolithographic process in the SEM-A</u> (impianto di fabbricazione di semiconduttori che utilizzano i PFCs) = 8.8 ng/l	Yu-Chen Lin et. al., 2009
Biota : invertebrati	Anfipodi, mare di Barents : 0.42 ng/g	Haukas et. al., 2007
Biota: pesci marini	Merluzzo, mare di Barents : 0.44 ng/g	
Biota: uccelli marini	Mare di Barents : • Black guillemot, <i>Cephus grylle</i> : 0.83 ng/g • Gabbiano, <i>Larus hyperboreus</i>: 0.56 ng/g	
Biota: uomo	Latte umano, Massachusetts, USA : 10 – 23.4 pg/ml	Lin Tao et. al., 2008
	Sangue, USA : ▪ Bambini, 12 – 19 anni = 0.6 – 1.1 µg/l ▪ Giovani, 20 anni = 0.5 – 0.6 µg/l ▪ Adulti maschi = 0.3 – 0.8 µg/l ▪ Adulti femmine = 0.4 – 0.6 µg/l	Center for disease control and prevention

RISCHI ED EFFETTI **TOSSICITA' ACUTA**

Alghe	Acqua dolce	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> : 72 h EC50 = >100 mg/l	Hoke et. al., 2012
	Mare	Nessun dato disponibile	
Invertebrati	Acqua dolce	Daphnia 48 h: LC50 = > 100 mg/l	Hoke et. al., 2012
	Mare	Nessun dato disponibile	
Pesci	Acqua dolce	Nessun dato disponibile	
	Mare	Nessun dato disponibile	

PARAMETRI TOSSICOCINETICI

Il PFHpA viene eliminato più rapidamente tramite le urine rispetto al PFOA, probabilmente poiché il PFOA si lega alle proteine del sangue contrariamente al PFHpA.

Il PFHpA nei topi maschi è eliminato rapidamente tramite le urine. Il 92 % della dose viene eliminata dopo 120 ore dall'iniezione intraperitoneale.

	Topo maschio	Topo femmina	Master reference
Emivita : t $\frac{1}{2}$	0.1 giorni	0.05 giorni	Ohmori et. al., 2003
Escrezione renale totale (Total Renal clearance) CLTOT	1603.9 ml/giorno/kg	3070.5 ml/giorno/kg	
Volume aparente di distribuzione (Volume of distribution in steady state) Vss	196.2 ml/kg	200.6 ml/kg	

BIBLIOGRAFIA

- Ahrens, L., Felizeter, Sturm, R., Xie, Z., Ebinghaus, R., 2009 (a). Polyfluorinated compounds in waste water treatment plant effluents and surface waters along the River Elbe, Germany. *Marine Pollution Bulletin* 58, 1326–1333.
- Ahrens, L., Plassmann, M., Xie, Z., Ebinghaus, R., 2009 (b). Determination of polyfluoroalkyl compounds in water and suspended particulate matter in the river Elbe and North Sea, Germany. *Front. Environ. Sci. Engin. China*, 3(2): 152–170.
- Center for disease control and prevention. *National Report on Human Exposure to Environmental Chemicals*.

- Haukas, M., Berger, U., Hop, H., Gulliksen, B., Gabrielsen, G.W., 2007. Bioaccumulation of per- and polyfluorinated alkyl substances (PFAS) in selected species from the Barents Sea food web. *Environmental Pollution* 148, 360-371.
- Hoke, R., Bouchelle, L., Ferrell, B., Buck, R., 2012. Comparative acute freshwater hazard assessment and preliminary PNEC development for eight fluorinated acids. *Chemosphere* Vol 87, Issue 7, 725-733.
- McLachlan, M., Holmstrom, K., Reth, M., Berger, U., 2007. Riverine Discharge of Perfluorinated Carboxylates from the European Continent. *Environ. Sci. Technol.*, 41 (21), 7260–7265.
- Murakami, M., Imamura, E., Shinohara, H., Kiri, K., Muramatsu, Y., Harada, A. & Takada, H., 2008 Occurrence and sources of perfluorinated surfactants in Rivers in Japan. *Environ. Sci. Technol.* 42(17), 6566–6572.
- Ohmori, K., Kudo, N., Katayama, K., Kawashima, Y., 2003. Comparison of the toxicokinetics between perfluorocarboxylic acids with different carbon chain length. *Toxicology* 184, 135-140.
- Shivakoti, B.R., Fujii, S., Nozoe, M., Tanaka, S., Kunacheva, C., 2010. Perfluorinated chemicals (PFC) in water purification plants (WPPs) with advanced treatment processes.
- Tao, L., Kannan, K., Wong, C.M., Arcaro, K.F., Butenhoff, J.L., 2008. Perfluorinated compounds in humans milk from Massachusetts, USA. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 3096-3101.
- Yu-Chen Lin, A., Panchangam, S.C., Chao-Chun Lo, 2009. The impact of semiconductor, electronics and optoelectronic industries on downstream perfluorinated chemical contamination in Taiwanese rivers. *Environmental Pollution* 157, 1365–1372.
- Wilhelm, M., Berfmann, S., Dieter, H.H., 2010. Occurrence of perfluorinated compounds (PFCs) in drinking water of North Rhine-Westphalia, Germany and new approach to assess drinking water contamination by shorter-chained C4-C7 PFCs. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 213 (2010) 224–232.

Allegato 3: Rendicontazione economico finanziaria primo anno

Come da Tabelle allegate, firmate in originale:

- Modulo di rendicontazione 1°, 2°, 3° e 4° SAL
- Timesheet dei ricercatori:
 - o Gianni Tartari
 - o Luisa Patrolecco
 - o Stefano Polesello
 - o Sara Valsecchi

RENDICONTAZIONE CONVENZIONE IRSA-CNR e MATT
Progetto PFAS
1° SAL
PERIODO: 10 GENNAIO 2011-09 APRILE 2011

PERSONALE	QUALIFICA	COSTI PERSONALE			
		Periodo	COSTO ORARIO	N° DI ORE	Costo
Gianni Tartari	Dirigente di Ricerca	10/01/11-09/04/11	77.00	144	11088.00
Stefano Polesello	Primo Ricercatore	10/01/11-09/04/11	47.80	187	8938.60
Sara Valsecchi	Ricercatore	10/01/11-09/04/11	37.05	296	10966.80
Luisa Patrolecco	Ricercatore	10/01/11-09/04/11	37.05	78	2889.90

Totale Spese Personale 33 883.30

Personale	Motivo missione	Località	MISSIONI			
			Data Missione	n° impegno	Costo	
Sara Valsecchi	Campionamento Po e tributari	Mantova-Ferrara	03/03/11-04/03/11	9500000620	183.05	
Sara Valsecchi	Campionamento Po e tributari	Torino-Alessandria	28/02/2011	9500000619	99.30	
Sara Valsecchi	Campionamento Po e tributari	Piacenza-Cremona	01/03/2011	9500000621	71.80	
Stefano Polesello	Campionamento Po e tributari	Piacenza-Cremona	01/03/2011	9500000614	22.00	
Stefano Polesello	Campionamento Po e tributari	Mantova-Ferrara	03/03/11-04/03/11	9500000615	106.25	
Totale Missioni					482.40	

ATTREZZATURE E MANUTENZIONE					
Oggetto	Ditta fornitrice	n° impegno	Mandato	Data	Costo (al netto IVA)
Riparazione liofizzatore	Brizio Basi	835	145	15/02/2011	750.00

Totale Manutenzione e attrezzature 750.00

MATERIALE DI CONSUMO					
Oggetto	Ditta fornitrice	n° impegno	Mandato	Data	Costo (al netto IVA)
Materiale da laboratorio (filtri-bottiglie- Disa Raffaele sas		833	146	15/02/2011	1 136.60

Totale Materiale di consumo 1 136.60

Totale Rendicontato 36 252.30

FIRMA DEL RESPONSABILE DEL PROGETTO



1/1

MODULO DI RENDICONTAZIONE CONVENZIONE IRSA-CNR e MATT
Progetto PFAS
2° SAL
PERIODO: 10 APRILE 2011-09 LUGLIO 2011

COSTI PERSONALE				
PERSONALE	QUALIFICA	Periodo	COSTO ORARIO	N° DI ORE
Gianni Tartari	Dirigente di Ricerca	10/04/11-09/07/11	77.00	60
Stefano Polesello	Primo Ricercatore	10/04/11-09/07/11	47.80	244
Gara Valsecchi	Ricercatore	10/04/11-09/07/11	37.05	283
Luisa Patrolecco	Ricercatore	10/04/11-09/07/11	37.05	148
				Costo
				4620.00
				11663.20
				10485.15
				5483.40

Totale Spese Personale 32 251.75

MISSIONI				
Personale	Motivo missione	Località	Data Missione	n° impegno
Sara Valsecchi	Campionamento Laguna-Veneto	Chioggia-Vicenza	03-05/05/2011	9500000618
Nicoletta Ademollo	Campionamento fiume Arno	Firenze-Pisa	02/05/2011	44.00
Stefano Polesello	Campionamento Laguna-Veneto	Chioggia-Vicenza	03-05/05/2011	238.00
				Totale Missioni
				600.50

ATTREZZATURE E MANUTENZIONE				
Oggetto	Ditta fornitrice	n° impegno	Mandato	Data
Insonorizzatore per pompa LC-MS	CPS Analitica srl	9500000202	505	22/04/2011
Sostituzione scheda video PC	My PC Srl	9500000151	953	27/09/2011
				Totale Manutenzione e attrezzature
				1 520.00

MATERIALE DI CONSUMO				
Oggetto	Ditta fornitrice	n° impegno	Mandato	Data
Ditali filtranti per estrazione	Permax s.r.l.	9500000321	884	16/06/2011
Gas puri da laboratorio	Sapio produzione idrogeno ossigeno e	9500000585-6	687	16/05/2011
				Totale Materiale di consumo
				1 881.76

Totale Rendicontato 36 254.01

FIRMA DEL RESPONSABILE DEL PROGETTO



MODULO DI RENDICONTAZIONE CONVENZIONE IRSA-CNR e MATT

Progetto PFAS

3° SAL

PERIODO:

10 LUGLIO 2011-09 OTTOBRE 2011

COSTI PERSONALE					
PERSONALE	QUALIFICA	Periodo	COSTO ORARIO	N° DI ORE	Costo
Stefano Polesello	Primo Ricercatore	10/04/11-09/07/11	47.80	131	6261.80
Sara Valsecchi	Ricercatore	10/04/11-09/07/11	37.05	125	4631.25
Totale Spese Personale					10 893.05

MISSIONI					
Personale	Motivo missione	Località	Data Missione	n° impegno	Costo
Sara Valsecchi	Campionamento Po -Bormida	Torino-Alessandria	11/07/2009		27.00
Stefano Polesello	Campionamento Po -Bormida	Torino-Alessandria	11/07/2009		122.30
Sara Valsecchi	Campionamento Po e Delta del Po	Ferrara-Porto Tolle	13-14/07/2011		121.50
Stefano Polesello	Campionamento Po e Delta del Po	Ferrara-Porto Tolle	13-14/07/2012		274.74
Totale Missioni					545.54

ATTREZZATURE E MANUTENZIONE				
Oggetto	Ditta fornitrice	n° impegno	Mandato	Data
Generatore d'azoto per LC-MS	CPS	2010/95000000440	1048	15/07/2011
Totale Manutenzione e attrezzature				8 730.00

MATERIALE DI CONSUMO				
Oggetto	Ditta fornitrice	n° impegno	Mandato	Data
reagenti e solventi da laboratorio	Sigma-Aldrich	2010/95000000591	1051	15/07/2011
fiale per autocampionatore HTC	Supertrom	2009/95000000781	1220	05/09/2011
gas puri da laboratorio	Sapio Produzione Ossigeno	2010/95000000889	1053	18/07/2011
matraci e materiale per campionamento	Disa Raffaele	2009/95000000782	1274	13/09/2011
Totale Materiale di consumo				4 425.67

Totale Rendicontato 24 594.26

FIRMA DEL RESPONSABILE DEL PROGETTO



MODULO DI RENDICONTAZIONE CONVENZIONE IRSA-CNR e MATT

Progetto PFAS

4° SAL

PERIODO: 10 OTTOBRE 2011-09 MARZO 2012

COSTI PERSONALE				
PERSONALE	QUALIFICA	Periodo	COSTO ORARIO	N° DI ORE
Stefano Polesello	Primo Ricercatore	10/08/11-09/03/12	47.80	71
Sara Valsecchi	Ricercatore	10/08/11-09/03/12	37.05	122
Totale Spese Personale				7 913.90

MISSIONI				
Personale	Motivo missione	Località	Data Missione	Spese
Stefano Polesello	Campionamento Adda-Serio	Bergamo-Lodi	06/12/2011	39.70
Sara Valsecchi	Campionamento Adda-Serio	Bergamo-Lodi	06/12/2011	55.00
Stefano Polesello	Campionamento Po da Torino a Ferrara	Torino-Ferrara	17-19/01/12	354.21
Sara Valsecchi	Campionamento Po da Torino a Ferrara	Torino-Ferrara	17-19/01/12	177.00
Stefano Polesello	Riunione Progetto PFAS presso IRSA di Roma	Roma	11/01/2012	263.06
Sara Valsecchi	Riunione Progetto PFAS presso IRSA di Roma	Roma	11/01/2012	220.86
Sara Valsecchi	Workshop Progetto PREVIENI	Roma	25/10/2011	236.80

Stefano Polesello	Workshop Progetto Inquinanti Endocrini in Acque Potabili-Fondazione AMGA	Genova	30/11/2011	38.60
Totale Missioni				1 385.23

ATTREZZATURE E MANUTENZIONE				
Oggetto	n° impegno	Mandato	Data	Costo
Acquisto Notebook EPC 1215P	9500001350		17/02/2012	902.43
Installazione Generatore d'azoto	2010/9600000099		24/02/2012	490.00
Totale Manutenzione e attrezzature				1 392.43

PRESTAZIONI DATERZI				
Oggetto	n° impegno	Mandato	Data	Costo
Collaborazione per Attività 2 - 1° rata	2011/798		25/01/2012	12 499.99
Totale Prestazioni da terzi				12 499.99

MATERIALE DI CONSUMO				
Oggetto	n° impegno	Mandato	Data	Costo
reagenti chimici	2009/9500001064		24/10/2011	51.10
materiale cromatografico	2010/9500001107		25/01/2012	1 511.84
Totale Materiale di consumo				1 562.94

Totale Rendicontato	24 754.50
---------------------	-----------

FIRMA DEL RESPONSABILE DEL PROGETTO



10/01/2011-09/04/2011
10/04/2011-09/07/2011

DAY	Month	
	jan-11	feb-11
1		6.00
2		6.00
3		6.00
4		6.00
5		
6		
7		6.00
8		6.00
9		6.00
10	6.00	6.00
11		6.00
12	6.00	
13	6.00	
14	6.00	
15		6.00
16		
17	6.00	
18	6.00	
19	6.00	
20	6.00	
21	6.00	
22		
23		
24	6.00	
25	6.00	
26	6.00	
27	6.00	
28	6.00	
29		
30		
31	6.00	
Total	90.00	\$4.00

FIRMA DEL RESPONSABILE DEL PROGETTO

19/07/11
Spencer Town

Progetto:
CONVENZIONE MINISTERO DELL'AMBIENTE-IRSA-PROGETTO PFAS

Nominativo:
LUISA PATROLECCO

1°SAL
10/01/2011-09/04/2011

2°SAL
10/04/2011-09/07/2011



DAY	Month apr-11	mag-11	mar-11	apr-11	mag-11	giu-11	lug-11	ago-11	set-11	ott-11	nov-11	dic-11	gen-12
1		5.00				5.00							
2		5.00			5.00								
3		5.00											
4		5.00											
5					5.00								
6					5.00	5.00							
7						5.00							
8						5.00							
9						5.00	5.00						
10						5.00							
11						5.00							
12						5.00							
13						5.00							
14					5.00								
15					5.00								
16					5.00								
17					5.00	5.00							
18					5.00	5.00							
19					5.00	5.00							
20					5.00	5.00							
21					5.00								
22					5.00								
23					5.00								
24					5.00	5.00							
25					5.00	5.00							
26					5.00	5.00							
27					5.00	5.00							
28													
29													
30													
31						5.00							
Total	0.00	75.00	0.00	0.00	115.00	30.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TOTALE													225.00

FIRMA DEL RESPONSABILE DEL PROGETTO

Spina

DATA E FIRMA DELLA RICERCA

19.07.11 *Luisa Patrolecco*

Progetto:
Nominativo:
1°SAL
2°SAL
3°SAL
4°SAL



CONVENZIONE MINISTERO DELL'AMBIENTE-IRSA-PROGETTO PFAS
STEFANO POLESSELLO

10/01/2011-09/04/2011
10/04/2011-09/07/2011
10/07/2011-09/10/2011
10/10/2011-09/03/2012

Day	Month		gen-11	feb-11	mar-11	apr-11	mag-11	giu-11	lug-11	ago-11	set-11	ott-11	nov-11	dic-11	gen-12	feb-12	mar-12
	gen-11	feb-11															
1				7.00	6.00			7.00			6.00						
2				6.00							6.00						
3				6.00		2.00		6.00									
4				6.00		7.00											
5						7.00					7.00						
6						7.00		6.00						6.00			
7				7.00				5.00									
8				6.00				7.00									
9								6.00						5.00			
10								4.00									
11			7.00				6.00		7.00						6.00		
12			6.00				7.00		7.00					7.00			
13			6.00				7.00		7.00					6.00			
14			7.00				6.00		7.00					6.00			
15							3.00							6.00			
16							6.00							6.00			
17								6.00							6.00		
18				7.00			7.00		7.00						6.00		
19							6.00		6.00						6.00		
20							6.00		7.00								
21				7.00				7.00		7.00							
22				6.00			6.00										
23				6.00			7.00										
24				6.00													
25				6.00				6.00									
26							7.00		6.00		7.00						
27									6.00								
28				7.00			7.00		7.00								
29				6.00			6.00										
30																	
31																	
Total	32.00	31.00	119.00		79.00		86.00	85.00	92.00	20.00	19.00	0.00	6.00	41.00	24.00	0.00	0.00
																	633.00

DATA E FINIS DELLA RICERCA
S. Polesello

FINIS DEL RESPONSABILE DEL PROGETTO
S. Polesello

Totale

Progetto:
CONVENZIONE MINISTERO DELL'AMBIENTE-IRSA-PROGETTO PFAS
SARA VALSECCHI
10/01/2011-09/04/2011
10/04/2011-09/07/2011
10/07/2011-06/10/2011
10/10/2011-09/03/2012

Nominativi:
1°SAL
2°SAL
3°SAL
4°SAL



Day	Month												Tot ore
	gen-11	feb-11	mar-11	apr-11	mag-11	giu-11	lug-11	ago-11	set-11	ott-11	nov-11	dic-11	
1		8.00	5.00	5.00		6.00		6.00					
2		6.00	6.00		6.00								
3		6.00	6.00		4.00	5.00							
4		5.00	6.00	7.00	7.00		6.00						
5				8.00	7.00		6.00						
6				6.00	5.00	6.00	6.00					6.00	
7			7.00	6.00		6.00	6.00						
8			6.00	6.00			6.00						
9			6.00		7.00	7.00							
10	6.00	6.00	6.00		6.00	5.00				6.00			
11	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00		7.00			6.00		6.00	
12	6.00			7.00	7.00		7.00			6.00			
13	6.00			5.00	5.00	6.00	7.00			4.00			
14	5.00	6.00	6.00	8.00	8.00	6.00	7.00			5.00			
15		6.00	6.00	6.00		7.00	6.00						
16		6.00	6.00			6.00							
17		6.00				5.00						6.00	
18		6.00	5.00	6.00			7.00					6.00	
19				6.00			7.00					6.00	
20				6.00	6.00	6.00	7.00						
21	6.00	6.00	6.00	7.00			7.00						
22		6.00		6.00		6.00		7.00					
23		6.00	6.00		7.00	6.00		7.00				6.00	
24		6.00	6.00		6.00	6.00				6.00			
25		5.00	5.00		6.00	6.00		7.00				6.00	
26					6.00			6.00					
27					5.00					6.00			
28		6.00	6.00							6.00			6.00
29			6.00							5.00			6.00
30			6.00										6.00
31	6.00		6.00										
Total	35.00	100.00	125.00	96.00	95.00	90.00	98.00	27.00	0.00	50.00	0.00	6.00	45.00
													18.00
													0.00
													770.00

PRIMA DEL RESPONSABILE DEL PROGETTO

S. Schiavone

DATA E FIRMA DELLA RISORSA

S. Schiavone

Allegato 4: Rendicontazione economico finanziaria secondo anno

Come da Tabelle allegate, firmate in originale:

- Modulo di rendicontazione 5° e 6° SAL
- Timesheet dei ricercatori:
 - o Laura Marziali
 - o Fabrizio Stefani
 - o Stefano Polesello
 - o Sara Valsecchi

MODULO DI RENDICONTAZIONE CONVENZIONE IRSA-CNR e MATT
Progetto PFAS

PERIODO: 10/01/12-09/06/12

COSTI PERSONALE				
PERSONALE	QUALIFICA	Periodo	COSTO ORARIO	N° DI ORE
Laura Marziali	Ricercatore III livello	10/01/12-09/06/12	31.25	262
Fabrizio Stefani	Ricercatore III livello	10/01/12-09/06/12	31.25	263
Stefano Polesello	Primo Ricercatore II livello	10/03/12-09/06/12	47.20	112
Sara Valsecchi	Ricercatore III livello	10/03/12-09/06/12	36.56	111
Totale Spese Personale				25 750.81

MISSIONI				
Personale	Motivo missione	Località	Data Missione	Spese
Fabrizio Stefani	Installazione esperimento in situ	Bormida (Alessandria)	16/05/2012	13.55
Stefano Polesello	Campionamento torrente Curone	Montevicchia (LC)	13/04/2012	20.00
Stefano Polesello	Campionamento acque potabili e fiume Adda	Lodi-Piacenza-Cremona	01/06/2012	59.50
Sara Valsecchi	Campionamento acque potabili e fiume Adda	Lodi-Piacenza-Cremona	01/06/2012	11.00
Sara Valsecchi	Installazione esperimento in situ	Bormida (Alessandria)	16/05/2012	20.89
Stefano Polesello	Installazione esperimento in situ	Bormida (Alessandria)	16/05/2012	151.62
Fabrizio Stefani	Campionamento fauna a macroinvertebrati	Lecco e Pusiano	27/01/2012	40.00
Totale Missioni				316.56

ATTREZZATURE E MANUTENZIONE				
Oggetto	Ditta fornitrice	n° impegno	Data	Costo senza IVA
Stereoscopio con fotocamera	DISA	9600000096	392	26/03/2012
Apparato per PCR e elettroforesi	Eppendorf	9600000188	844	16/05/2012
Centrifuga	Eppendorf	9600000188	844	16/05/2012
Totale Manutenzione e attrezzature				14 154.83

PRESTAZIONI DATERZI				
Oggetto	Ditta fornitrice	n° impegno	Data	Costo senza IVA

Totale Prestazioni da Terzi

0.00

MATERIALE DI CONSUMO				
Oggetto	Ditta fornitrice	n° impegno	Data	Costo senza IVA
Reagenti biologia molecolare	Eppendorf	9600000236	636	16/05/2012
Reagenti biologia molecolare	Sigma Aldrich	9600000238	552	23/04/2012
Reagenti biologia molecolare	SIC	9600000237	457	05/04/2012
Materiale per cromatografia	Suprachrom	9600000294	591	25/05/2012
Materiali per laboratorio	DISA	9600000295	422	30/03/2012
Standard composti PFAS	Chemical Research	9600000518	739	30/05/2012
Filtri monouso per cromatografia	Sigma Aldrich	9600000384-5	552	23/04/2012
Reagenti biologia molecolare	Pimm	9600000296	637	16/05/2012
Totale Materiale di consumo				5 285.16

Totale Rendicontato

45 507.35

FIRMA DEL RESPONSABILE DEL PROGETTO

Speluzzi

22.06.12

Progetto: CONVENZIONE MINISTERO DELL'AMBIENTE-IRSA-PROGETTO IPAS
Nominativo: STEFANO POLESSELLO
5° SAL 10/03/2012-06/06/2012



DAY	Month	dic-12	gen-12	feb-12	mar-12	apr-12	mag-12	giu-12	lug-12	ago-12	set-12	ott-12	nov-12	dic-12	gen-13
1															
2															
3															
4															
5															
6															
7															
8															
9															
10															
11															
12															
13															
14															
15															
16															
17															
18															
19															
20															
21															
22															
23															
24															
25															
26															
27															
28															
29															
30															
31															
Total		0,00	0,00	0,00	38,00	41,00	33,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

DATA E FIRMA DELLA RISORSA
SBelle

FIRMA DEL RESPONSABILE DEL PROGETTO
SBelle

Totale 112,00

22.06.12



Progetto: CONVENZIONE MINISTERO DELL'AMBIENTE-IRSA-PROGETTO PFAS
Nomina/Sv: FABRIZIO STEFANI
5°SAL 10/01/2012-09/05/2012

DAY	Month	gen-12	feb-12	mar-12	apr-12	mag-12	giu-12	lug-12	ago-12	set-12	ott-12	nov-12	dic-12	gen-13
1			5,00											
2					6,00									
3			6,00			5,00								
4						5,00								
5					6,00									
6														
7				6,00										
8				5,00										
9			6,00	5,00		3,00								
10						5,00								
11					5,00	4,00								
12		6,00			6,00									
13		5,00												
14				4,00										
15				5,00		6,00								
16			5,00	5,00		7,00								
17			6,00											
18	4,00					4,00								
19	5,00			6,00										
20	6,00		6,00		6,00									
21		5,00												
22														
23			5,00	6,00		5,00								
24			7,00		6,00	4,00								
25	6,00					4,00								
26	5,00				5,00									
27			4,00	5,00	6,00									
28			5,00	3,00										
29			6,00											
30														
31	5,00					5,00								
Total		42,00	52,00	56,00	46,00	57,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Totale 263,00

FIRMA DEL RESPONSABILE DEL PROGETTO

DATA E FIRMA DELLA RISORSA

[Signature]

27.06.12 Fabrizio Neri

Progetto: CONVENZIONE MINISTERO DELL'AMBIENTE-IRSA-PROGETTO PFAS
Nominativo: LAURA MARZIALI
5°SAL 10/01/2012-09/06/2012



DAY	Month	gen-12	feb-12	mar-12	apr-12	mag-12	giu-12	lug-12	ago-12	set-12	ott-12	nov-12	dic-12	gen-13
1														
2														
3						5.00								
4						5.00								
5					5.00									
6					4.00									
7														
8			5.00	3.00										
9			3.00	6.00		5.00								
10			4.00			5.00								
11						5.00								
12	4.00													
13	5.00				6.00									
14			5.00	5.00										
15			5.00	5.00										
16			6.00	6.00										
17			4.00			7.00								
18						5.00								
19						5.00								
20	5.00				6.00									
21				5.00										
22			5.00			6.00								
23			6.00	5.00		5.00								
24	5.00		5.00		6.00	5.00								
25	5.00					6.00								
26														
27	5.00			5.00	6.00									
28				6.00										
29			4.00											
30				5.00		6.00								
31	5.00					5.00								
Total	36.00	52.00	63.00	39.00	82.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Totale 262.00

FIRMA DEL RESPONSABILE DEL PROGETTO

DATA E FIRMA DELLA RISORSA

capobici

Laura Marziali

22.06.12



Progetto: CONVENZIONE MINISTERO DELL'AMBIENTE-IRSA-PROGETTO PFAS
Nominativi: SARA VALSECCHI
5° SAL 10/03/2012-09/06/2012

DAY	Month	gen-12	feb-12	mar-12	apr-12	mag-12	giu-12	lug-12	ago-12	set-12	ott-12	nov-12	dic-12	gen-13
1														
2						3.00								
3						4.00								
4					4.00	3.00								
5					2.00									
6					3.00									
7						3.00								
8						4.00								
9						4.00								
10					3.00									
11					2.00									
12					4.00									
13					5.00									
14				3.00										
15				3.00		2.00								
16				3.00		4.00								
17														
18					4.00									
19					4.00									
20					3.00	2.00								
21					2.00									
22					2.00									
23					4.00	2.00								
24						3.00								
25						2.00								
26					2.00									
27					3.00									
28					2.00	3.00								
29					3.00	4.00								
30					3.00									
31						4.00								
Totale		0.00	0.00	28.00	43.00	40.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

DATA E FIRMA DELLA RISORSA

Sara Valsecchi

FIRMA DEL RESPONSABILE DEL PROGETTO

S. Valsecchi

Totale

111.00

22.06.12

MODULO DI RENDICONTAZIONE CONVENZIONE IRSA-CNR e MATT
Progetto PFAS- 6° SAL
PERIODO: 10/07/12-22/10/13

PERSONALE	QUALIFICA	COSTI PERSONALE			
		Periodo	COSTO ORARIO	N° DI ORE	Costo
Laura Marzilli	Ricercatore III livello	10/07/12-09/01/13	31.25	117	3656.25
Fabrizio Stefani	Ricercatore III livello	10/07/12-09/01/13	31.25	109	3406.25
Stefano Polesello	Primo Ricercatore II livello	10/07/12-09/01/13	47.20	244	11516.80
Sara Valsecchi	Primo Ricercatore II livello seconda fascia	10/07/12-22/10/13	42.66	234	9992.44
Totale Spese Personale					28.561.74

PERSONALE	RATA	ASSEGNO DI RICERCA			
		n° assegno	Mandato	Data	IMPORTO
Marianna Rusconi	12° RATA ASSEGNO	9600001521		1875	1322.57
Marianna Rusconi	13° RATA ASSEGNO	9600001521		99	1984.05
Marianna Rusconi	14° RATA ASSEGNO	9600001521		358	1984.05
Marianna Rusconi	15° RATA ASSEGNO	9600001521		442	1984.05
Marianna Rusconi	16° RATA ASSEGNO	9600001521		841	1984.05
Marianna Rusconi	17° RATA ASSEGNO	9600001521		809	1984.05
Marianna Rusconi	18° RATA ASSEGNO	9600001521		974	1984.05
Marianna Rusconi	19° RATA ASSEGNO	9600001521		1188	1984.05
Marianna Rusconi	20° RATA ASSEGNO	9600001521		1355	1984.05
Marianna Rusconi	21° RATA ASSEGNO	9600001521		1520	1984.05
Totale assegno					19.179.02

Personale	MISSIONI			
	Motivo missione	Località	Data Missione	Spese euro
Sara Valsecchi	Campionamento congiunto IRSA- ARPA, Alessandria per raccolta bentos (Progetto PFAS)	Alessandria	26/07/2012	11.60
Sara Valsecchi	Campionamento Bormida per raccolta bentos (Progetto PFAS)	Alessandria	29/08/2012	19.60
Sara Valsecchi	Campionamento acque potabili e fiume Adda (Progetto PFAS)	Lodi	13/08/2012	28.75
Sara Valsecchi	Campionamento fiumi Adige, Agno, Brenta, fratta e acque potabili	Vicenza, Padova, Chioggia	24-25/10/2012	89.00
Sara Valsecchi	Partecipazione a tavolo tecnico con Metropolitana Milanese	Milano	06/11/2012	36.50
Sara Valsecchi	Campionamento fiume Lambro, Seveso, Olona e Acque potabili	Merone, Rho, Melisgnano, C	20/11/2012	54.75
Sara Valsecchi	Campionamento acque potabili (Progetto PFAS)	Lodi-Piacenza-Cremona	04/12/2012	52.10
Sara Valsecchi	Incontro con tecnici ARPA	Omegna	16/01/2013	59.40
Sara Valsecchi	Incontro con dott. Zaghi (Ministero dell'Ambiente)	Roma	24/01/2013	233.60
Sara Valsecchi	Campionamento fiumi Adige, Agno, Fratta-Gorzone e acque potabili	Vicenza, Padova, Chioggia	14-15/02/2013	103.35
Sara Valsecchi	Campionamento bivalvi Delta del Po e Campionamento Acqua Superficiale e Potabile Adige-Fratta Goro	Vicenza, Padova, Chioggia	28-30/04/2013	399.95
Sara Valsecchi	Riunione MATTM-MDS-SS-ISPRA-CNR: ritrovamento sostanze perfluorurate acque superficiali a i Roma	COMO	23/05/2013	238.80
Sara Valsecchi	Incontro Fondazione Politecnico	COMO	21/06/2013	30.55
Sara Valsecchi	Partecipazione a meeting presso ministero dell'ambiente progetto PFAS	Roma	11/07/2013	161.00
Sara Valsecchi	Campionamento Bormida, Tanaro e Po	Alessandria	17/07/2013	20.00
Sara Valsecchi	Campionamento Arno, Sieve, Bisenzio e Ombrone	Firenze-Pisa	23-25/07/2013	216.40
Sara Valsecchi	Incontro presso ISS per EQS	Roma	16-17/09/2013	254.80
Sara Valsecchi	Campionamento Po e Della	Ferrara-Goro	01-03/10/2013	339.15
Stefano Polesello	Campionamento congiunto IRSA- ARPA, Alessandria per raccolta bentos (Progetto PFAS)	BORMIDA	27/07/2012	90.60
Stefano Polesello	Campionamento Bormida per raccolta bentos (Progetto PFAS)	BORMIDA	30/08/2012	94.70
Stefano Polesello	Campionamento acque potabili e fiume Adda (Progetto PFAS)	LODI	14/09/2012	71.85
Stefano Polesello	Meeting con Network NORMAN	Ispra-IRC	30/10/2012	26.50
Stefano Polesello	Campionamento fiumi Adige, Agno, Brenta, fratta e acque potabili	Veneto	24-25/10/2012	215.80
Stefano Polesello	Ispezione bacino lambro	Lambro	19/11/2012	30.00
Stefano Polesello	Campionamento acque potabili (Progetto PFAS)	Lodi	05/12/2012	30.00
Stefano Polesello	Incontro con dott. Zaghi (Ministero dell'Ambiente)	ROMA	25/01/2013	224.20

cap

Stefano Poliseo	Campionamento fiumi Adige, Agno, Fratta-Gorzona e acque potabili	VICENZA	14-10/2013	221.55
Stefano Poliseo	Incontro presso ARPA	VARESE	09/03/2013	64.30
Stefano Poliseo	Incontro presso MATTM	ROMA	12/03/2013	158.20
Stefano Poliseo	Incontro con consorzio INCA	MESTRE	05/04/2013	83.20
Stefano Poliseo	Riunione MATTM-Md8-ISS-ISPRAC-CNR, ritrovamento sostanze perfluorurate acque superficiali e Roma		24/05/2013	162.80
Stefano Poliseo	Incontro presso ARPA	Varese	06/06/2013	47.00
Stefano Poliseo	Partecipazione a meeting presso ministero dell'ambiente progetto PFAS	Roma	11/07/2013	140.70
Stefano Poliseo	Campionamento Bormida, Tanaro e Po	Alessandria	17/07/2013	119.43
Stefano Poliseo	Campionamento Arno, Sieve, Bisenzio e Ombrone	Toscana_Arno	23-25/07/2013	350.40
Stefano Poliseo	Incontro presso ISS per EQS	Roma	16-17/09/2013	236.20
Stefano Poliseo	Campionamento Po	Ferrara	01/10/2013	82.60
Fabrizio Stefani	CAMPIONAMENTO congiunto IRSA ARPA	Bormida (Alessandria)	16/10/2012	85.80
Marianna Rusconi	Campionamento torrente Curone	Merle	29/11/2012	10.00
Marianna Rusconi	Campionamento torrente Curone	Merle	10/07/2012	10.00
Marianna Rusconi	Partecipazione Corso GIS	Trento	22-25/07/2012	737.55
Marianna Rusconi	Campionamento Bormida, Tanaro e Po	Alessandria	29/08/2012	14.40
Marianna Rusconi	Campionamento Bormida, Tanaro e Po	Alessandria	16/10/2012	12.90
Marianna Rusconi	Campionamento Bormida, Tanaro e Po	Alessandria	17/07/2013	20.00
Laura Marzilli	Campionamento Po e Delta	Ferrara	01-03/10/2013	185.58
Laura Marzilli	Incontro presso ARPA	Varese	06/03/2013	21.50
Laura Marzilli	Incontro presso ARPA	Varese	06/06/2013	34.80
Totale Missioni				5 921.84

ATTREZZATURE E MANUTENZIONE					
Oggetto	Data forniture	Mandato	Data	Costo senza IVA	
Microscopio	DISA Raffaele e F.lli sas	9600000329	1232	07/09/2012	2.558,14
Lente microscopio	DISA Raffaele e F.lli sas	9600001247	1895	10/12/2012	112,93
Totale Manutenzione e attrezzature					2.671,08

PRESTAZIONI DATI					
Oggetto	Data forniture	Mandato	Data	Costo senza IVA	
Campionamento Delta di Aprile	Istituto Delta	9700000637	937	14/06/2013	800.00
Database e georeferenziazione dati GIS	MTSEM	9700000635	1085	15/07/2013	2 800.00
Genotyping	Macrogen	617	246	25/02/2013	1 698.80
Genotyping	Macrogen	9600000611	1484	18/10/2012	489.67
Totale Prestazioni da Terzi					5 768.26

MATERIALE DI CONSUMO					
Oggetto	Data forniture	Mandato	Data	Costo senza IVA	
Colonne TURBOFLOW	Thermo Fisher	9600001317	74	28/01/2013	681.00
Materiale per estrazioni e cromatografia	SIGMA-Aldrich	9600000925 / 374	1488	23/10/2012	1 998.31
Acquisto reagenti biologia molecolare	Eppendorf	9600000997	1335	24/09/2012	122.82
Acquisto reagenti biologia molecolare	Prinova	9600001430 / 567	117	31/01/2013	230.81
Acquisto reagenti biologia molecolare	Prinova	616	688	06/03/2013	208.22
Acquisto purificanti, ecc.	Biosigma	9600001268	115	31/01/2013	152.46
Materiale per cromatografia-reagenti	SIGMA-Aldrich	569	120	31/01/2013	336.80
Ricambio per sistema DO	Millipore s.p.A.	9700000189	398	21/03/2013	1 067.00
Materiale per cromatografia	Thermo Fisher	9700000638	778	22/03/2013	1 300.00
Totale Materiale di consumo					6 097.02

Totale Rendicontato 68 198.66

FIRMA DEL RESPONSABILE DEL PROGETTO

22.10.13

Spola

Progetto: CONVENZIONE MINISTERO DELL'AMBIENTE IRSA-PROGETTO PFAS
Rimittente: LAURA MARZALI
Data: 10/07/2013 22:10:2013



DAY	Month	lug-12	ago-12	set-12	ott-12	nov-12	dic-12	gen-13	feb-13	mar-13	apr-13	mag-13	giu-13	lug-13
1														
2														
3														
4						7.0								
5						7.0								
6														
7								7.0		7.0			7.0	
8														
9									7.0					
10										7.0				
11						6.0								
12									6.0					
13									7.0					
14														
15														
16														
17														
18														
19						7.0				7.0				
20														
21														
22									7.0					
23									7.0					
24														
25						7.0								
26														
27									7.0					
28														
29														
30														
31														
Total		0.00	0.00	0.00	34.00	0.00	0.00	14.25	41.00	21.00	0.00	0.00	7.00	0.00

DATA E FIRMA DELLA RICERSA
22.10.13 Laura Marzali

FIRMA DEL RESPONSABILE DEL PROGETTO
S. Polini

Progetto:
Nominalive:
6°SAL

CONVENZIONE MINISTERO DELL'AMBIENTE-IRSA-PROGETTO PFAS
FABRIZIO STEFANI
10/07/2012-22/10/2013



DAY	Month lug-13	ago-12	set-12	ott-12	nov-12	dic-12	gen-13	feb-13	mar-13	apr-13	mag-13	giu-13	lug-13
1													
2													
3													
4													
5													
6													
7								7.0					
8								7.0					
9													
10													
11							7.0	4.0					
12							7.0						
13								7.0					
14								7.0					
15								7.0					
16					7.0		7.0						
17							7.0						
18							7.0						
19													
20													
21													
22													
23													
24													
25													
26													
27													
28													
29													
30					7.0								7.0
31													7.0
Total	0.00	0.00	0.00	7.00	7.00	0.00	35.00	39.00	0.00	0.00	0.00	0.00	21.00

FIRMA DEL RESPONSABILE DEL PROGETTO

DATA E FIRMA DELLA RISORSA

22.10.13 Fabrizio Stefanini

Progetto: CONVENZIONE MINISTERO DELL'AMBIENTE-IRSA-PROGETTO PFAS
Responsabile: STEFANO POLESSELLO
Data: 10/07/2012-22/10/2013



Day	Mar-12	Apr-12	May-12	Jun-12	Jul-12	Aug-12	Sep-12	Oct-12	Nov-12	Dic-12	Gen-13	Feb-13	Mar-13	Apr-13	May-13	Jun-13	Jul-13	Aug-13	Sep-13	Oct-13
1																				
2																				
3																				
4																				
5																				
6																				
7																				
8																				
9																				
10																				
11																				
12																				
13																				
14																				
15																				
16																				
17																				
18																				
19																				
20																				
21																				
22																				
23																				
24																				
25																				
26																				
27																				
28																				
29																				
30																				
31																				
Total	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00

PRIMA DEL RESPONSABILE DEL PROGETTO

DATA E FIRMATA DELLA RISERVA

22.10.13

S. Polesello

Totale

244.00

Progetto:
CONVENZIONE MINISTERO DELL'AMBIENTE-IRSA-PROGETTO PFAS
Monitoraggio:
SARNA VALRECCO-
8° SAL
10/07/2013-23/10/2013



DATA	Mar-12	Apr-12	Mag-12	Giun-12	Lug-12	Ago-12	Set-12	Ott-12	Nov-12	Dic-12	Gen-13	Feb-13	Mar-13	Apr-13	Mai-13	Giun-13	Lug-13	Ago-13	Set-13	Ott-13
1																				7.0
2																				7.0
3																				7.0
4																				7.0
5																				
6																				
7																				
8																				
9																				
10																				
11																				
12																				
13																				
14																				
15																				
16																				
17																				
18																				
19																				
20																				
21																				
22																				
23																				
24																				
25																				
26																				
27																				
28																				
29																				
30																				
31																				
Total	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00

DATA E PRIMA DELLA REGISTRAZIONE

FORMA DEL RESPONSABILE DEL PROGETTO

12.10.13 San Saverio

capo

Totale

234.00