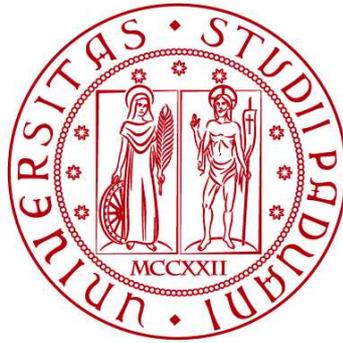


UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CIVILE, EDILE E AMBIENTALE

Corso di Laurea in Ingegneria per l' Ambiente e il Territorio



TESI di LAUREA triennale

# L'INQUINAMENTO DA PFAS NELLE ACQUE: IL CASO DI STUDIO DEL FIUME FRATTA-GORZONE

Supervisore  
Prof.ssa Maria Cristina Lavagnolo

Studente  
Pietro Imperatore  
matr. 2040872

Anno accademico 2023-2024

Alla mia terra,  
ferita, ma non privata della sua semplice bellezza

## **RINGRAZIAMENTI**

Ringrazio la mia Relatrice, Prof.ssa Maria Cristina Lavagnolo, per avermi permesso di svolgere questa tesi su un argomento a me particolarmente caro come quello dell'inquinamento del fiume Fratta-Gorzone.

Ringrazio Arpa Veneto, per l'utilissimo lavoro di controllo del territorio che essa svolge a favore della comunità. Senza i dati che ha messo a disposizione non sarei riuscito ad arrivare a molte delle conclusioni raggiunte in questo lavoro.

Ci tengo molto a ringraziare i miei amici, persone speciali che ho avuto la fortuna di incontrare e che tramite la loro umanità e simpatia mi hanno regalato momenti di felicità indimenticabili. La loro amicizia ed il loro affetto mi hanno reso una persona migliore.

Ringrazio infinitamente la mia famiglia per essermi sempre stata vicino. In particolare ringrazio mio padre, per avermi trasmesso, fin da piccolo, l'amore per la scienza, mia madre, l'unica in grado di darmi serenità anche nei momenti più difficili, e mio zio, per avermi insegnato il rispetto per le semplici tradizioni del mio territorio. Un pensiero speciale va anche a tutti i miei nonni, che sicuramente mi hanno aiutato da lassù.

# INDICE

<b>ABSTRACT</b> .....	<b>5</b>
<b>1. LE SOSTANZE PERFLUOROALCHILICHE</b> .....	<b>6</b>
1.1. PFOS .....	6
1.1.1. LEGISLAZIONE .....	7
1.1.2. VALORI LIMITE DI ESPOSIZIONE .....	7
1.2. PFOA .....	8
1.2.1. LEGISLAZIONE .....	8
1.2.2. VALORI LIMITE DI ESPOSIZIONE .....	8
1.3. PFBS E PFBA .....	9
1.4. PROCESSI DI PRODUZIONE .....	10
1.4.1. FLUORURAZIONE ELETTROCHIMICA (ECF) .....	10
1.4.2. TELOMERIZZAZIONE .....	10
1.5. USI INDUSTRIALI .....	11
1.5.1. IMBALLAGGI .....	11
1.5.2. SCHIUME ANTINCENDIO .....	11
1.5.3. TESSUTI .....	12
1.5.4. ELETTRONICA .....	12
1.5.5. COSMETICI .....	13
1.5.6. PESTICIDI .....	13
1.5.7. MEDICINA .....	13
1.6. IMMISSIONE NELL'AMBIENTE .....	14
1.7. SALUTE UMANA .....	15
1.7.1. MISURE TERAPEUTICHE .....	17
<b>2. IL CASO DI CONTAMINAZIONE DEL BACINO FRATTA-GORZONE</b> .....	<b>18</b>
2.1. BACINO IDROGRAFICO FRATTA-GORZONE .....	18
2.2. BACINO IDROGRAFICO AGNO-GUÀ .....	18
2.3. MITENI S.P.A. .....	20
2.3.1. PROCEDIMENTI LEGALI .....	20
2.3.2. OPERAZIONI DI BONIFICA .....	20
2.3.3. STATO ATTUALE DELLA CONTAMINAZIONE .....	21
2.4. IL COLLETTORE A.RI.C.A. .....	27
2.4.1. ANALISI DEGLI SCARICHI DEI DEPURATORI AFFERENTI .....	28
2.4.2. ANALISI DELLO SCARICO DEL COLLETTORE .....	31
2.5. CONTAMINAZIONE LUNGO IL CORSO DEL FRATTA-GORZONE .....	36
2.6. PLUME DI CONTAMINAZIONE .....	40
2.7. EFFETTI SULLA POPOLAZIONE .....	43
<b>3. CONCLUSIONI</b> .....	<b>45</b>
<b>4. ELENCO DELLE FIGURE</b> .....	<b>46</b>
<b>5. BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>48</b>

## ABSTRACT

Le sostanze perfluoroalchiliche, o in breve PFAS, sono una famiglia di composti chimici sintetici con la proprietà di essere resistenti alla degradazione e di impermeabilità sia a composti polari che apolari. Proprio tali caratteristiche hanno consentito l'impiego di queste sostanze in molteplici ambiti industriali e nella realizzazione di beni di consumo, il che ne ha determinato la produzione massiva nella seconda metà del Novecento. Tuttavia, le stesse qualità che hanno reso queste sostanze così utili in passato, sono anche quelle che ne determinano la pericolosità per l'ambiente e per la salute umana. La difficoltà con cui queste molecole vengono biodegrate e la loro capacità di bioaccumularsi negli esseri viventi li ascrivono alla categoria dei POPs (*Persistent Organic Pollutants*).

Prima che il rischio legato a queste sostanze venisse alla luce le limitazioni ed i controlli erano quasi assenti, portando alla comparsa di vari casi di inquinamento da perfluorocarburi in tutto il mondo. Uno dei più gravi, se non il più grave, è quello che si è verificato nella regione italiana del Veneto dagli anni '60 del secolo scorso. Miteni S.p.A., un'azienda chimica con sede a Trissino (Vi), ha sversato per decenni nel torrente adiacente allo stabilimento reflui industriali ricchi di PFAS, finendo per inquinare i corpi d'acqua superficiali e sotterranei a valle. Con il passare del tempo la contaminazione ha raggiunto dimensioni impressionanti, andando ad interessare il territorio di tre province. La contaminazione della falda acquifera utilizzata per l'approvvigionamento idrico ha esposto migliaia di persone a perfluorocarburi, in quantità dannose per la salute umana. Dal 2013 la Regione Veneto e la popolazione sono a conoscenza di questa emergenza e sono state adottate misure di protezione.

In questa tesi l'obiettivo è quello di andare a determinare gli effetti dell'inquinamento da sostanze perfluoroalchiliche sui corpi idrici superficiali e sotterranei della zona interessata, in particolare il fiume Fratta-Gorzone, accettore ultimo delle acque provenienti da Trissino o dalla falda contaminata. Attraverso lo studio di dati provenienti da misurazioni effettuate da enti di controllo territoriale (Arpav), si vogliono caratterizzare l'inquinamento e la sua entità, determinare l'efficienza delle misure di protezione ed infine gli impatti sulla popolazione residente.

## 1. Le sostanze perfluoroalchiliche

In questa prima sezione verranno descritte la natura e le caratteristiche delle sostanze perfluoroalchiliche. Queste ultime sono definite come catene alifatiche che contengono uno o più atomi di carbonio in cui tutti gli idrogeni sostituenti presenti nei loro composti analoghi non-fluorurati [...] sono tutti sostituiti da atomi di fluoro, in maniera che i PFAS contengano il gruppo perfluoroalchilico  $C_nF_{2n+1}$  (Buck R.C. 2011, 513), a differenza delle sostanze polifluoroalchiliche, dove la sostituzione non interessa la totalità dei gruppi funzionali H, ma solo una parte. Il legame che ne deriva è estremamente forte e stabile, ed è proprio grazie a questa stabilità che le sostanze perfluoroalchiliche possiedono un'alta resistenza alla degradazione (Manojkumar Y. 2023). Le sostanze perfluoroalchiliche si dividono in sostanze a catena corta ed a catena lunga; quest'ultima classe è costituita da tutti quegli acidi carbossilici perfluoroalchilici costituiti da otto o più carboni, oltre che i perfluoroalcani solfonati con sei o più carboni, da cui si deduce che i PFAS a catena corta siano quegli acidi carbossilici perfluoroalchilici con meno di otto carboni ed i perfluoroalcani con meno di sei carboni. A causa della loro struttura, formata da una catena di carboni più o meno ramificata, molti PFAS esistono come famiglie di isomeri (Alsmeyer Y.W. 1994), i quali sono a loro volta caratterizzati da differenti proprietà fisico-chimiche gli uni rispetto agli altri (Buck R.C. 2011). Questo rende molto complessa la rilevazione di queste sostanze in varie matrici, soprattutto quelle biologiche, in particolare negli organismi acquatici che vivono nei siti contaminati. Un esempio per tutti è costituito dalla molecola del PFOS, che verrà analizzata con più cura successivamente, e che è presente nei campioni ambientali come un misto di isomeri lineari e ramificati (Riddell N. 2009), essendo teoricamente possibile la presenza di ben 89 congeneri (Rayne S. 2008). La porzione altamente fluorurata delle molecole di PFAS le rende allo stesso tempo lipofobiche e idrofobiche, mentre il loro gruppo funzionale, che è presente nella maggior parte di esse, permette loro di interagire anche con molecole polari (Gaines 2022). La natura duale di queste molecole, che contengono una testa polare ed una lunga coda apolare, fornisce loro anche proprietà tensioattive, quindi la capacità di diminuire la tensione superficiale di un liquido, quella di interfaccia fra due liquidi oppure quella di interfaccia fra un liquido ed un solido (Buck R.C. 2011, 517). Tutto questo risulta nell'aumento della bagnabilità dei liquidi in cui le sostanze tensioattive sono disciolte. In particolare, le proprietà tensioattive dei PFAS sono ancora più marcate rispetto a quelle di altri surfattanti, producendo quindi una maggiore diminuzione della tensione superficiale rispetto ad altre sostanze utilizzate per lo stesso scopo (3M Company 1999).

### 1.1. PFOS

L'acido perfluoroottansolfonico, brevemente detto PFOS, è una molecola della famiglia dei PFAS con uno scheletro costituito da una catena di otto carboni. I sostituenti di questi ultimi sono tutti atomi di fluoro, fatta eccezione per un carbonio all'estremità della catena, a cui è legato un gruppo solfonico, come riportato in Figura 1. Il principale metodo di produzione di questa molecola è la ECF (vedi sezione 1.4.1). Il valore di pKa calcolato per questa sostanza è di -3.27, il che classifica il PFOS come un acido forte, come confermato anche dalla maggiore ditta produttrice 3M. Per questo motivo, se rilasciato in corsi d'acqua, questo acido può dissociarsi dando vita all'anione perfluoroottansolfonato. Il PFOS non risulta molto volatile, avendo dei valori di pressione di vapore e della costante di Henry rispettivamente pari a  $3,31 \times 10^{-4}$  Pa e  $3,19 \times 10^{-4}$  Pa\*m<sup>3</sup>/mole; la sua solubilità in acqua si attesta invece su valori variabili dai 570mg/L ai 600 mg/L a seconda degli studi

considerati. I valori delle costanti qui sopra riportati sono stati ricavati dalla ricerca di Brooke *et al*, dove sono anche presenti in maniera più specifica le metodologie sperimentali attraverso le quali questi numeri sono stati ricavati.

### 1.1.1. Legislazione

Già a partire dal 2009 il PFOS è stato annoverato nelle sostanze il cui uso è regolato dalla Convenzione di Stoccolma sugli inquinanti organici persistenti, ai dettami della quale l'Unione Europea si uniforma attraverso il Regolamento Europeo 2019/1021. Nel suddetto Regolamento il PFOS, i suoi sali e tutti i suoi derivati sono classificati come Annex I, quindi nella fascia di sostanze la cui lavorazione, messa in commercio e utilizzazione, siano esse pure, presenti in miscele o applicate a prodotti, sono proibite, come illustrato nel comma 1 articolo 3 (Parlamento Europeo 2019). Tuttavia, essendo il PFOS presente in beni di consumo come un contaminante involontario non è tassativamente proibito, ma la sua concentrazione deve essere minore dello 0,01% in peso in sostanze o miscele e minore dello 0,1% in peso in prodotti semi-completati. Inoltre, è consentito l'utilizzo di sostanze o beni non aderenti ai dettami sopra citati, se questi ultimi sono stati prodotti prima del 25 agosto 2010. Il principale produttore di sostanze a base di PFOS, l'azienda 3M, ha deciso dal 2002 di terminare gradualmente la produzione di tale prodotto. Molti altri settori industriali hanno preso misure volontarie per ridurre le emissioni ed i rischi potenziali di sostanze a base di PFOS (Brooke D. 2004).

### 1.1.2. Valori limite di esposizione

Nel 2020 un gruppo di esperti, sotto il patrocinio dell'EFSA (*European Food Safety Authority*, Autorità Europea per la Sicurezza Alimentare), ha determinato una DST (Dose Settimanale Tollerabile) congiunta per PFOS, PFOA, PFNA e PFHxS pari a 4.4 ng di sostanza assunta su Chilogrammo di massa corporea dell'individuo (European Food Safety Authority 2020). Questo nuovo valore va a smentire altri limiti cautelativi imposti dalla stessa autorità, che nel 2008 consigliava per il solo PFOS un TDI (*Total Daily Intake*, Dose Totale Giornaliera) di 150 ng di PFOS assunto per ogni Chilogrammo di massa corporea dell'individuo (European Food Safety Authority 2008). Il limite di concentrazione di PFOS più cautelativo nelle acque destinate ad uso potabile secondo l'EPA (*U.S. Environmental Protection Agency*, l'Agenzia di Protezione Ambientale Statunitense) dovrebbe essere di 200 ng/l, 0.2 µg/l (Ministero della Salute 2016). I valori invece stabiliti dall'ISS (Istituto Superiore di Sanità) sono leggermente maggiori: 300 ng/l, o 0.3 µg/l (Regione Veneto 2022).

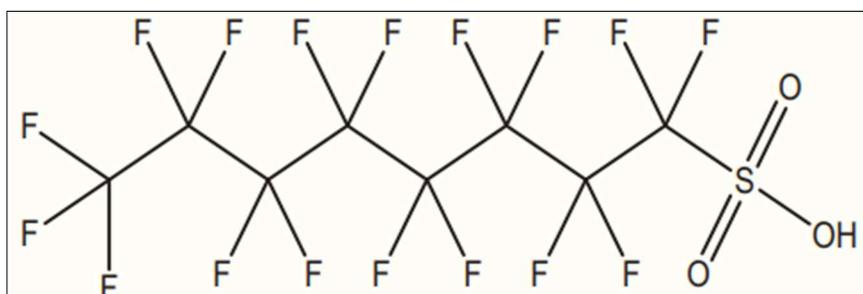


Figura 1. Struttura chimica del PFOS (EFSA, 2018)

## 1.2. PFOA

L'acido perfluorooctanoico possiede una struttura molecolare molto simile a quella della molecola di PFOS precedentemente analizzata: anche qui è presente una catena di otto carboni con tutti atomi di fluoro come sostituito, con la differenza che il gruppo funzionale legato all'estremità della catena non è il solfonico, come nel caso del PFOS, ma quello carbossilico -COOH. Proprio questo gruppo funzionale fornisce al PFOA la sua natura acida, aumentata anche dalla elevata elettronegatività degli atomi di fluoro che tende a stabilizzare lo ione carbossilato che si crea dalla dissociazione. La pKa associata a questo composto è circa 0; da questo consegue che il PFOA sia dotato di una acidità rilevante e che sia prevalente la sua forma dissociata (Vignaga R. 2022, 3). Inoltre, il PFOA è dotato di una spiccata capacità di diminuire la tensione superficiale dei liquidi in cui è miscelato: nel caso dell'acqua per abbassare la tensione superficiale da 73 mN/m a 40 mN/m basta una concentrazione dello 0,1% di PFOA (Vignaga R. 2022, 3). Nello specifico, il PFOA è utilizzato come composto intermedio per la produzione di politetrafluoroetilene (PTFE), o Teflon, molto noto per le sue proprietà antiaderenti, e viene infatti utilizzato per la realizzazione di padelle con queste caratteristiche, e per la sua inerzia chimica. Un'altra famosa applicazione è rappresentata dal Gore-Tex, materiale resistente, impermeabile, caratterizzato da elevata traspirabilità e biocompatibilità (Cordiano V. 2019, 16).

### 1.2.1. Legislazione

Il 14 giugno del 2013 il Comitato degli Stati Membri ha identificato il PFOA come sostanza persistente, bioaccumulativa e tossica. A partire dal 2019 il PFOA i suoi sali ed i suoi derivati sono stati inclusi nella Convenzione di Stoccolma per andare ad eliminare il loro uso. Non essendo presenti nel già citato Regolamento della Commissione Europea 2019/1021, il PFOA, i suoi sali e derivati sono stati aggiunti nella categoria Annex I attraverso il Regolamento 2020/784 della Commissione Europea. Come nel caso del PFOS, è stato sancito un limite di concentrazione in sostanze, miscele o prodotti commerciabili, che nel caso del PFOA si attesta su 0,025 mg/Kg, o 0,0000025% in peso (Commissione Europea 2020). Nel gennaio 2006 l'EPA ha lanciato, in collaborazione con otto delle maggiori produttrici di acido perfluorooctanoico del Paese, un programma di amministrazione del PFOA, in maniera tale da diminuire entro l'anno 2010 le emissioni del 95%, secondo il riferimento emissivo dell'anno 2000, e di eliminarle del tutto entro l'anno 2015 (U.S. Environmental Protection Agency 2015).

### 1.2.2. Valori limite di esposizione

Lo stesso gruppo di esperti di EFSA che ha calcolato il TDI per il PFOS ha determinato la dose giornaliera massima di assunzione anche per il PFOA, che risulta essere di 1,5 µg per Chilogrammo di massa corporea.

Per l'acqua potabile il limite di concentrazione stabilito da EPA è di 400 ng/l (Ministero della Salute 2016), mentre invece quello stabilito da ISS è di 500 ng/l (Regione Veneto 2022).

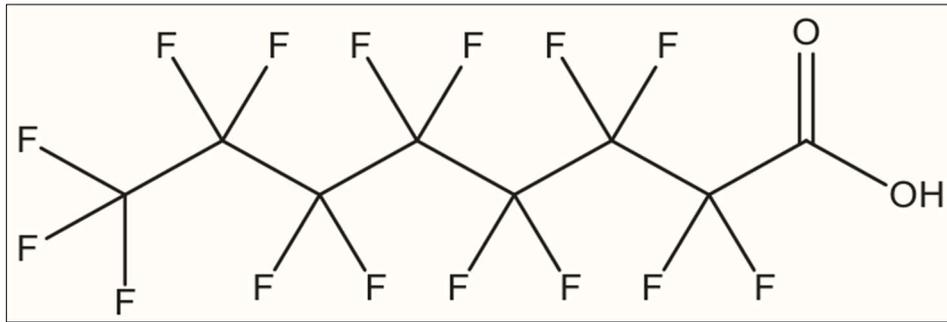


Figura 2. Struttura chimica del PFOA (EFSA, 2018)

### 1.3. PFBS e PFBA

Il PFBS (acido perfluorobutansolfonico) ed il PFBA (acido perfluorobutanoico) sono due composti che fanno parte della famiglia degli PFAS e rientrano nella sottocategoria di PFAS a catena corta. Possono essere considerati gli analoghi dei composti a catena lunga già descritti precedentemente (PFOS e PFOA), ma costituiti da una catena di quattro carboni invece che di otto. Proprio la loro somiglianza e la presenza degli stessi gruppi funzionali hanno fatto in modo che queste sostanze venissero utilizzate per sostituire PFOA e PFOS nei processi industriali, in cui questi ultimi venivano impiegati, a partire dai primi anni 2000, dopo la scoperta della loro tossicità.

Il PFBA possiede una pKa di 0,08 (U.S. Environmental Protection Agency 2022) e alla stessa maniera del suo analogo a catena lunga si può affermare che questo composto possieda una natura fortemente acida e che esso sia presente in natura maggiormente nella sua forma dissociata. La sua solubilità in acqua è modesta ed è pari a  $2.09 \times 10^{-3}$  mol/l (U.S. Environmental Protection Agency 2022).

Non ci sono studi che dimostrino la tossicità elevata di queste sostanze se non negli animali, dove comunque si sono registrati livelli di nocività minori rispetto a PFOA e PFOS (U.S. Environmental Protection Agency).

Nella stessa occasione della scoperta della contaminazione e della decisione da parte dell'ISS dei limiti di PFOA e PFOS nelle acque potabili sono stati anche stabiliti i valori massimi per il PFBS ed il PFBA, che coincidono e sono pari a 500 ng/l (Regione Veneto 2022).

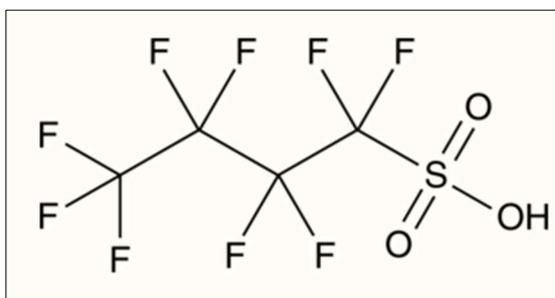


Figura 3. Struttura chimica del PFBS (Cayman Chemicals)

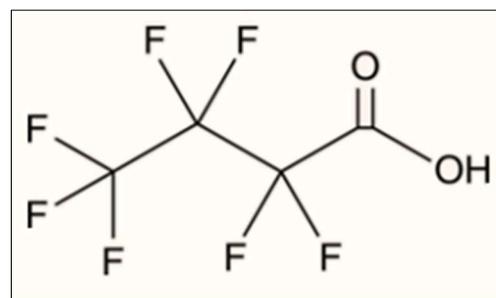


Figura 4. Struttura chimica del PFBA (Cayman Chemicals)

#### 1.4. Processi di produzione

La produzione di queste sostanze può avvenire attraverso due distinti processi: la fluorurazione elettrochimica (o ECF, dall'inglese *ElectroChemical Fluorination*) e la telomerizzazione.

##### 1.4.1. Fluorurazione elettrochimica (ECF)

La fluorurazione elettrochimica è un processo in cui un materiale organico grezzo viene sottoposto ad elettrolisi in acido fluoridrico (HF) anidro, portando alla sostituzione di tutti gli atomi di idrogeno legati agli atomi di carbonio con altri di fluoro (Buck R.C. 2011, 518). La maggior parte delle catene fluorurate così formatesi mantengono la struttura originale derivante dal materiale organico da cui queste sono state ricavate, ma è anche possibile che durante il processo avvengano rotture e cambiamenti di forma della struttura, portando alla comparsa di isomeri ramificati o ciclici. Il grado di fluorurazione delle molecole dipende anche dalle catene di carbonio utilizzate [...], dall'intensità di corrente fornita al sistema e al tempo in cui la reazione evolve (3M Company 1999). In generale, la percentuale di isomeri lineari prodotti durante il processo si attesta circa sull'80%, contro il 20% di isomeri ramificati (Buck R.C. 2011).

##### 1.4.2. Telomerizzazione

La telomerizzazione è il secondo metodo di formazione dei perfluorocarburi e si basa sulla reazione tra uno ioduro perfluoroalchilico  $C_mF_{2m+1}I$ , solitamente lo ioduro di pentafluoroetile  $C_2F_5I$ , ed il tetrafluoroetilene (TFE) che dà come risultato una miscela di ioduri perfluoroalchilici con catene di maggiore lunghezza e con formula  $C_mF_{2m+1}(CF_2CF_2)_nI$ , comunemente denominate Telomeri A. In questa reazione lo ioduro prende anche il nome di telogeno, mentre il TFE di tassogeno. La miscela reagisce poi nuovamente con etilene  $C_2H_4$ , originando  $C_mF_{2m+1}(CF_2CF_2)_nCH_2CH_2I$ , anche detti Telomeri B. Sia i Telomeri A che i Telomeri B derivanti da questo processo costituiranno a loro volta prodotti intermedi per la creazione di polimeri ancora più complessi (Buck R.C. 2011). A differenza del primo metodo di produzione delle sostanze perfluoroalchiliche, la telomerizzazione produce solamente catene fluorurate lineari. L'unica eccezione è quando i telogeni e tassogeni utilizzati nel processo non sono esclusivamente lineari, ma in parte ramificati, o se il telogeno contiene un numero dispari di carboni.

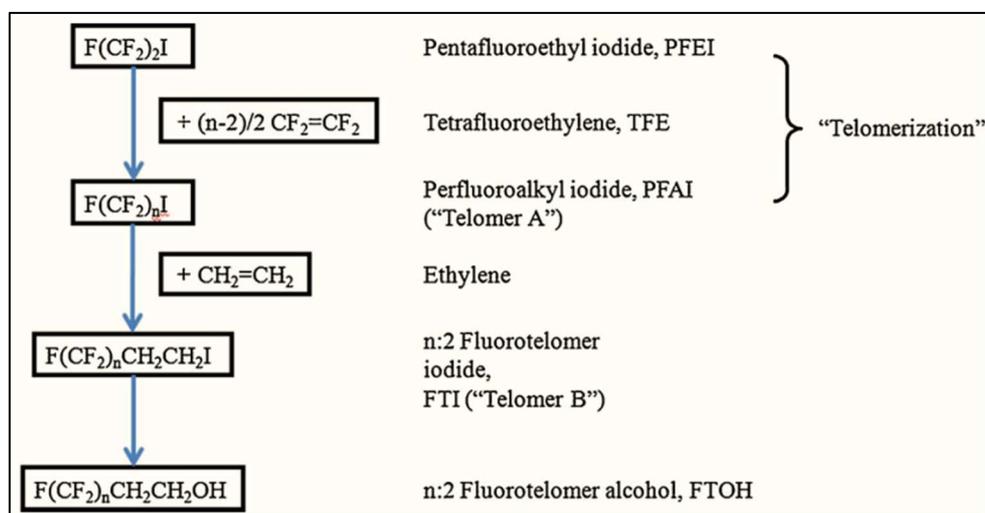


Figura 5. Schema del processo di telomerizzazione (Buck, 2011)

### 1.5. Usi Industriali

La sintesi nel 1886 della prima e più semplice di tutte le molecole fluorurate, il tetrafluoro carbonio, è stata solo l'inizio della ricerca rispetto a questo speciale tipo di sostanze, ricerca articolatasi maggiormente tra gli anni 30 e 50 del Novecento ed incentivata addirittura dal progetto Manhattan, dove la molecola del politetrafluoroetilene (PTFE) fu utilizzata per ricavare isotopi di esafluoro di uranio (UF<sub>6</sub>) necessari per la costruzione di ordigni nucleari. Tutte le caratteristiche delle sostanze perfluoroalchiliche descritte precedentemente hanno fatto sì che quest'ultime venissero utilizzate per la realizzazione di una moltitudine di applicazioni commerciali, industriali e di consumo. In particolare, la loro già citata resistenza alla degradazione permette loro di resistere ad ambienti corrosivi o caratterizzati da alte temperature e pressioni, quali molto spesso possono essere quelli di macchinari utilizzati per la realizzazione di processi industriali (Gaines 2022, 354).

Inoltre, le sostanze perfluoroalchiliche possono essere utilizzate anche come catalizzatori di reazioni di oligomerizzazione e polimerizzazione, riuscendo a resistere dove altri prodotti tenderebbero a degradare (3M Company 1999, 3). A partire dal primo decennio degli anni duemila, a seguito della pubblicazione di sempre più ricerche conclamanti la pericolosità delle sostanze perfluoroalchiliche e sotto la sollecitazione di organismi come EFSA ed EPA, le maggiori aziende produttrici di PFAS, o che utilizzavano questi ultimi all'interno dei processi produttivi, hanno nel tempo investito nella realizzazione e l'impiego di PFAS a catena corta, come il PFBS e il PFBA, anche a seguito della necessità di limitare la presenza di PFOS e PFOA nei prodotti di consumo, come sancito dalla Convenzione di Stoccolma sugli inquinanti organici persistenti. Non è tuttavia dimostrato che il PFBS e il PFBA possano fornire un'alternativa valida a sostanze perfluoroalchiliche a catena lunga per quanto riguarda le ricadute sulla salute umana e sull'ambiente.

#### 1.5.1. Imballaggi

Per via delle loro capacità di idrorepellenza e di liporepellenza gli PFAS sono utilizzati per fornire resistenza all'acqua e all'olio ad una varietà di prodotti cartacei, sia che questi siano pensati o meno per essere a diretto contatto con il cibo (Gaines 2022). Gli PFAS venivano originariamente aggiunti alle fibre di cellulosa tramite una speciale tecnica di pressa, che permetteva di inserire additivi nella carta. Anche in questo campo con il tempo si è preferito operare con sostanze perfluoroalchiliche a catena corta, rispetto ad analoghi a catena lunga che risultano essere più pericolosi per la salute umana. Infatti, l'impiego di queste sostanze in confezionamenti alimentari può portare all'ingestione di cibo contaminato da PFAS, seppure in minime quantità, che risulta essere uno dei principali metodi di assunzione di sostanze perfluoroalchiliche. Alcune delle applicazioni in questo campo sono la carta da forno, piatti e ciotole usa e getta, i contenitori di cibi per animali, cartoni per la pizza, cannuce e carta da parati.

#### 1.5.2. Schiume antincendio

Grazie alle loro capacità ignifughe gli PFAS sono utilizzati anche nella produzione di schiume antincendio. Soggetti quali l'esercito [...], aeroporti civili, vigili del fuoco e equipaggi di navi mercantili possono utilizzare AFFF (*aqueous film-forming foams*), uno speciale tipo di schiume antincendio utilizzate per lo spegnimento di incendi provocati dalla combustione di idrocarburi (Gaines 2022, 361). La produzione di AFFF è associata a numerosi PFAS. È dagli anni 60 dello scorso secolo che l'impiego delle sostanze perfluoroalchiliche per la produzione di agenti antincendio è stata studiata, e dal decennio successivo fino ai primi anni del nuovo millennio il prodotto maggiormente utilizzato furono

AFFF derivate da POSF, molecole che fanno parte della famiglia degli PFAS. Al giorno d'oggi le schiume antincendio a base di proteine utilizzano PFAS a catena lunga con numerosi gruppi amminici legati alla parte funzionale della molecola (Knepper T.P. 2012). I PFAS sono presenti anche negli estintori manuali (Gaines 2022) e vengono utilizzati negli agenti ignifughi per fare in modo che le polveri non si impregnino di idrocarburi (Kissa E. 2001). Nelle schiume antincendio le AFFF sono diluite con una concentrazione che va dall'uno al sei per cento in soluzione acquosa. Questo può portare a contaminazione ambientale nel caso in cui le acque contenenti AFFF non vengano adeguatamente controllate dopo l'utilizzo, sia in caso di reale emergenza, sia in caso di esercitazione delle squadre di vigili del fuoco. Gli stessi vigili corrono il rischio di venire a contatto con le sostanze perfluoroalchiliche, soprattutto durante il lavaggio degli strumenti di protezione che indossano nelle operazioni di servizio (Gaines 2022).

### *1.5.3. Tessuti*

Un altro campo produttivo in cui gli PFAS hanno trovato grande applicazione è stato quello del tessile. Infatti, le aziende tessili usano queste sostanze per la loro capacità di repellere acqua, olio e macchie (Gaines 2022). Il trattamento sui prodotti può essere effettuato prima della vendita o successivamente (3M Company 1999) e consiste nell'applicare, in una percentuale di 0.05%-0.5% in peso rispetto al prodotto, i repellenti ai tessuti o tappeti tramite dispersione acquosa (Banks R.E. 1994). I fluoropolimeri possono poi essere prodotti sotto forma di fibre, che possono essere utilizzate per la realizzazione di valigie, vele da navigazione, o tessuti ignifughi o con funzione di spegnimento incendi (Gaines 2022, 369). Sempre per le loro già citate proprietà antifiama, gli PFAS possono essere utilizzati per la realizzazione delle tute indossate dai vigili del fuoco. I prodotti tessili che utilizzano PFAS sono, per esempio, tappeti, guanti, giacche, ombrelli, scarpe, tende, interni di automobili e cuoio

### *1.5.4. Elettronica*

Anche nell'elettronica vengono utilizzati gli PFAS, come rivestimento per le parti più fragili, al fine di fornire loro resistenza ad acqua, olio, umidità e corrosione, oltre che per creare delle superfici facili da pulire e più appariscenti. L'utilizzo delle sostanze perfluoroalchiliche nel settore dell'elettronica è dovuto alle loro proprietà dielettriche, alla loro resistenza al calore ed alle sostanze chimiche, oltre che alla loro bassa infiammabilità (Gaines 2022, 359). Gli PFAS sono ampiamente impiegati nella produzione di batterie, sia in quelle al litio, dove sono usati come leganti tra il catodo e l'anodo (Ebnesajjad S. 2013), sia in quelle allo zinco. In queste ultime gli PFAS possono servire per diminuire la tensione superficiale e permettere una rapida e completa bagnatura da parte degli elettroliti presenti nell'elettrodo (Gaines 2022, 359). Inoltre, le sostanze perfluoroalchiliche sono state studiate, e continuano tutt'oggi ad esserlo, per svolgere loro stesse il ruolo di elettrolita (Atanasoski R.T. 1987).

Le sostanze perfluoroalchiliche vengono inoltre utilizzate per produrre delle membrane di protezione di pile a combustibile, particolari dispositivi che permettono di ricavare energia elettrica attraverso il consumo di determinate sostanze. La loro resistenza alle alte temperature ha portato anche alla sperimentazione dell'uso di queste sostanze nei processi di scambio di calore negli apparecchi elettronici (Banks R.E. 1994). Telefoni cellulari, telecamere digitali, fibre ottiche, sistemi radar, sistemi di comunicazione satellitare, floppy disk, stampanti e scanner sono solo alcuni dei prodotti che contengono PFAS commercializzati nel campo dell'elettronica, oltre alle già citate batterie al litio e allo zinco.

### 1.5.5. Cosmetici

La presenza di PFAS può essere riscontrata in vari prodotti cosmetici, dove vengono utilizzati come agenti emulsionanti, lubrificanti ed oleofobici (Gaines 2022, 358). Gli PFAS vengono utilizzati nelle creme solari ed in altri prodotti per la loro resistenza all'acqua ed all'olio (Fujii Y. 2013). L'Agenzia per la Protezione Ambientale Danese ha effettuato uno studio su vari prodotti per la cura personale, andando a ricercare in questi ultimi la presenza o meno di sostanze perfluoroalchiliche. I risultati mostrano che in creme, fili interdentali, ombretti, shampoo per capelli, rossetti, lucidalabbra, disinfettanti per mani, mascara e creme da barba i valori di PFAS sono estremamente elevati, con una quantità massima rilevata di 10700 ng/g (Gaines 2022). Gli PFAS sono stati studiati anche nel campo dell'odontoiatria per produrre dentifrici, creme dentali, gomme da masticare ed i già menzionati fili interdentali. L'utilizzo di PFAS in questo tipo di prodotti portava, secondo gli studi effettuati, a benefici quali un effetto antibatterico ed un maggiore assorbimento di sostanze di natura proteica (Gaines 2022). Un altro studio afferma anche le proprietà di riduzione di placca ed insorgenza di gengiviti nei soggetti trattati con prodotti a base di una molecola della famiglia delle sostanze perfluoroalchiliche (Gaines 2022).

### 1.5.6. Pesticidi

Gli PFAS sono utilizzati anche nella creazione di sostanze con scopo pesticida, siano essi usati come ingredienti attivi, che uccidono direttamente l'organismo parassita indesiderato, o inattivi, che permettono agli agenti attivi di permanere sulla superficie da proteggere (U.S. Environmental Protection Agency 2024). Gli PFAS possono essere usati come surfattanti inerti oppure per migliorare l'asciugamento e la permeabilità dei pesticidi. Molti brevetti per agenti con funzione fungicida, erbicida ed insetticida menzionano l'uso di PFAS per fare in modo che la foglia su cui il prodotto viene applicato sia propriamente bagnata (Gaines 2022). È anche possibile che le sostanze perfluoroalchiliche siano state utilizzate nella produzione di fertilizzanti, con lo scopo di rivestimento per impedire l'accumulo di polvere.

### 1.5.7. Medicina

Il campo medico costituisce un altro importante settore di impiego degli PFAS. In passato, ancor più di oggi, le sostanze perfluoroalchiliche sono state utilizzate anche per la realizzazione di farmaci. In particolare, dalla seconda metà degli anni sessanta, sono stati effettuati studi in merito all'impiego di emulsioni di perfluorocarburi come sostituti sanguigni, in base alla loro capacità di legare e trasportare ossigeno. Inoltre, queste stesse emulsioni possono essere utilizzate per somministrare farmaci o compensare gravi perdite di sangue da parte del paziente. *Fluorosol*, *Perftoran* e *Oxygent* sono alcuni dei farmaci utilizzati in passato come sostituenti ematici, con lo scopo di trasportare gas e ossigeno ai tessuti in maniera da rendere più efficaci terapie come radioterapia, terapia fotodinamica, chemioterapia e terapia sonodinamica (Gaines 2022, 362).

L'uso di questi farmaci in passato non veniva considerato pericoloso per la salute, in quanto si pensava che il rischio di esposizione ad elevate concentrazioni di sostanze perfluoroalchiliche fosse minimo, in quanto queste ultime sarebbero state espulse velocemente tramite i polmoni. Tuttavia, a seguito di ulteriori studi clinici, questi farmaci sono stati ritirati dal commercio.

I perfluorocarburi sono considerati utili nel creare immagini tramite risonanza magnetica e spettroscopia, oltre che per la somministrazione di farmaci nei malati di cancro e di malattie cardiovascolari (Gaines 2022). L'importanza degli PFAS nella diagnostica è rilevante, dato che questi vengono utilizzati per creare immagini anche con tecniche come MRI (*Magnetic*

*Risonance Imaging*), ultrasuoni, PET (*positron emission topography*) e mezzi di contrasto multimodali (Zhang C. 2022). Per quanto riguarda la PET i perfluorocarburi sono costruiti in maniera da avere il fluoro-18, isotopo radioattivo del fluoro utilizzato per il rilevamento di immagini con questa tecnica, come sostituyente legato alla catena carboniosa. Alcuni PFAS sono identificati come traccianti radioattivi o radiofarmaci etichettati con il fluoro-18 (Tressaud A.E. 2008).

Gli PFAS, come già illustrato precedentemente nella sezione 1.5.1, possono essere usati per rivestire oggetti, in modo tale da fornire loro proprietà idrofobe, oleo fobiche e di resistenza termica. Nel campo medico questa pratica trova applicazione nella realizzazione di vari strumenti, tra cui materiali, dispositivi, parti e componenti destinate ad essere impiantate (Gaines 2022), come per esempio: cateteri e tubi di drenaggio, protesi interne, sostituzioni o riparazioni di articolazioni, aghi, protesi del seno e altri tessuti molli, capsule orali, dispositivi per la regolazione cardiaca, suture, dischi spinali sintetici, protesi vascolari e sonde endoscopiche. Gli PFAS sono usati per ricoprire anche attrezzature mediche e chirurgiche e altri materiali di consumo medico (Gaines 2022).

Infine, i perfluorocarburi sono impiegati anche nella fabbricazione delle lenti a contatto; infatti, si è notato come l'impiego di queste sostanze porti ad una maggiore permeabilità di ossigeno della lente (Gaines 2022), condizione necessaria per il mantenimento di un corretto metabolismo corneale.

Gli impieghi delle sostanze perfluoroalchiliche fin qui riportati non compongono assolutamente la totalità degli utilizzi di questo tipo di composti; per brevità si è scelto di riportare quelli che, secondo la considerazione dell'autore, si sono rivelati più interessanti ed importanti, alcuni per l'importanza che gli PFAS svolgono nella realizzazione dei prodotti analizzati, altri per permettere di comprendere quanto queste sostanze siano presenti anche nei più impensabili prodotti di uso quotidiano. Seppur non riportati in questo lavoro, vanno citati altri campi di utilizzo in cui gli PFAS trovano impiego, quali: edilizia, prodotti per la pulizia, asciugatura a secco, fabbricazione di esplosivi, industrie minerarie e di estrazione di gas naturale e petrolio, produzione di plastiche, uso scientifico ed infine nei trasporti.

### *1.6. Immissione nell'ambiente*

L'uso diffuso degli PFAS ha avuto come corollario la loro presenza nell'ambiente, nella flora e nella fauna selvatica, oltre che negli esseri umani. Gli PFAS vengono diffusi dalle attività industriali che li utilizzano e producono, soprattutto attraverso emissioni gassose, e solo poi precipitano al suolo. Non a caso i maggiori livelli di contaminazione da sostanze perfluoroalchiliche si riscontrano nelle vicinanze degli stabilimenti produttivi, con elevate concentrazioni nelle acque di pozzi privati o direttamente nel sangue dei lavoratori esposti.

Grazie poi alla loro già citata resistenza alla degradazione ed alla loro solubilità in acqua, queste sostanze possono contaminare corsi d'acqua e falde acquifere, migrando anche per lunghe distanze. Se le acque contaminate vengono poi utilizzate a scopo irriguo le colture possono accumulare gli PFAS al loro interno, dopo averli assorbiti tramite le radici, come dimostrato dallo studio di Stahl *et al.* Da qui la contaminazione si estende al cibo prodotto con queste piante ed agli animali da allevamento che vengono nutriti con mangimi derivati dalle colture stesse.

Un altro metodo con cui i perfluorocarburi entrano nella catena alimentare è attraverso l'assimilazione da parte degli organismi acquatici che vivono negli ambienti contaminati, a partire da benthos e plancton, per poi bioaccumularsi nel necton ed infine anche negli uccelli ittivori che di quest'ultimo si cibano. Una volta che le acque inquinate raggiungono l'ambiente marino contaminano anche quello e gli organismi che in esso vivono, anche se in

maniera minore rispetto al caso di un ecosistema fluviale, grazie alla capacità dispersiva di mari e oceani.

Lo spargimento dei fanghi provenienti da impianti di depurazione di reflui urbani è un'altra importante fonte di contaminazione dei suoli e delle falde acquifere (Cordiano V. 2019, 11), come pure gli scarichi fognari urbani, come dimostrato dalla ricerca di Sun *et al.*, dove si è notato che le concentrazioni di PFAS nel fiume Hun in Cina aumentavano a valle delle grandi città. Anche la degradazione di fluorotelomeri (FTOH) composti da PFAS può portare, in seguito al loro rilascio nell'ambiente, a contaminazione. Al giorno d'oggi, causa la loro intensa produzione in passato, la contaminazione ambientale da sostanze perfluoroalchiliche ha raggiunto dimensioni globali. Concentrazioni di PFAS rilevanti sono infatti state ritrovate anche nel sangue di foche, orsi polari e delle popolazioni autoctone della Groenlandia (Cordiano V. 2019).

### 1.7. Salute Umana

La contaminazione da sostanze perfluoroalchiliche sopra descritta ha ovviamente coinvolto anche l'essere umano. Le principali vie di esposizione sono l'ingestione di acqua e cibi contaminati e la polvere di casa (Cordiano V. 2019), oltre che l'allattamento al seno per quanto riguarda gli infanti. Studi recenti suggeriscono che l'allattamento al seno prolungato in popolazioni esposte a composti organoclorurati persistenti può portare a effetti avversi, compresi ritardo di crescita, ritardato sviluppo del sistema nervoso e genotossicità nel bambino, in accordo con l'idea che l'organismo in via di sviluppo è particolarmente vulnerabile alle esposizioni tossiche (Cordiano V. 2019, 31).

Gli alimenti più a rischio di contaminazione sono i prodotti di origine animale come fegato, interiora, pesce e uova. Una volta ingeriti gli PFAS vengono assorbiti lungo il tratto gastrointestinale, da cui poi passano nel flusso sanguigno. Il PFOA possiede un'emivita, dove per emivita si intende il tempo che l'organismo impiega per dimezzare la quantità di una determinata sostanza, di 4,8 anni ed il PFOS di 8,5. Queste sostanze tendono quindi a bioaccumularsi nell'essere umano, in particolare nel fegato, nei reni, nei polmoni, nel cervello, nei muscoli e nel sangue, dove tendono a legarsi alle proteine plasmatiche, in particolare l'albumina (Cordiano V. 2019) e le lipoproteine a bassa densità (LDL, *Low Density Lipoprotein*).

I principali metodi di espulsione di queste sostanze da parte dell'organismo sono le urine, la bile e le feci. Una volta all'interno dell'organismo gli PFAS sembrano interferire con il funzionamento di più recettori nucleari, in particolare della famiglia dei PPAR (*Peroxisome Proliferator- Activated Receptor*), il cui scopo è quello di gestire il metabolismo lipidico e glucidico nel fegato e di controllare i processi infiammatori (Cordiano V. 2019). Questo porta a disfunzioni nel metabolismo lipidico negli individui contaminati, stress ossidativo ed alterazioni del doppio strato lipidico delle membrane cellulari, oltre che l'espressione eccessiva di geni che controllano il metabolismo ed il trasporto degli acidi grassi. In uno studio condotto su roditori, si è delineato come il PFOA incrementi l'attività del recettore PPAR $\alpha$ , che controlla l'espressione dei sopra citati geni metabolici e di trasporto nelle cavie, determinando un aumento dell'ossidazione degli acidi grassi e una conseguente diminuzione del peso corporeo dell'animale (Kennedy G.L. Jr 2004).

Un altro effetto negativo sulla salute in seguito all'esposizione a PFOS o PFOA è la diminuzione della produzione di anticorpi successivamente alla vaccinazione, il che porta conseguentemente ad una immunodeficienza negli individui esposti. Queste conseguenze sul sistema immunitario e sulla proliferazione ed attività dei linfociti e degli altri agenti coinvolti nella risposta immunitaria sono state notate sia nei roditori che negli esseri umani (European Food Safety Authority 2018).

Un altro organo che risente negativamente della presenza di perfluorocarburi nell'organismo è la tiroide: qui gli PFAS si accumulano e si legano ai recettori ormonali presenti. In particolare, la molecola di PFOS ha una notevole affinità per la proteina di legame con gli ormoni tiroidei, la transtiretina (TTR), per la quale compete con la tiroxina. L'affinità per la TTR è una proprietà posseduta da tutte le PFAS ed è massima, fra i composti testati, per i membri della famiglia con 8 atomi di carbonio (C8), cui appartengono le due molecole più note, il PFOA e il PFOS (Cordiano V. 2019, 35). I rischi di maggiori distiroidismi sembrano essere nelle donne gravide, ma la difformità fra i vari studi non permette di ricavare una relazione certa tra la presenza di perfluorocarburi e disturbi tiroidei (Cordiano V. 2019).

L'esposizione a PFAS è possibile anche in fase prenatale: è stato dimostrato infatti, grazie al rilevamento di PFAS anche nel sangue presente nel cordone ombelicale, come queste sostanze siano in grado di oltrepassare il tessuto della placenta (Kim S.K. 2011), passando così dal sangue materno a quello del nascituro. Il contatto tra il feto ed i perfluorocarburi può avere conseguenze molto serie, come la diminuzione del peso alla nascita, parametro che al giorno d'oggi si correla maggiormente con la mortalità neonatale (Cordiano V. 2019). Inoltre, l'esposizione a PFOS e PFOA può provocare l'insorgenza di malattie gravi, come il diabete gestazionale, e può risultare in tempi di gravidanza più lunghi, talvolta anche superiori ad un anno. Come già detto in precedenza, il metodo di contaminazione principale per i neonati è l'assorbimento di sostanze perfluoroalchiliche tramite l'assunzione di latte materno. D'altro canto un allattamento al seno di breve durata pare aumentare il rischio di cancro al seno per la madre, che accumula nella mammella quelle sostanze nocive che avrebbe altrimenti espulso con il latte (Cordiano V. 2019).

Se ad essere esposti ad elevate concentrazioni di sostanze perfluoroalchiliche sono adolescenti, si possono avere ritardi nello sviluppo sessuale, soprattutto nei soggetti maschi, dove sono state riscontrate, in un campione di ragazzi provenienti proprio dalla Zona Rossa nel Vicentino, minori concentrazioni di testosterone nel sangue, di spermatozoi nello sperma, e lunghezze del pene ridotte rispetto ad un gruppo di controllo (Di Nisio A. 2019). Inoltre, è stato dimostrato per entrambi i sessi un ritardo nel raggiungimento della pubertà, rispettivamente di 4-6 mesi per gli uomini e di 6-10 mesi per le donne (European Food Safety Authority 2018). Questi risultati sono stati raggiunti osservando il livello di testosterone nei soggetti maschi e il menarca nelle femmine.

Alcuni studi su ex lavoratori esposti sembrano suggerire anche una relazione tra concentrazioni elevate di PFAS e insorgenza di malattie cardiovascolari, oltre che una maggiore probabilità di morte a causa di infarto del miocardio (European Food Safety Authority 2018). Questo può essere spiegato grazie all'appurata relazione tra presenza di PFOS nel sangue e maggiori livelli di colesterolo, a causa dell'alterazione del metabolismo lipidico e dell'interferenza che questa molecola svolge nei confronti dell'azione regolatrice operata dalle proteine LDL, alle quali il PFOS tende a legarsi, come già detto in precedenza. Tuttavia, gli studi non tengono conto della totalità dei fattori ambientali (ad esempio se i soggetti coinvolti fossero assidui fumatori) che possono influenzare la comparsa di tali patologie, e di conseguenza non si possono trarre da quest'ultimi conclusioni sicure.

Anche il fegato ed il pancreas sono organi fortemente condizionati dall'esposizione a sostanze perfluoroalchiliche. Studi condotti su roditori attestano una crescita anormale di tali organi nelle cavie considerate, ed un aumento di casi di tumore in queste parti del corpo (European Food Safety Authority 2018). Sebbene nell'uomo non sia stata ancora accertata la cancerogenicità di queste sostanze, studi condotti su soggetti residenti in prossimità di stabilimenti produttivi in Ohio, esposti a dosi sopra la norma di composti organoclorurati, indicano una maggiore incidenza di cancro al testicolo ed al rene (Cordiano V. 2019).

### 1.7.1. Misure terapeutiche

Per curare l'esposizione a PFAS, ed evitare le conseguenze negative elencate qui sopra, non sono presenti al giorno d'oggi farmaci. L'unica soluzione è cercare di diminuire il più possibile le concentrazioni ematiche di PFAS, e questo obiettivo può essere raggiunto in due modi diversi:

- Non esposizione a cibo ed acqua contaminati
- Plasmaferesi

Il primo metodo sfrutta semplicemente la capacità del corpo di espellere, seppur lentamente, i perfluorocarburi. Con il passare del tempo quindi, se si eliminano le fonti di esposizione maggiori, i livelli di PFAS nel sangue torneranno nella norma. La plasmaferesi invece è un procedimento terapeutico che consente la raccolta dal sangue del paziente della sola componente plasmatica, che verrà poi allontanata, mentre la componente cellulare verrà rimessa in circolo. Questo consente la rimozione delle sostanze perfluoroalchiliche legate alle proteine ematiche, contenute e veicolate proprio dal plasma. Una volta diminuita la presenza di PFAS nel sangue questi tenderanno a migrare dai tessuti dove si sono accumulati, e dove comportano il rischio maggiore per l'individuo, al flusso sanguigno per ristabilire l'equilibrio delle concentrazioni, attraverso un fenomeno che prende il nome di *Rebound Equilibration*. Questa terapia è da intendersi ancora come sperimentale, dato che i meccanismi di *Rebound Equilibration* delle sostanze perfluoroalchiliche non sono ancora del tutto note. Inoltre, va aggiunto che se la plasmaferesi non è accompagnata dalla non esposizione a cibo ed acqua non contaminati questa risulta poco efficace (Cordiano V. 2019).

## **2. IL CASO DI CONTAMINAZIONE DEL BACINO FRATTA-GORZONE**

### *2.1. Bacino idrografico Fratta-Gorzone*

Il fiume Fratta-Gorzone è un corso che trae origine da rivi minori nel Vicentino e che nel suo percorso verso il Mare Adriatico attraverso le Province di Vicenza, Verona, Padova ed infine Venezia, dove nella località Punta Gorzone del Comune di Chioggia si getta nel fiume Brenta. Quindi il Fiume Fratta-Gorzone risulta far parte del bacino idrografico Brenta-Bacchiglione. Prima di immettersi nel Brenta, la portata centenaria stimata del Fratta-Gorzone nel Comune di Cavarzere è di 310 m<sup>3</sup>/s (Consorzio di Bonifica Euganeo 2021).

Le origini del fiume Fratta-Gorzone sono da ricercarsi nel territorio dell'alto Vicentino, dove le acque del torrente Chiampo e i contributi idrici delle località di Arzignano e Trezze confluiscono nel Rio Acquetta. Durante il suo corso lungo la Provincia di Vicenza il Rio cambia nome in Fiume Togna, che all'altezza di Cologna Veneta prende la denominazione di Fratta in corrispondenza dell'immissione del canale artificiale LEB (vedi descrizione a pag. 35). Il corso del Fiume Fratta prosegue poi nella Bassa Padovana, dove scorre in direzione parallela a quella del Fiume Adige, fino ad arrivare a distare da esso poche centinaia di metri in località Pettorazza. In corrispondenza del Comune di Santa Caterina d'Este il fiume, attraverso la botte a sifone Tre Canne sottopassa il Canale Santa Caterina, con il quale si ricongiungerà qualche chilometro più a valle nel territorio di Vescovana. In corrispondenza del sottopasso il fiume prende il nome di Gorzone, nome che manterrà fino alla già citata immissione nel Brenta.

Il fiume, le cui acque sono classificate come demaniali, fa riferimento al Consorzio di bonifica Adige Euganeo per interventi di bonifica o manutenzione, pur rimanendo sotto il controllo istituzionale del Magistrato alle Acque, quindi del Genio Civile. Il fiume Fratta costituisce, da centinaia di anni, il ricettore di quasi tutte le acque scolanti la parte occidentale del comprensorio del Consorzio di bonifica Adige Euganeo e contemporaneamente veicola attraverso tale territorio gli ingenti apporti di piena provenienti dal fiume torrentizio Guà-Frassine (Consorzio di Bonifica Euganeo 2021, 2). Il Fratta-Gorzone contribuisce anche all'eliminazione, tramite i vari sistemi di pompaggio e di idrovore posti sul territorio, allo smaltimento di tutte quelle acque che, altrimenti, ristagnerebbero nel territorio di molti Comuni della Bassa Padovana. Tuttavia, a causa della strozzatura del sifone Tre Canne, è possibile che si vengano a creare ingorghi e che il fiume non riesca ad accettare altri contributi idrici provenienti dalle campagne, soprattutto in corrispondenza di eventi di precipitazione estremi. Proprio per questo il territorio della Bassa Padovana risulta caratterizzato da più o meno frequenti fenomeni di inondazioni ed allagamenti.

### *2.2. Bacino idrografico Agno-Guà*

Per i fini che si ripropone questo elaborato è necessario descrivere anche la natura ed il bacino idrografico relativi al fiume Agno-Guà. Questo si origina e scorre inizialmente nell'omonima valle, la Valdagno, dove raccoglie i contributi dei vari rivi e torrenti montani. Scendendo verso valle il fiume prende il nome di Guà. Il corso d'acqua attraversa quindi la Provincia di Vicenza da Nord a Sud, passando per importanti centri abitati quali Lonigo e Cologna Veneta. Anch'esso come il Fratta-Gorzone incontra il canale artificiale LEB (descritto alla sezione 2.4.2), sempre nel territorio di Cologna Veneta. Prosegue poi il suo corso verso Est, cambiando nome in Frassine nella località Borgo Frassine di Montagnana, e diventando infine Santa Caterina in prossimità dell'omonimo Comune. Dopo aver piegato

verso Sud ed aver oltrepassato il Fratta-Gorzone per mezzo del sifone Tre Canne, già precedentemente citato, i due fiumi scorrono pressoché paralleli fino a Vescovana, dove il Santa Caterina si getta nel Gorzone.

Il bacino idrografico in questione copre un'area di circa 1500 km<sup>2</sup> (Autorità di bacino Distrettuale delle Alpi Orientali 2023, 3). L'importanza di questo corso d'acqua al fine del caso di inquinamento trattato in questo lavoro risiede nell'affluenza nel fiume Agno del torrente Poscola, torrente che attraversa il paese di Trissino. Proprio sulle sue sponde si trova la sede di Miteni srl, l'azienda che è stata riconosciuta come principale responsabile dell'inquinamento da PFAS nella Regione Veneto. Miteni ha scaricato nelle acque del Poscola reflui industriali ricchi di sostanze perfluoroalchiliche, come verrà descritto nella sezione successiva; questi hanno contaminato i corsi d'acqua superficiali e sotterranei con cui sono successivamente venuti in contatto.

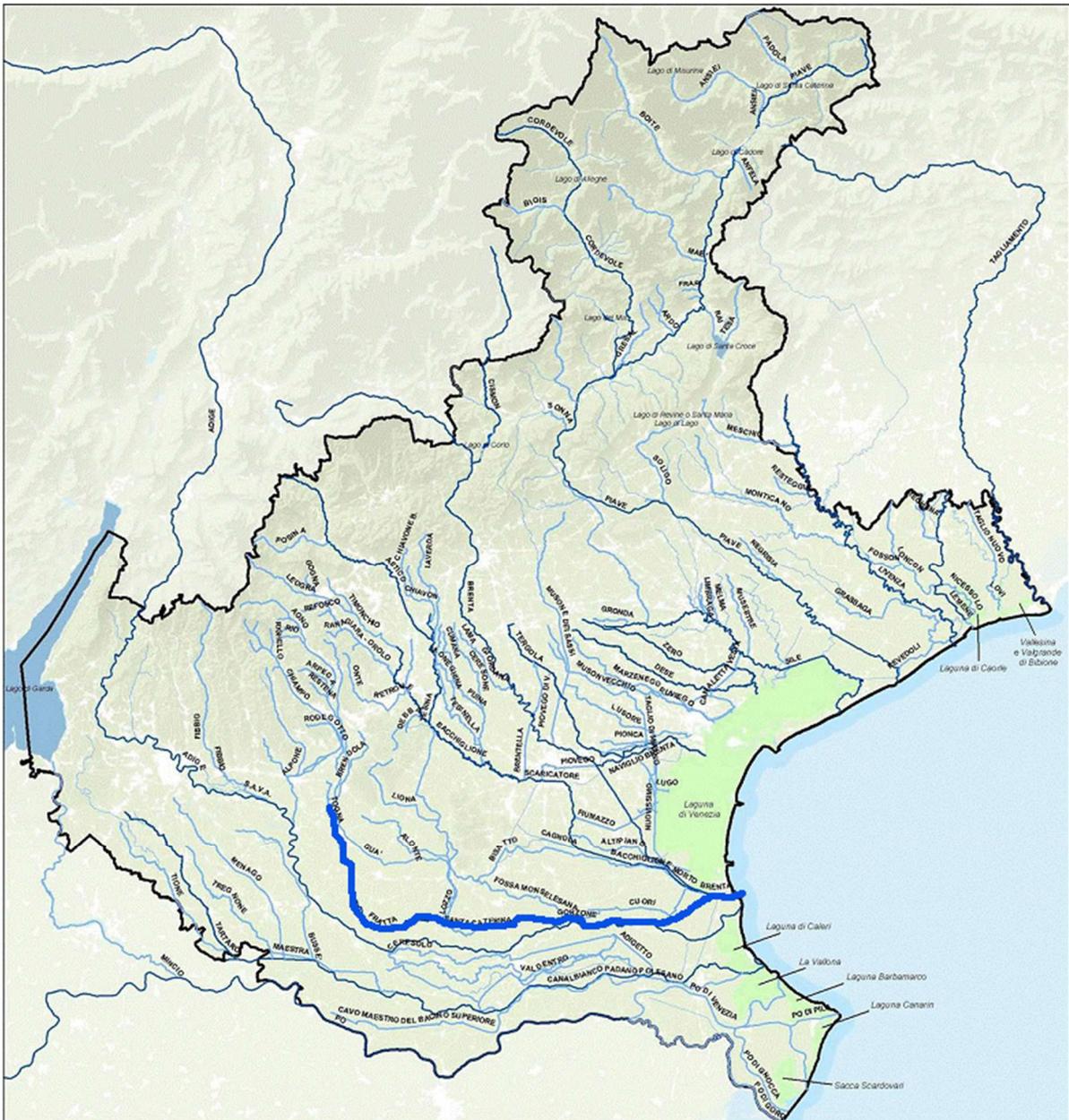


Figura 6. Mappa del percorso del fiume Fratta-Gorzone, evidenziato in blu scuro (Emanuele Martino)

### 2.3. Miteni S.p.A.

Miteni S.p.A. è stata un'azienda chimica con sede principale nel Comune di Trissino, in provincia di Vicenza. Nasce nel 1965 con il nome di Rimar (Ricerche Marzotto) e nel corso della sua storia viene rilevata da vari investitori, facendola orbitare sotto grandi marchi quali Eni, Mitsubishi, *International Chemical Investor Group* (ICIG) ed infine proprio Miteni S.p.A., società italiana subordinata ad ICIG.

Già dagli anni '60 l'azienda ha impiegato la tecnica ECF (vedi sezione 1.4.1) per la produzione di composti poli e perfluoroalchilici. Le principali applicazioni e utilizzi di queste sostanze, come indicato nel sito dell'azienda (Miteni S.p.A. 2018), erano:

- la produzione di pesticidi ed altri prodotti utilizzati nel campo dell'agricoltura per eliminare funghi, insetti ed altri parassiti. Circa il 50% degli PFAS prodotti da Miteni S.p.A. venivano utilizzati per questo scopo
- il campo medico, dove i prodotti fluorurati vengono descritti come prodotti essenziali per la realizzazione di nuovi farmaci antidepressivi, antilipemici (farmaci in grado di diminuire le concentrazioni di acidi grassi nel sangue), diuretici, antibiotici ed analgesici.
- Coadiuvanti nella realizzazione di una vasta gamma di prodotti, tra cui adesivi, coloranti, schiume antincendio, oppure come sostanze in grado di facilitare alcuni processi produttivi come la cromatura metallica e l'impermeabilizzazione dei tessuti.

La produzione dell'azienda si concentrava principalmente sulle sostanze polifluoroalchiliche, perfluoroalchiliche, composti aromatici fluorurati ed elementi costitutivi per la realizzazione di altri composti simili.

#### 2.3.1. Procedimenti legali

In seguito alla scoperta del caso di contaminazione ed alle analisi svolte per identificarne la causa, lo stabilimento Miteni S.p.A. di Trissino è risultato essere il principale responsabile dell'inquinamento da sostanze perfluoroalchiliche. Nel 2021 è cominciata la procedura giuridica a carico dei principali dirigenti del gruppo Mitsubishi e ICIG, proprietari di Miteni S.p.A. dal 2002 al 2018. I reati a loro carico vanno dall'avvelenamento delle acque, al disastro doloso e all'inquinamento ambientale. In seguito alle indagini svolte dal gruppo di carabinieri del NOE, infatti, è emerso come i dirigenti di Miteni S.p.A. fossero pienamente consapevoli del rischio provocato dalle sostanze che immettevano nell'ambiente e della contaminazione in atto, ma per evitare che la produzione industriale non venisse compromessa avrebbero taciuto (Cordiano V. 2019), nascondendo il fatto alle autorità locali e non applicando le Misure di Prevenzione (MiPre), come viene stabilito dal D. Lgs. 152/06. Un comportamento simile sembra essere stato adottato anche da colossi della chimica statunitense come 3M e DuPont, all'epoca leader della produzione di PFAS a catena lunga.

Inoltre, viene contestata agli imputati anche la bancarotta fraudolenta, che ha portato alla dichiarazione di fallimento di Miteni S.p.A. nel 2018. La causa principale del fallimento sembra essere stato il mancato accantonamento di fondi necessari per la realizzazione delle opere di bonifica del sito (Regione Veneto 2022). Al momento della realizzazione di questo documento il processo è ancora nel pieno del suo svolgimento e non è ancora possibile fare ipotesi sull'esito che quest'ultimo possa avere.

#### 2.3.2. Operazioni di bonifica

In seguito alla scoperta dell'inquinamento dovuto allo scarico dei reflui industriali si è proceduto all'attuazione delle operazioni di bonifica del sito. Come sancito dalla legge, il

costo di queste operazioni deve essere sostenuto dall'inquinatore, in questo caso Miteni S.p.A.; in seguito al fallimento dell'azienda la spesa deve essere sostenuta dalla collettività.

In corrispondenza del sito al giorno d'oggi sono presenti tre barriere idrauliche, costituite da un numero totale di circa una cinquantina di pozzi e piezometri per l'emungimento dell'acqua di falda, ed una decina di filtri a carbone attivo per il trattamento delle acque estratte dal sottosuolo (Arpav 2024).

### 2.3.3. Stato attuale della contaminazione

Da inizio 2021 Arpav conduce indagini e prelievi delle acque emunte da cinque pozzi interni allo stabilimento e otto piezometri esterni, poi aumentati a nove nel 2022, la cui ubicazione è riportata in figura 7, dove è anche presente il confine dello stabilimento di Miteni S.p.A., indicato dalla linea verde. I risultati dei sopralluoghi sono pubblicamente accessibili dal sito di Arpav e sono stati analizzati dall'autore, in modo da produrre dei grafici che evidenzino le concentrazioni di PFAS, PFOA, PFOS, PFBA e PFBS al variare del piezometro considerato, o nel tempo per uno stesso piezometro.



Figura 7. Mappa del sito Miteni S.p.A. di Trissino, contornato in verde, e ubicazione dei pozzi utilizzati per le misurazioni (Arpav, 2023)

Si è deciso di creare un grafico, riportato in figura 8, che mostri le concentrazioni di PFAS totali, di PFOA, PFOS, PFBS e PFBA misurati da Arpav nelle acque estratte dai nove piezometri nel sopralluogo effettuato in data 22 febbraio 2024, utilizzando i dati più recenti disponibili. Dal grafico risulta come il composto presente in maggiore quantità in tutti i campioni sia il PFOA, seguito da PFBA o PFBS a seconda del pozzo di emungimento considerato.

Il piezometro MW18 e quello MW52 mostrano concentrazioni molto elevate di perfluorocarburi. In particolare, il piezometro MW18 fa riscontrare quantità di molto superiori agli altri. Per cercare di capire se tale risultato sia più o meno regolare sono stati realizzati anche altri grafici che mostrano le concentrazioni di PFAS totali misurati nel periodo che va dal 30 aprile 2021 al 22 febbraio 2024 per i piezometri MW18, MW52 ed MW53. Oltre che per il rilevamento di considerevoli quantità di sostanze perfluoroalchiliche, questi piezometri sono stati scelti in modo tale da analizzare punti che si trovano a Sud (pozzo MW18), Nord (pozzo MW53) e circa in corrispondenza (MW52) dello stabilimento di Miteni S.p.A.

Per quanto riguarda il piezometro MW18, come si può notare dalla figura 9, le concentrazioni elevate di perfluorocarburi misurate negli ultimi mesi del 2023 e nei primi mesi del 2024 risultano essere anomale rispetto all'andamento generale che queste ultime hanno avuto nei primi tre anni di misurazioni.

Il piezometro MW52, collocato al confine ovest dello stabilimento, mostra valori per lo più costanti (vedi grafico 10), a parte per un picco registrato nell'anno 2022, e più elevati degli altri piezometri, il che può essere spiegato con il fatto che il piezometro in questione si trova molto vicino allo stabilimento produttivo, e quindi nella zona dove la contaminazione da sostanze perfluoroalchiliche è stata maggiore a causa dello scarico dei reflui industriali di Miteni S.p.A.

Infine, il piezometro MW53, i cui valori di concentrazione sono riportati nel grafico 11, presenta valori molto minori rispetto ai primi due piezometri presi in esame. Considerando la direzione che la contaminazione ha percorso nel tempo, che verrà descritta nel dettaglio nella sezione 2.6, questi valori bassi possono essere spiegati con il fatto che l'acqua di falda tenda a scorrere prevalentemente in direzione Nord-Sud. Essendo quindi minore il flusso sotterraneo verso Nord, saranno minori anche le concentrazioni di sostanze perfluoroalchiliche trasportate verso il piezometro MW53.

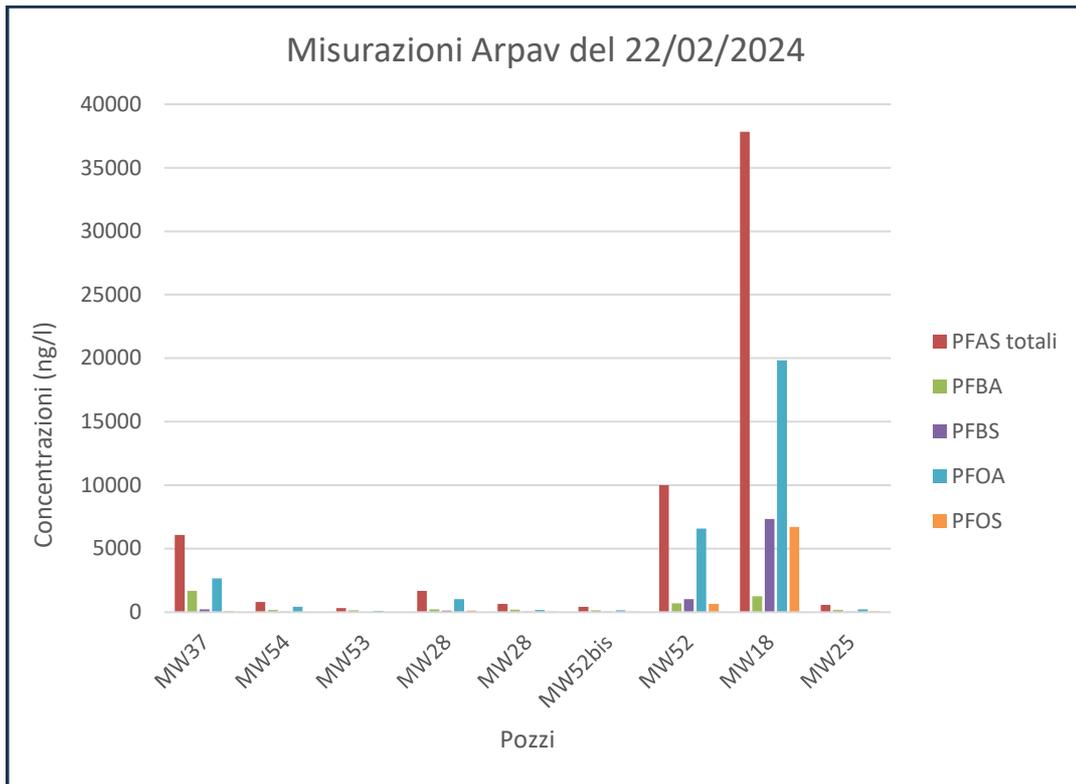


Figura 8. Concentrazioni di PFAS totali, PFBA, PFBS, PFOA e PFOS nei nove punti di campionamento

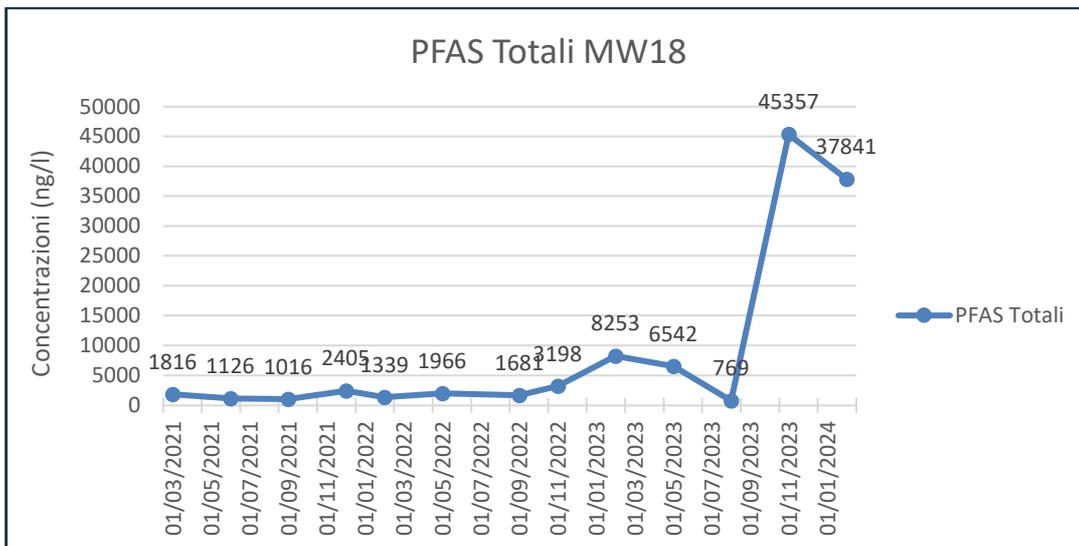


Figura 9. PFAS totali per il piezometro MW18 nel periodo 2021-2024

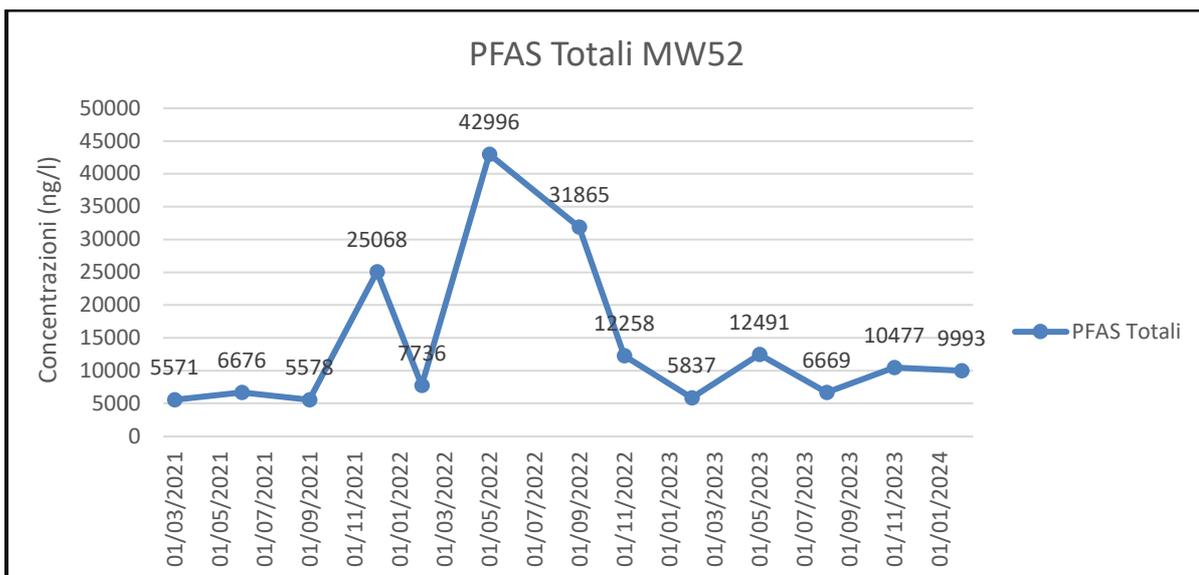


Figura 10. PFAS totali per il piezometro MW52 nel periodo 2021-2024

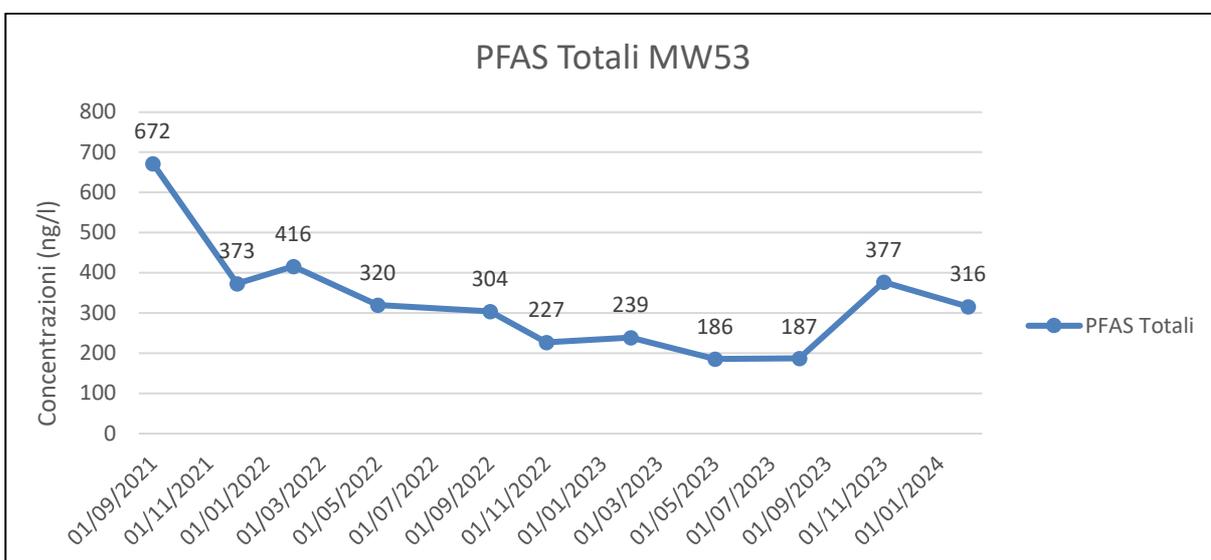


Figura 11. PFAS totali per il piezometro MW53 nel periodo 2021-2024

Per cercare di trovare una spiegazione al repentino picco di concentrazione rilevato nel piezometro MW18 è stata presa la decisione di andare ad analizzare anche i valori misurati per gli altri piezometri posti a Sud geografico (MW25 ed MW37), in maniera tale da poter stabilire un'eventuale relazione tra questi. Il lasso di tempo considerato nell'analisi risulta in questo caso minore, dato che per il piezometro MW37 i monitoraggi sono cominciati nel febbraio del 2022 e non è quindi possibile avere a disposizione dati del periodo precedente. I risultati del confronto tra i piezometri sono disponibili alla figura 12.

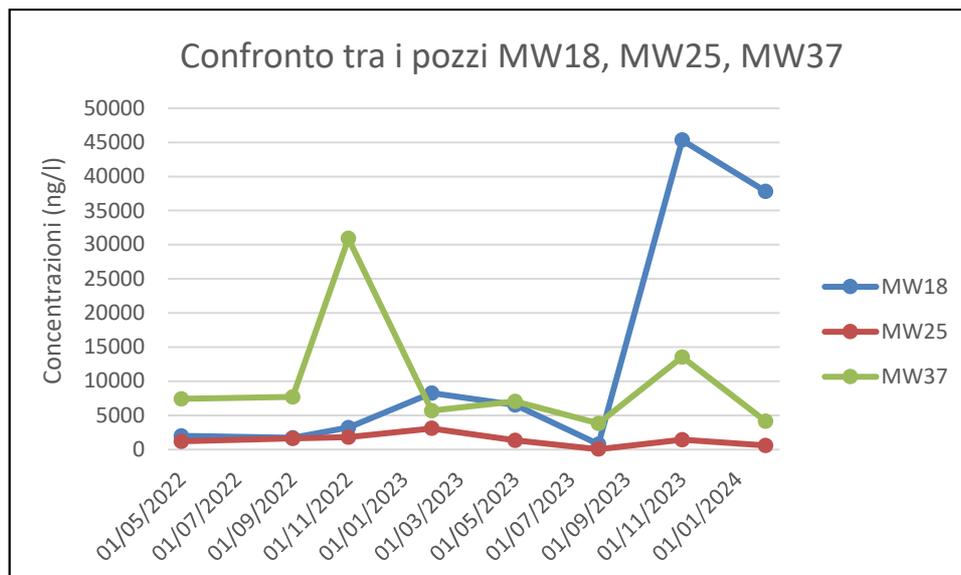


Figura 12. Confronto degli andamenti temporali di PFAS totali registrati nei piezometri MW18, MW25 ed MW37

Dal grafico ottenuto si nota come anche il piezometro MW37 presenti un picco di concentrazione, riscontrato un anno prima rispetto a quello del piezometro MW18. Per spiegare questo sfasamento si può formulare l'ipotesi che l'acqua di falda si diriga dal piezometro MW37 al MW18. Il primo piezometro risulta essere più vicino al torrente Poscola, corpo idrico in cui venivano scaricati i reflui industriali. La contaminazione partiva quindi da questo corso superficiale, per poi espandersi alla falda sottostante. In quest'ottica appare ovvio come il rilascio di una quantità di sostanze perfluoroalchiliche superiore alla norma venga recepita prima dal piezometro MW37 e solo in seguito dal MW18.

Tuttavia, va considerato che i due picchi non sono caratterizzati da concentrazioni simili, ma anzi che il picco registrato nel piezometro MW18 riporta valori superiori rispetto a quello del piezometro MW37. Dando per corretta la teoria elaborata precedentemente, la quantità di PFAS di norma dovrebbe diminuire, non aumentare, con il diffondersi della contaminazione, in virtù della capacità auto depurativa del terreno. Alla luce di ciò sono possibili due diversi scenari:

- al piezometro MW18 non giunge solo l'acqua di falda proveniente dal piezometro MW37, ma anche da altri punti da cui la contaminazione si è estesa alla falda acquifera dal torrente Poscola. La confluenza nel punto di campionamento può portare così alla presenza di una maggiore quantità di perfluorocarburi e di un'amplificazione di picchi di concentrazione;
- la teoria sulla direzione del flusso di falda non è corretta. In questo caso il piezometro MW18 riceverebbe le acque sotterranee provenienti da altri punti non campionati e non esisterebbe nessuna relazione fra la presenza di picchi in entrambi i piezometri.

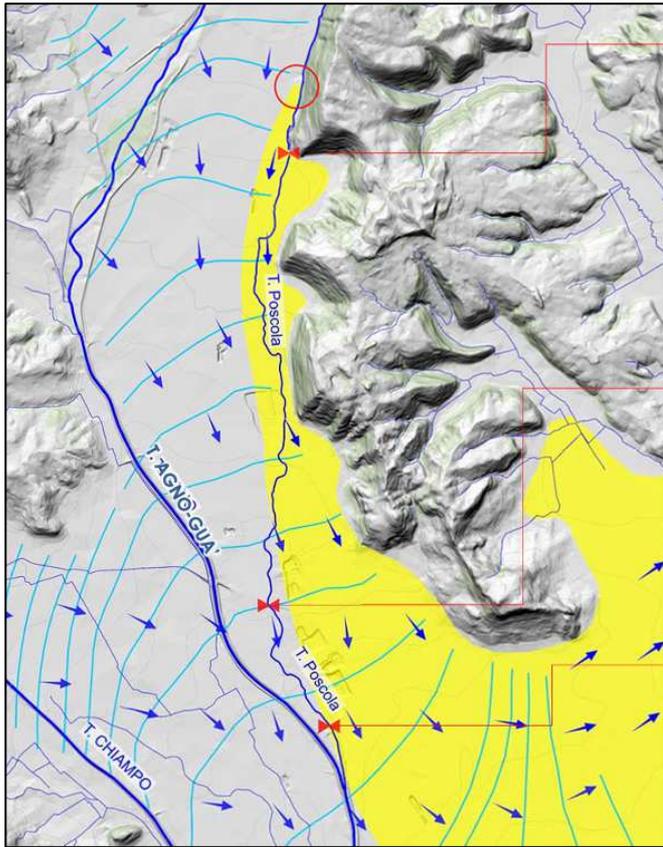


Figura 13. Mappa della zona interessata dall'inquinamento. Con il cerchio rosso è indicato lo stabilimento produttivo di Miteni S.p.A., in giallo il plume di contaminazione nel 2016. Le frecce azzurre indicano la direzione del deflusso freatico (Arpav, 2016)

Arpav ha descritto il deflusso freatico (Arpav 2016), indicando le direzioni di propagazione dell'acqua di falda, riportate in figura 13. Nella zona studiata dai campionamenti, indicata con un cerchio rosso in figura, la direzione del deflusso sembra essere per lo più parallela al torrente Poscola. In questo caso risulterebbe essere più probabile lo scenario di assenza di relazione tra i due piezometri. L'acqua di falda dovrebbe infatti fluire verso l'abitato di Trissino (verso la sinistra della mappa) più che verso valle affinché ci sia un rapporto tra i due piezometri.

Le concentrazioni basse di composti clorurati misurate nel piezometro MW25, rimaste per lo più costanti nel tempo, sembrano avvalorare quanto dedotto precedentemente. Infatti, essendo il

piezometro in una posizione più defilata rispetto al torrente Poscola viene interessato parzialmente dalla contaminazione e fa riscontrare valori di PFAS minori.

In base a quanto detto precedentemente, Miteni S.p.A. è stata dichiarata fallita nel 2018 e da quel momento la produzione di molecole fluorurate è stata interrotta. L'insorgenza dei picchi di contaminazione 4 o 5 anni dopo la chiusura delle attività produttive è spiegata dalla necessità della contaminazione di raggiungere la falda acquifera e da qui poi i punti di campionamento. Non è possibile determinare la causa dell'aumento delle concentrazioni di sostanze perfluoroalchiliche e di conseguenza neanche determinare la velocità di infiltrazione nel sottosuolo delle acque contaminate.

Per quanto riguarda l'inquinamento del corso d'acqua dove sono stati rilasciati i reflui industriali, il torrente Poscola, è possibile usufruire delle misurazioni delle acque poche centinaia di metri a valle del sito industriale di Miteni S.p.A., effettuate da Arpav (Arpav 2018) e riportate nel grafico in figura 14. Il periodo interessato dalle indagini va dal 2013 al 2017 che, sebbene limitato, è sufficiente per comprendere l'azione inquinante svolta dall'azienda chimica vicentina: infatti, in seguito alla cessazione della produzione si è registrata una diminuzione significativa delle concentrazioni di sostanze perfluoroalchiliche nelle acque del Poscola. Nel caso di corsi d'acqua superficiali come quello considerato, la rimozione della fonte di contaminazione risulta essere la condizione sufficiente affinché termini anche l'inquinamento del torrente, a differenza di bacini a debole ricambio, che risentono più di inquinamenti cronici che acuti, o di falde acquifere.

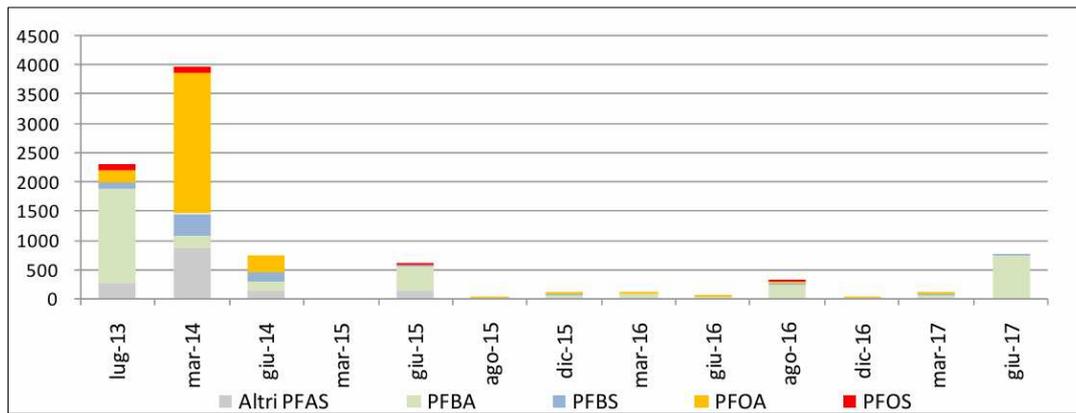


Figura 14. Concentrazioni di PFAS rilevate nel torrente Poscola nel periodo 2013-2017 (Arpav, 2018)

Dal grafico si vede chiaramente come, in seguito all'individuazione di Miteni S.p.A. come fonte dell'inquinamento ed alle misure adottate per arginarlo, prima fra tutti la diminuzione degli scarichi nel torrente Poscola, la concentrazione di sostanze perfluoroalchiliche nel corso d'acqua sia passata da valori elevati, che si attestavano circa sui 4 µg/l totali nei primi mesi di misurazione, ad altri più contenuti, dove i picchi fanno misurare concentrazioni attorno ai 0.5 µg/l. Nella maggior parte delle misurazioni la specie di perfluorocarburi più presente è il PFBA, molecola realizzata nello stabilimento produttivo nel periodo dei campionamenti.

Appare invece anomalo il picco di concentrazione di PFAS a catena lunga, ed in particolare di acido perfluoroottanoico, riscontrabile nelle prime tre misurazioni effettuate. Questo può essere spiegato solo con lo scarico di un'elevata quantità di queste sostanze nel torrente, anche se la loro produzione doveva già essere cessata all'epoca delle rilevazioni. È da escludere che queste sostanze possano provenire da un'altra fonte, sia essa antropica o naturale (per esempio da acque di falda contaminate). In tal caso, si sarebbero dovute riscontrare concentrazioni elevate di PFOS e di PFOA anche nei tre anni successivi: infatti, non essendo state intraprese azioni di regolazione di questa ignota fonte secondaria, le emissioni di quest'ultima sarebbero dovute rimanere costanti nel tempo, cosa che invece non è avvenuta. Inoltre, non è possibile attribuire la colpa del picco ad una diminuzione di portata dovuta al periodo estivo: in questo caso le concentrazioni sarebbero sì aumentate, ma mantenendo la proporzione delle sostanze perfluoroalchiliche avuta in precedenza, quindi mostrando concentrazioni molto maggiori di PFBA rispetto a quelle evidentemente registrate. In mancanza di informazioni aggiuntive è impossibile andare a stabilire la natura dello scarico che ha portato ad un aumento di queste sostanze nel Poscola, ma verosimilmente questo è imputabile a Miteni S.p.A.

I picchi relativamente modesti misurati negli anni che vanno dal 2015 al 2017, invece, possono essere spiegati in questo modo. Nei periodi invernali e primaverili il torrente Poscola riceve anche i contributi derivanti dalle precipitazioni abbondanti e dallo scioglimento delle nevi, che vanno ad aumentare la portata ed a diminuire le concentrazioni di perfluorocarburi. Al contrario, in estate la portata del torrente diminuisce, provocando un aumento di concentrazione riscontrabile nei mesi estivi.

Infine, anche se in assenza di dati, si può ipotizzare che la tendenza alla diminuzione di perfluorocarburi nel torrente Poscola sia proseguita nel tempo non preso in esame dalle misurazioni, anche in funzione della già citata dismissione della ditta Miteni S.p.A.

#### 2.4. Il collettore A.Ri.C.A.

Arica (Aziende Riunite Collettore Acque) è il Consorzio che gestisce il collettore delle acque in uscita dagli impianti di depurazione di Trissino, Arzignano, Montebello Vicentino, Montecchio Maggiore e Lonigo. Il collettore è costituito da una condotta della lunghezza di

32 chilometri che scarica nel fiume Fratta-Gorzone poco prima della confluenza del canale artificiale LEB nel corso d'acqua.

Il progetto è stato ideato negli anni 2000 per fare fronte al problema costituito dallo scarico delle acque in uscita dai cinque depuratori, sopra citati, su corsi d'acqua che alimentavano la ricarica di importanti falde acquifere nel territorio del Veronese e del Vicentino, falde le cui acque erano spesso destinate anche al consumo umano (consorzio A.Ri.C.A.). Si è quindi preferito scaricare le acque collettate in un corpo idrico a minor rischio di inquinamento dell'acquifero, come il Fratta-Gorzone.

Questo, però, ha messo in contatto l'ecosistema fluviale del Fratta-Gorzone con le sostanze perfluoroalchiliche. Infatti, dalla realizzazione del collettore al 2013, anno della scoperta della contaminazione, gli impianti di depurazione afferenti non erano dotati delle tecnologie necessarie per l'abbattimento dei perfluorocarburi. Le acque che venivano scaricate erano quindi ricche di PFAS che, in funzione della loro già citata resistenza alla degradazione, tendevano a rimanere nel corso d'acqua ed a proseguire verso valle, piuttosto che accumularsi nei sedimenti o negli esseri viventi che popolavano l'ecosistema.

Dalla scoperta della presenza di sostanze perfluoroalchiliche nelle acque afferenti ai depuratori, A.Ri.C.A. ha investito nell'installazione di tecnologie adeguate alla rimozione di tali composti. Metodi convenzionali di trattamento delle acque, come esposizione a raggi UV o osmosi inversa non riescono ad eliminare gli PFAS. Le meccaniche biologiche che occorrono nelle vasche a fanghi attivi possono talvolta degradare i perfluorocarburi, nonostante la loro elevata stabilità, ma solo per creare altri composti fluorurati a catena più corta (Ranjbar E. 2024). La metodologia più efficace per la rimozione degli PFAS sembra essere l'adsorbimento attuato tramite i carboni attivi, utilizzati prevalentemente nella loro forma granulare (da qui in poi chiamati GAC, *Granular Activated Carbon*).

L'adsorbimento è un procedimento attraverso il quale una sostanza porosa, in questo caso costituita dai carboni attivi, riesce a trattenere al suo interno determinati composti, in funzione di processi sia fisici che chimici. Per quanto riguarda le sostanze perfluoroalchiliche i carboni attivi risultano essere molto efficaci, in quanto sfruttano entrambe le nature idrofobiche ed idrofiliche di questi composti. Infatti, l'elevata idrofobicità della superficie dei GAC permette di creare interazioni idrofobiche con le molecole di PFAS e di legare soprattutto i composti a catena lunga o solfonati. Allo stesso tempo, si instaurano interazioni elettrostatiche tra la testa polare idrofilica degli PFAS e porzioni della superficie del GAC (Geunyoung K. 2024).

In virtù della sua attività di monitoraggio delle acque, Arpav ha raccolto e analizzato campioni degli scarichi del collettore A.Ri.C.A. e dei cinque impianti di depurazione che conferiscono in esso, in maniera tale da poter determinare i pesi di ognuno per quanto riguarda la presenza di PFAS nelle acque immesse nel fiume Fratta-Gorzone.

Il monitoraggio degli PFAS nel collettore ha avuto inizio a luglio 2013: i primi accertamenti facevano registrare concentrazioni iniziali dell'ordine dei 50 µg/l come somma dei PFAS (Arpav 2023).

#### 2.4.1. *Analisi degli scarichi dei depuratori afferenti*

In questa sezione verranno analizzati i valori di PFAS riscontrati nelle acque derivanti dai cinque depuratori di Trissino, Arzignano, Montebello Vicentino, Montecchio Maggiore e Lonigo, per determinare il loro contributo alla contaminazione da sostanze perfluoroalchiliche.

Tutti i grafici ed i risultati discussi possono essere ricavati dal rapporto sulle attività svolte da Arpav nell'anno 2022, documento reperibile sul sito della suddetta azienda. La pagina web può essere raggiunta tramite il link riportato in Sitografia.

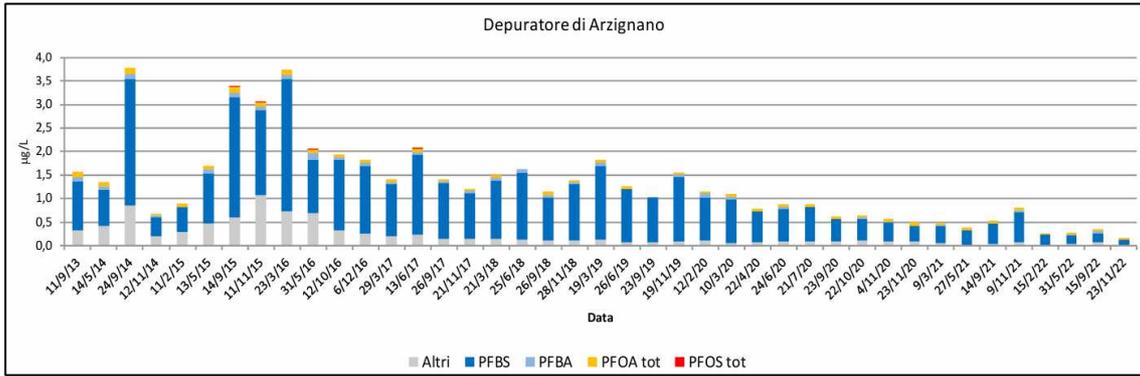


Figura 15. Composizione degli PFAS allo scarico del depuratore di Arzignano nel periodo 2013-2022 (Arpav, 2023)

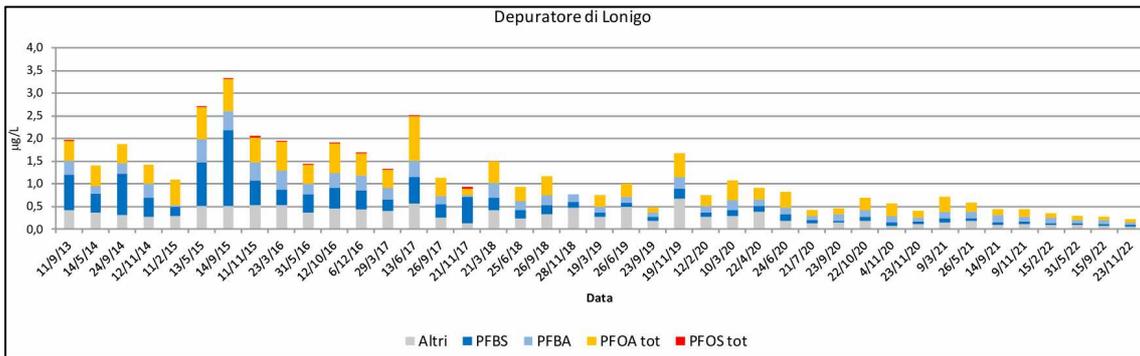


Figura 16. Composizione degli PFAS allo scarico del depuratore di Lonigo nel periodo 2013-2022 (Arpav, 2023)

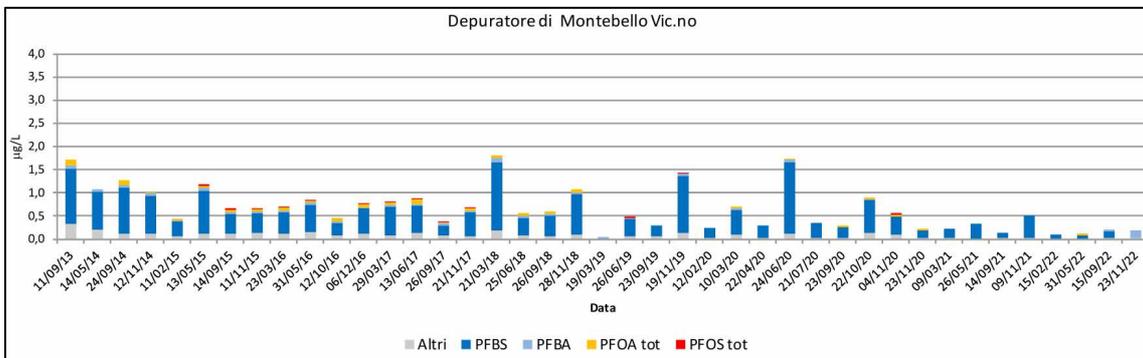


Figura 17. Composizione degli PFAS allo scarico del depuratore di Montebello Vicentino nel periodo 2013-2022 (Arpav, 2023)

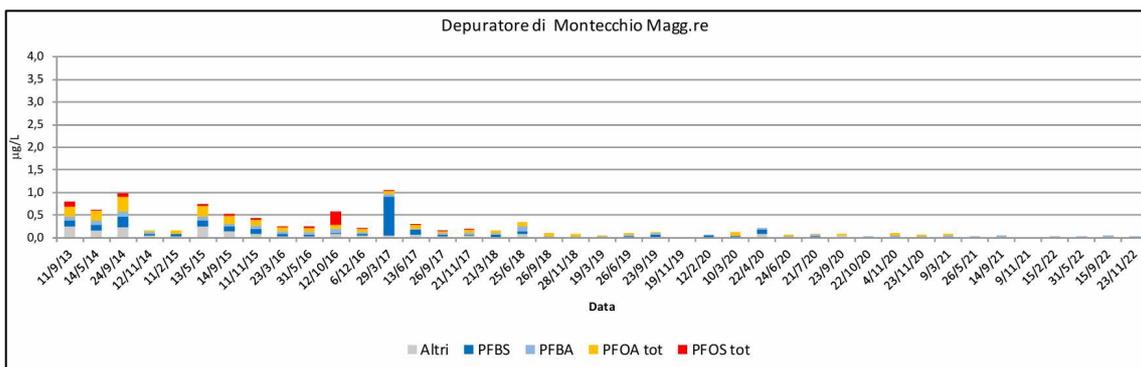


Figura 18. Composizione degli PFAS allo scarico del depuratore di Montecchio Maggiore nel periodo 2013-2022 (Arpav, 2023)

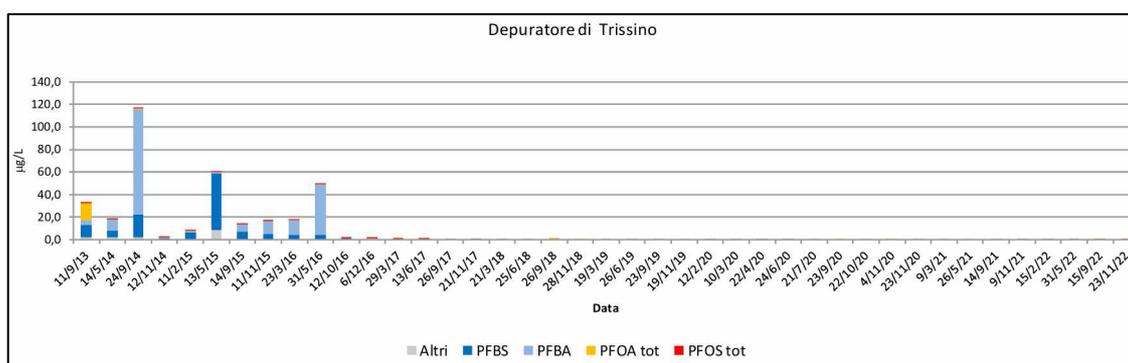


Figura 19. Composizione degli PFAS allo scarico del depuratore di Trissino nel periodo 2013-2022 (Arpav, 2023)

I primi dati riportati risalgono al 2013, quando era appena venuta alla luce la questione di inquinamento da perfluorocarburi e questo spiega i valori elevati di concentrazioni nei primi mesi di campionamento. Successivamente, nel periodo compreso tra il 2013 e il 2014, a seguito del probabile abbandono della produzione di alcuni PFAS e delle misure introdotte per limitarne la presenza nelle acque di scarico, si è registrata una prima consistente diminuzione delle concentrazioni (Arpav 2023).

Come indicato nella sezione 1.6, gli scarichi fognari contengono tanti più PFAS quanto più grande è il centro abitato di provenienza dei reflui urbani. Per gli scarichi di un depuratore è più corretto considerare il numero di abitanti equivalenti che vengono serviti dall'impianto. In quest'ottica appare logico come lo scarico del depuratore di Arzignano, con una potenzialità di 1.500.000 abitanti equivalenti, abbia concentrazioni di PFAS totali che si aggirano sui 4 µg/l nei primi campionamenti. Allo stesso modo possono essere spiegati i valori dello scarico del depuratore di Montebello Vicentino, con una potenzialità di 470.000 abitanti equivalenti. Tutte le caratteristiche degli impianti di depurazione sono state ricavate dal sito di A.Ri.C.A. (consorzio A.Ri.C.A.).

Un'eccezione è costituita dalle alte concentrazioni di PFAS nelle acque provenienti dall'impianto di Lonigo: non solo quest'ultimo serve una popolazione considerevolmente minore (la sua potenzialità si attesta sui 50.000 abitanti equivalenti) rispetto ai primi due casi analizzati, ma anche la ripartizione dei vari composti perfluoroalchilici appare differente. Infatti, nel caso di Lonigo, il PFOA è molto più presente rispetto agli altri due impianti, in cui domina la presenza di PFBS.

La produzione di PFOA negli ultimi decenni è andata via via diminuendo ed al giorno d'oggi vengono preferiti composti a catena corta come il PFBS o il PFBA. Quindi, piuttosto

che quelle superficiali, le acque più contaminate dall'acido perfluorooctanoico risultano essere quelle di falda, dato che la contaminazione è cominciata in epoca più antica e che gli inquinanti nel sottosuolo tendono a diffondersi con minore velocità. La presenza di PFOA nelle acque di scarico può essere spiegata dall'impiego di acque di falda, sia per scopi industriali che per il consumo umano. Infatti, la città di Lonigo si approvvigionava di acqua, prima della scoperta della contaminazione, tramite il prelievo dalla falda di Almisano, che è stato poi scoperto essere gravemente inquinata. Questo spiega i valori elevati di PFOA ed in generale di PFAS. L'installazione di filtri a carboni attivi nelle stazioni di prelievo e la realizzazione di nuove infrastrutture hanno consentito di fornire acqua pulita alla città di Lonigo, giustificando la diminuzione delle concentrazioni evidenziata dai valori misurati nel periodo 2013-2022.

Osservando i grafici appare evidente la sproporzione tra la quantità di sostanze perfluoroalchiliche presenti negli scarichi dei primi quattro depuratori in confronto ai valori registrati dallo scarico di Trissino.

La situazione appare ancora più grave se si tiene conto che la somma dei primi quattro impianti tratta un volume di refluo giornaliero pari a circa 73.000 m<sup>3</sup> ed ha una potenzialità di 2.720.000 abitanti equivalenti, mentre il depuratore di Trissino tratta una quantità di reflui di 23.800 m<sup>3</sup> al giorno, circa un terzo di quella trattata dagli altri quattro, avendo una potenzialità di 127.500 abitanti equivalenti. La spiegazione di ciò risiede nell'afferenza all'impianto di Trissino dei reflui industriali prodotti da Miteni S.p.A. tramite la rete fognaria.

#### 2.4.2. Analisi dello scarico del collettore

Dopo aver descritto le fonti della contaminazione nelle acque afferenti al collettore che scarica nel fiume Fratta-Gorzone, in località di Cologna Veneta, è possibile andare ad analizzare i livelli di sostanze perfluoroalchiliche nelle acque che vengono immesse nel corpo idrico. Anche in questo caso i dati utilizzati sono stati resi disponibili da Arpav (Arpav 2019), che dal 2013 in poi, nell'ottica di monitoraggio per l'emergenza PFAS, ha cominciato a studiare anche i livelli di perfluorocarburi presenti nello scarico del collettore. I valori misurati nel periodo che va da settembre 2013 a dicembre 2018 sono disponibili al grafico in figura 20.

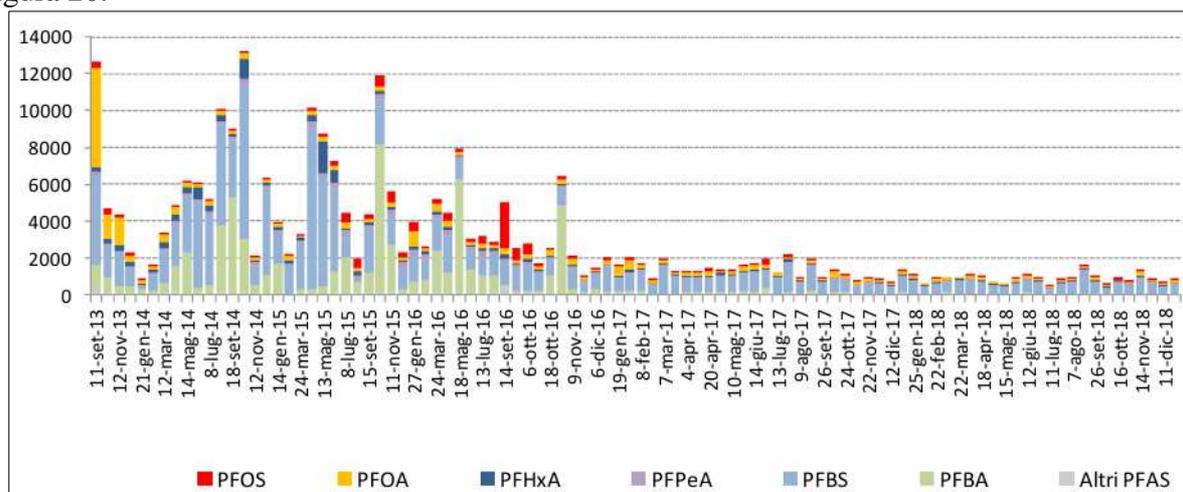


Figura 20. Concentrazioni di PFAS allo scarico del collettore A.Ri.C.A. in ng/l (Arpav, 2019)

Come mostrato dal grafico, le concentrazioni di PFAS nelle acque del collettore tendono a decrescere in funzione del tempo, a parte qualche sporadico picco, molto probabilmente grazie alle misure adottate dai vari impianti di depurazione afferenti per abbattere i perfluorocarburi. Tuttavia, le quantità di sostanze perfluoroalchiliche continuano ad essere rilevanti, attestandosi circa su 1,5 µg/l. Sul sito del Consorzio A.Ri.C.A. (consorzio A.Ri.C.A.) è possibile trovare i valori mediани di PFBS, PFBA, PFOA e PFOS misurati nelle acque di scarico del collettore per gli anni che vanno dal 2017 al 2023. Secondo questi dati le concentrazioni di PFAS sono passate:

- da 612 ng/l a 108 ng/l per il PFBS;
- da 65 ng/l a 25 ng/l per il PFBA;
- da 135 ng/l a 39 ng/l per il PFOA;
- da 43 ng/l a 7 ng/l per il PFOS.

Questi dati confermano la diminuzione di sostanze perfluoroalchiliche, che poteva essere prevista per gli anni successivi al 2018 osservando il grafico 20.

La ripartizione delle sostanze perfluoroalchiliche allo scarico vede nella maggior parte dei casi la prevalenza di composti a catena corta, ed in particolare del PFBS, soprattutto negli ultimi due anni di campionamento. Saltuariamente si verificano periodi in cui altri composti fluorurati fanno riscontrare concentrazioni maggiori, ma senza studi approfonditi in materia non è possibile determinare quale sia la causa a monte di questi scostamenti dalla distribuzione più frequente.

È anche interessante andare ad osservare le variazioni delle concentrazioni dei vari composti perfluoroalchilici a monte e a valle dello scarico del collettore, che coincide con il punto in cui il fiume Togna cambia nome in fiume Fratta. In questa maniera, si può valutare l'impatto dello scarico nella contaminazione del corpo idrico. Di seguito, dalla figura 21 alla 24, vengono riportati i grafici che mostrano le concentrazioni di PFBS, PFBA, PFOA e di PFOS a monte e a valle dello scarico del collettore. È stato deciso di riportare anche l'andamento delle concentrazioni di sostanze perfluoroalchiliche misurato solo a valle, riportato nel grafico in figura 25, in modo simile a come si è proceduto per lo scarico del collettore. Questo perché, a detta dell'autore, seppur molto importanti per visualizzare il confronto tra monte e valle del collettore, i grafici relativi alle singole specie chimiche non sono funzionali nel rendere l'idea della contaminazione totale a valle. Anche in questo caso i dati sono stati reperiti dal sito di Arpav (Arpav 2023).

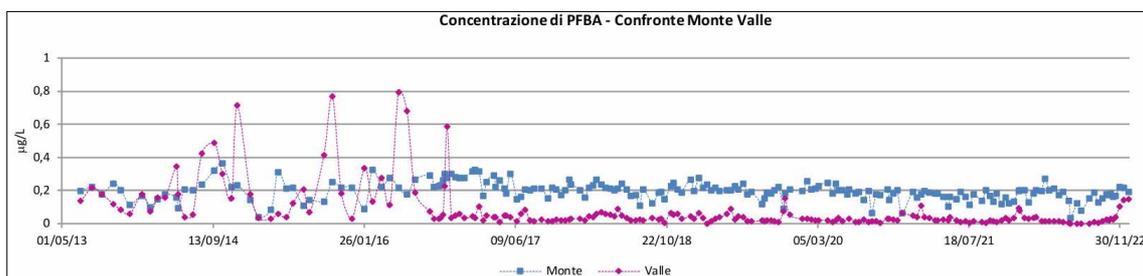


Figura 21. Confronto fra le concentrazioni PFBA a monte (in azzurro) ed a valle (in viola) del collettore nel periodo 2013-2022 (Arpav, 2022)

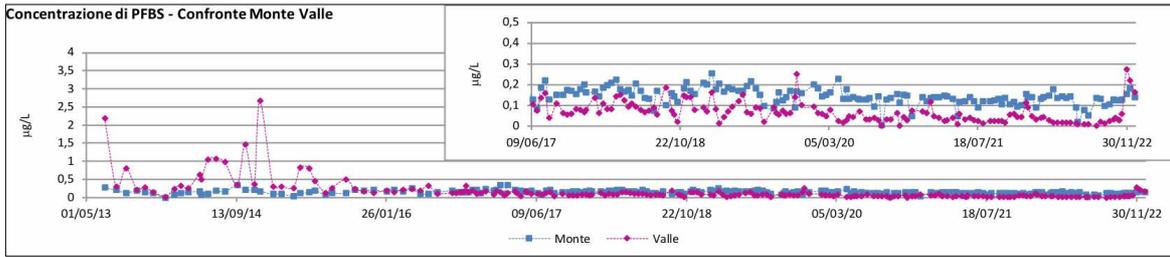


Figura 22. Confronto fra le concentrazioni PFBS a monte (in azzurro) ed a valle (in viola) del collettore nel periodo 2013-2022 (Arpav, 2022)

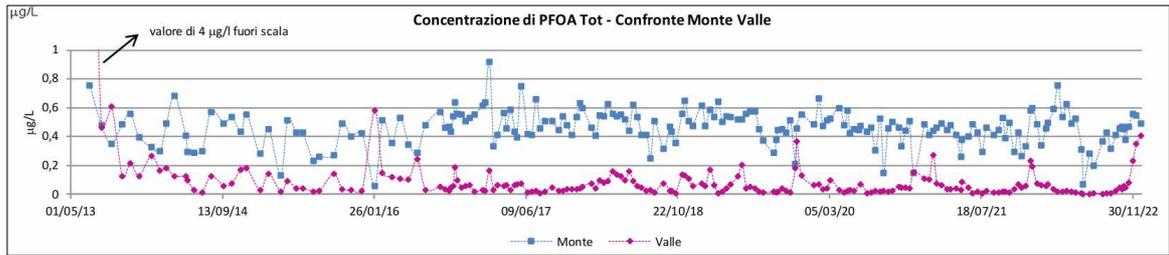


Figura 23. Confronto fra le concentrazioni PFOA a monte (in azzurro) ed a valle (in viola) del collettore nel periodo 2013-2022 (Arpav, 2022)

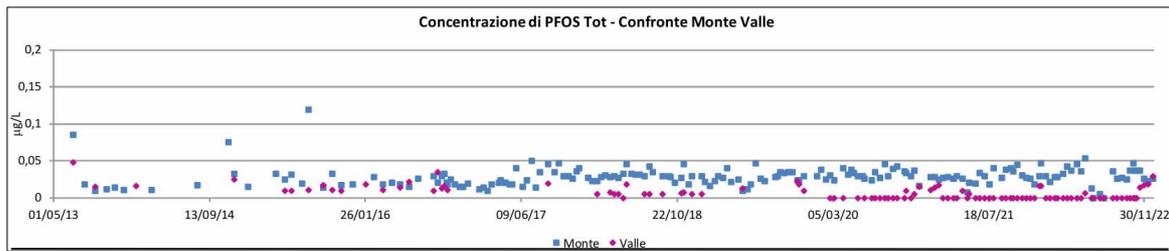


Figura 24. Confronto fra le concentrazioni PFOS a monte (in azzurro) ed a valle (in viola) del collettore nel periodo 2013-2022 (Arpav, 2022)

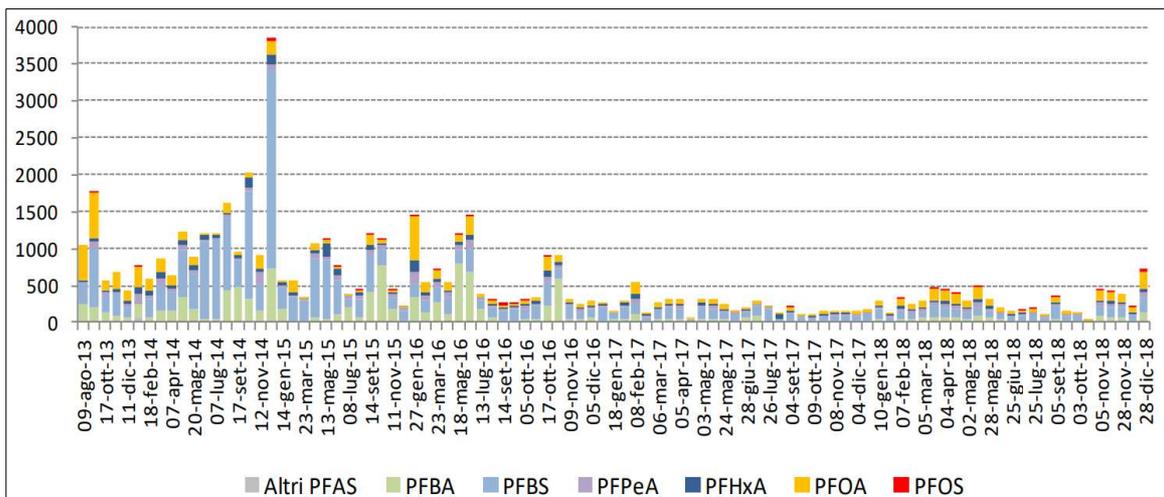


Figura 25. Concentrazioni di PFAS nel fiume Fratta, stazione 2105, in ng/l (Arpav, 2019)

Sebbene sia stata identificata Miteni S.p.A. come origine della contaminazione, come descritto nella Sezione 2.3, tracce di PFAS sono presenti anche nelle acque del fiume Togna,

che non è direttamente interessato dallo scarico di composti fluorurati. La causa di ciò è da ricercarsi nel fatto che i deflussi del fiume Togna [...] sono prevalentemente originati dalla falda (Arpav 2018, 5), che risulta inquinata proprio a causa della contaminazione originatasi dal sito produttivo di Miteni S.p.A. a Trissino.

Questa spiegazione viene avvalorata osservando i composti perfluoroalchilici presenti in maggior quantità: infatti, appare evidente come il PFOA sia quello rilevabile in concentrazione maggiore tra i quattro composti considerati. Come già detto in precedenza per giustificare le alte concentrazioni di acido perfluorooctanoico presenti nello scarico del depuratore di Lonigo, le acque più inquinate da questa sostanza sono quelle provenienti dalle falde acquifere. In queste ultime gli inquinanti si muovono più lentamente ed è possibile che le sostanze che abbiano contaminato la falda anche in tempi precedenti, in questo caso gli PFAS a catena lunga, che non vengono più prodotti da una ventina di anni, possano permanere nelle acque sotterranee.

Per osservare nel dettaglio la contaminazione del fiume Togna è stato riportato un grafico (figura 26), sempre ricavato dalle misurazioni di Arpav. Dall'analisi di quest'ultimo si può verificare come effettivamente il composto presente in maggiore quantità sia il PFOA, mentre la concentrazione dei perfluorocarburi a catena corta (PFBS, PFBA) sia meno preponderante.

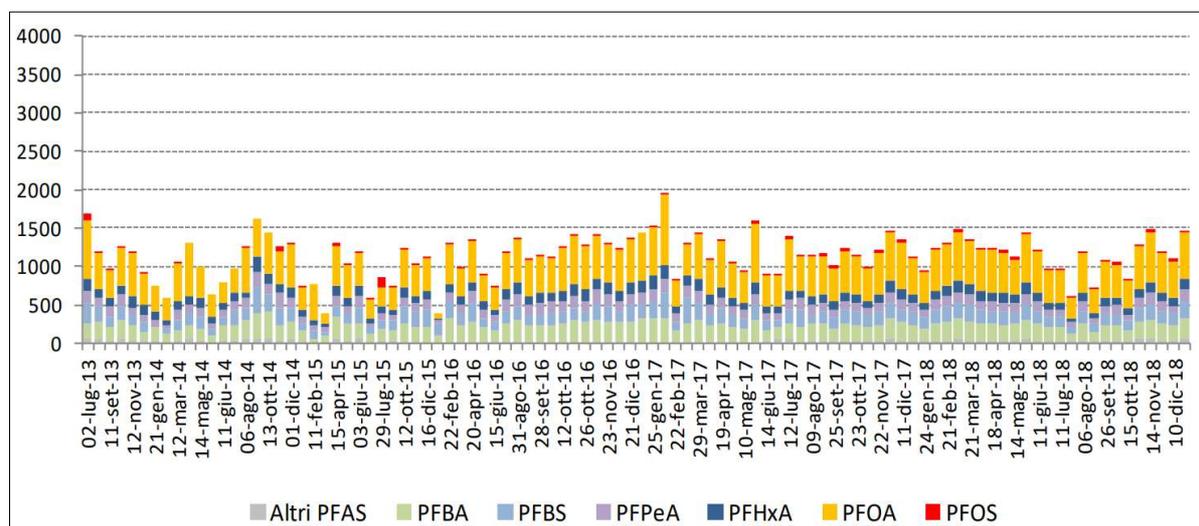


Figura 26. Concentrazioni di PFAS nel fiume Togna, stazione 2102, in ng/l (Arpav, 2019)

Ritornando all'analisi delle figure 21 e 22, che descrivono le concentrazioni rispettivamente di PFBA e di PFBS, si può notare come l'apporto del collettore all'aumento delle concentrazioni a valle dello scarico sia rilevante, soprattutto nei primi mesi di campionamento, prima che venissero adottate le misure necessarie per l'abbattimento di queste sostanze dagli scarichi degli impianti di depurazione afferenti. Si può chiaramente notare la differenza fra le concentrazioni minori misurate nel fiume Togna, che si mantengono più o meno costanti, come costante è l'inquinamento della falda da cui il Togna attinge deflusso, ed i picchi di concentrazione di sostanze perfluoroalchiliche rilevati a valle. Se si confronta la posizione di questi ultimi nei grafici che riportano il confronto tra monte e valle del collettore, ed in quello che riporta le concentrazioni nelle acque dello scarico dello stesso (figura 20), si nota come queste coincidano, indicando come la presenza di alte concentrazioni di perfluorocarburi a valle sia dovuta all'immissione di acque ricche di PFAS tramite il collettore. Questa considerazione non è valida solamente per i composti a catena corta, ma può essere estesa a tutti i PFAS.

Per quanto riguarda il PFOS, il cui andamento è riportato nel grafico in figura 24, si può notare come le concentrazioni di questa sostanza rimangano per lo più costanti sia nei campioni a valle che in quelli a monte dello scarico, con valori anche di un ordine di misura inferiori rispetto agli altri perfluorocarburi rilevati negli stessi campionamenti.

Come già osservato, a causa dell'inquinamento della falda freatica da cui il fiume Togna si origina, si può notare che per tutte le sostanze studiate nei campionamenti le concentrazioni a monte dello scarico restino per lo più costanti nel periodo di tempo preso in considerazione. Le concentrazioni a valle dello scarico invece hanno una tendenza decrescente nel tempo. Questo può essere spiegato dalla diminuzione di sostanze perfluoroalchiliche nello scarico del collettore A.Ri:C.A., già commentato e osservabile in figura 20. Le acque del collettore svolgono quindi un'azione di diluizione, diminuendo le concentrazioni di PFAS a valle.

La diminuzione di concentrazione di PFAS rispetto allo scarico del collettore è dovuta anche alla confluenza del canale artificiale LEB nel fiume Fratta-Gorzone, poco a monte della stazione di campionamento 2105, da cui sono stati ricavati i dati di valle e la cui ubicazione è possibile evincere dallo schema in figura 28.



Figura 27. Mappa del sito di immissione dello scarico del collettore A.Ri:C.A. e del canale artificiale LEB nel fiume Togna (Google Earth, 2024)

Il canale LEB è un'opera idraulica che preleva acqua dal fiume Adige all'altezza del Comune di Belfiore e che risulta costituita da un primo tratto di canale a cielo aperto (Adige Guà) che collega l'Adige a Belfiore con il Guà a Cologna Veneta, e da un secondo tratto costituito da un condotto sotterraneo in pressione (Guà Bacchiglione), che collega il Guà a Cologna Veneta con il Bacchiglione a Cervarese Santa Croce (consorzio di bonifica Lessionio-Euganeo-Berico s.d.). Lo scopo principale del LEB è quello di aumentare i livelli dei fiumi Guà e Bacchiglione nei momenti di siccità, in modo tale garantire portate sufficienti per l'irrigazione dei campi.

Parte della portata raccolta dall'Adige è destinata ad essere immessa nel fiume Fratta, qualche decina di metri a valle del collettore A.Ri.C.A. Questa svolge un'importante azione di vivificazione del corso d'acqua, aumentandone la portata ed andando a diminuire le concentrazioni di inquinanti presenti, tra cui anche le sostanze perfluoroalchiliche, la cui presenza è già stata commentata e spiegata precedentemente. In virtù dell'importante scopo di conservazione ambientale per cui essa è stata ideata, la portata immessa tramite il LEB è costante in ogni periodo dell'anno, a prescindere dalla quantità di acqua prelevata dal fiume Adige, ed è pari a 6 m<sup>3</sup>/s.

L'acqua immessa in questa maniera contribuisce fortemente al fine di vivificazione del corso d'acqua, data la modesta portata del fiume Togna, che si attesta circa su 1 m<sup>3</sup>/s, e da quella derivante dal collettore A.Ri.C.A., che secondo le informazioni riportate dal consorzio è pari in media a 1.04 m<sup>3</sup>/s. La diminuzione delle concentrazioni di PFAS a valle dello scarico del collettore e del LEB è evidente: nonostante i picchi di concentrazioni di sostanze perfluoroalchiliche coincidano, i valori che corrispondono a questi ultimi sono notevolmente inferiori nei campioni raccolti nella stazione 2105.

### 2.5. Contaminazione lungo il corso del Fratta-Gorzone

Le analisi svolte precedentemente sono molto importanti per comprendere quelle che sono le principali fonti di contaminazione del fiume Fratta-Gorzone, ma che si limitano solo alla parte interessata dal collettore A.Ri:C.A. Per avere un'idea dello stato complessivo di inquinamento del fiume Fratta-Gorzone è necessario considerare anche i contributi degli scarichi di altri canali minori, quali:

- il canale Zerpano, che confluisce in zona Sabbion, poco fuori Cologna Veneta;
- il Canale Dugale Terrazzo, che si getta nel fiume Fratta nell'omonima località in provincia di Verona;
- il Canale Masina, che raggruppa gli scoli di Vò e Lozzo Atestino per poi immettersi nel Gorzone poco prima del Santa Caterina;
- il Canale Vampadore, che incontra il Fratta nel Comune di Megliadino San Vitale.

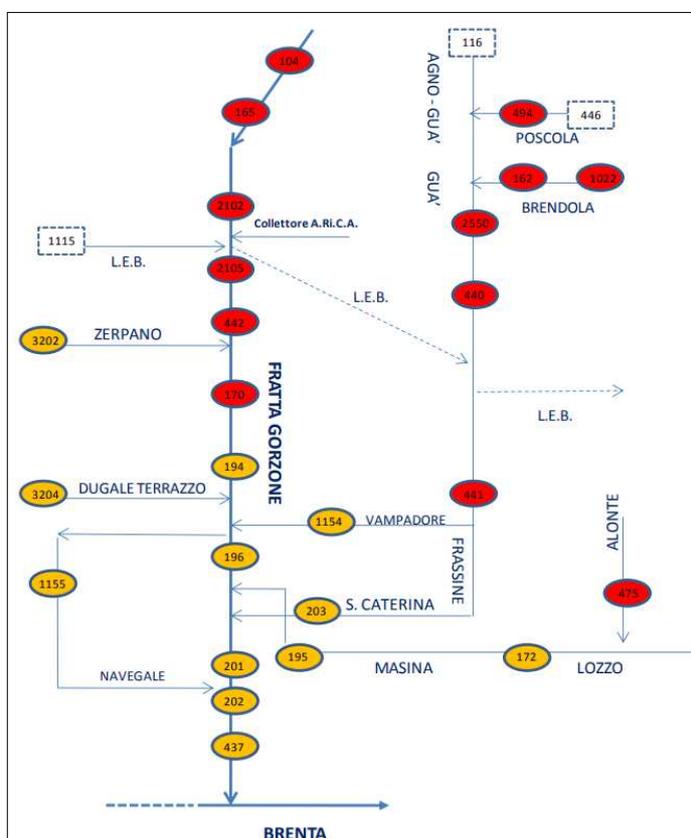


Figura 28. Schema delle stazioni di campionamento Arpav lungo i corpi idrici superficiali studiati (Arpav, 2018)

Se i primi due canali immettono acqua per lo più pulita e priva di perfluorocarburi, attuando quindi un'azione di diluizione degli PFAS nel Fratta-Gorzone, i contributi forniti dai Canali Masina e Vampadore risultano più incerti. Infatti, il primo riceve acqua dallo scolo derivante dal Comune di Alonte, che attinge acqua dalla falda acquifera contaminata da perfluorocarburi, mentre il secondo è un canale artificiale a scopo irriguo che raccoglie acqua dal fiume Frassine, che risulta contaminato, già

da quando quest'ultimo prendeva la denominazione di Agno, dagli scarichi industriali di Miteni S.p.A. rilasciati nel torrente Poscola, suo affluente. Questi canali svolgono quindi sia un ruolo di diluizione che di contaminazione, contribuendo all'aumento delle sostanze perfluoroalchiliche presenti nel fiume Fratta-Gorzone, e non è possibile stabilire a priori quale dei due effetti, quello vivificatore o quello inquinante, sia preponderante.

Oltre ai contributi di questi canali minori va considerato anche quello dato dall'immissione del fiume Agno-Guà nel Fratta-Gorzone. Vale anche in questo caso quanto appena detto per gli scoli Masina e Vampadore: solo attraverso l'interpretazione di dati derivanti da misure a monte ed a valle della confluenza si può stabilire l'effetto che il fiume Agno-Guà ha sulla contaminazione del fiume Fratta-Gorzone.

Purtroppo non è stato possibile reperire i valori delle misurazioni effettuate da Arpav per ognuna delle stazioni indicate in figura 28, ma solamente della stazione 441, che misura i livelli di PFAS nel fiume Guà a seguito dell'immissione del LEB, e della 437, situata prima della confluenza del Fratta-Gorzone nel fiume Brenta.

La prima stazione dà un'informazione molto importante per quanto riguarda le concentrazioni di sostanze perfluoroalchiliche nel fiume Agno-Guà e che, presumibilmente, data la mancanza di altre fonti di portata rilevanti prima della confluenza nel Fratta-Gorzone, sono circa le stesse immesse in quest'ultimo a Vescovana.

La seconda stazione fornisce una visione sull'inquinamento del fiume Fratta-Gorzone dal suo incontro con il fiume Agno-Guà fino alla sua immissione nel fiume Brenta. La stessa ipotesi appena stilata per l'Agno-Guà, in base alla quale le concentrazioni di PFAS si mantengono costanti nel tratto di fiume non interessato da immissioni di altri corsi d'acqua, può essere applicata in questo caso, portando alla conclusione che le portate misurate alla stazione 437 siano circa le stesse per tutto il tratto di corso d'acqua che va da Vescovana a Chioggia. In questo modo si può avere un'idea della somma di tutti gli effetti di diluizione e di contaminazione operati dai corsi d'acqua immissari del Fratta-Gorzone dalla stazione 2105, subito dopo il LEB, in poi.

Questa ipotesi è molto semplificativa, in quanto non tiene conto di altri scarichi minori provenienti dalle campagne, che seppur convogliano portate decisamente minori rispetto a quelle dei corpi idrici citati sopra e riportati in figura 28 possono avere un impatto non trascurabile se presenti in grande numero. Inoltre, non vengono considerati i fenomeni di precipitazione, che in un lungo tratto di fiume quale quello che intercorre tra la stazione 2105 e la stazione 437 per il Fratta-Gorzone e quello tra la stazione 441 e l'immissione nel Fratta-Gorzone per il fiume Agno-Guà, possono generare volumi d'acqua considerevoli, il cui apporto al fenomeno di diluizione può essere non trascurabile. Nonostante i suoi limiti, questa ipotesi verrà comunque applicata in virtù della sua semplicità.

Anche adottando queste assunzioni, però, non è possibile tenere traccia dei contributi dei singoli scarichi alla contaminazione, non essendo disponibili i dati dei campionamenti effettuati nelle stazioni a monte e a valle di ciascuna immissione. Quindi, non è neanche possibile determinare se questi svolgano un effetto di attenuazione o di aggravamento dell'inquinamento da sostanze perfluoroalchiliche, ma soltanto fornire il risultato della somma degli effetti di tutti. Se, come già detto, i Canali Zerpano e Dugale Terrazzo svolgono per lo più un'azione di vivificazione, non è possibile studiare nel dettaglio quale azione svolgano il Canale Masina, il Canale Vampadore ed il fiume Agno-Guà.

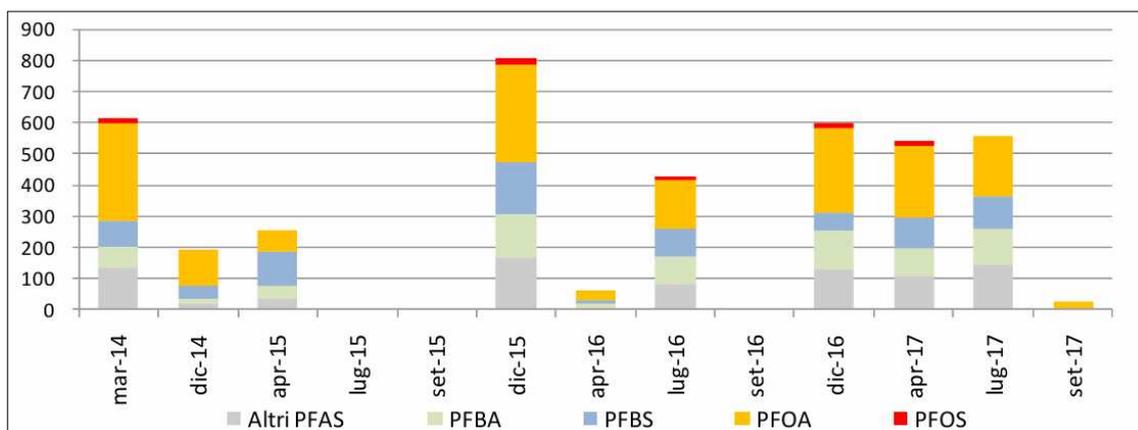


Figura 29. Concentrazione di PFAS nel fiume Guà, stazione 441, in ng/l (Arpav, 2018)

Nel grafico in figura 29 sono riportate le concentrazioni di PFAS misurate alla stazione 441. Come si può vedere, la concentrazione di PFOA è molto elevata in quasi tutti i campioni raccolti, a causa probabilmente del fatto che parte delle acque che confluiscono nel Guà nel punto di campionamento sono derivate dalla falda freatica del basso Vicentino, che risulta essere fortemente inquinata, soprattutto da PFAS a catena lunga come l'acido perfluorooctanoico.

La presenza anche di altri composti fluorurati può essere spiegata dal fatto che il Guà raccoglie le acque provenienti dal torrente Poscola, che, come già spiegato nella sezione 2.3.3, nel periodo dei rilevamenti risultava inquinato principalmente da sostanze perfluoroalchiliche a catena corta come il PFBA ed il PFBS.

La proporzione tra le concentrazioni di perfluorocarburi nei vari campioni sembra essere per lo più la stessa in tutte le misurazioni, il che porta a presumere che la principale causa di diminuzioni o aumenti di concentrazioni sia da imputare ad una variazione della portata del fiume. Infatti, la stazione 441 è posizionata a valle dello scarico del Canale artificiale LEB nel fiume Guà, ma a differenza dello scarico nel fiume Fratta-Gorzone, che viene mantenuto costante tutto l'anno a fini vivificatori, la portata affluente nel Guà varia ed è massima durante il periodo estivo, quando deve essere mantenuta una capacità idrica sufficiente per rispondere alla domanda d'acqua che proviene dalle campagne. L'apporto di acqua fornito dal LEB, tuttavia, non è regolare e questo porta alla verifica dell'ipotesi in alcuni casi, ma non in tutti. Se, per esempio, si considera che i mesi estivi del 2015 fecero registrare valori quasi nulli di sostanze perfluoroalchiliche, mentre a dicembre dello stesso anno si misurò il picco maggiore di tutto il periodo di campionamento, di fatto avvalorando l'ipotesi sulla diminuzione di portata invernale, altrettanto non si può dire per l'anno successivo, dove a luglio si registrarono sì valori minori rispetto a dicembre, ma non considerevolmente.

Un altro punto a favore dell'idea che vede la portata afferente dal LEB come fondamentale, per quanto riguarda le concentrazioni di perfluorocarburi rilevati, sono i valori delle misurazioni effettuate nei mesi di settembre, che risultano tutti irrilevanti rispetto a quelli degli altri mesi. Infatti, se nel mese di luglio il LEB può non aver ancora fatto fronte alla domanda idrica crescente, e quindi può non fornire sufficiente portata, a settembre, a seguito dei mesi più caldi e siccitosi dell'anno, è sicuro che la portata afferente sia maggiore. Questo dato per scontato che l'Adige, da cui il LEB preleva acqua da recapitare poi nel Guà, abbia livelli tali da poter permettere la sottrazione di parte della sua portata. Il regime idrico del fiume Adige, infatti, risulta essere la causa principale della non regolarità degli afflussi garantiti dal Canale LEB.

L'andamento delle concentrazioni sembra mantenere una certa costanza nel tempo, suggerendo come il contributo del torrente Poscola all'inquinamento del fiume Guà misurato

alla stazione 441 non sia poi così rilevante; se così non fosse si dovrebbe assistere ad una diminuzione delle concentrazioni di perfluorocarburi dall'anno 2014 in poi, come accade nel caso del torrente. Considerando anche l'elevata quantità di PFOA si può affermare come la contaminazione del fiume Guà sia dovuta principalmente alle acque provenienti dalla falda contaminata, che nel percorso del fiume verso valle possono essere affluite direttamente dall'acquifero o da altri corpi idrici afferenti che dalla falda freatica hanno origine (ad esempio il fiume Brendola).

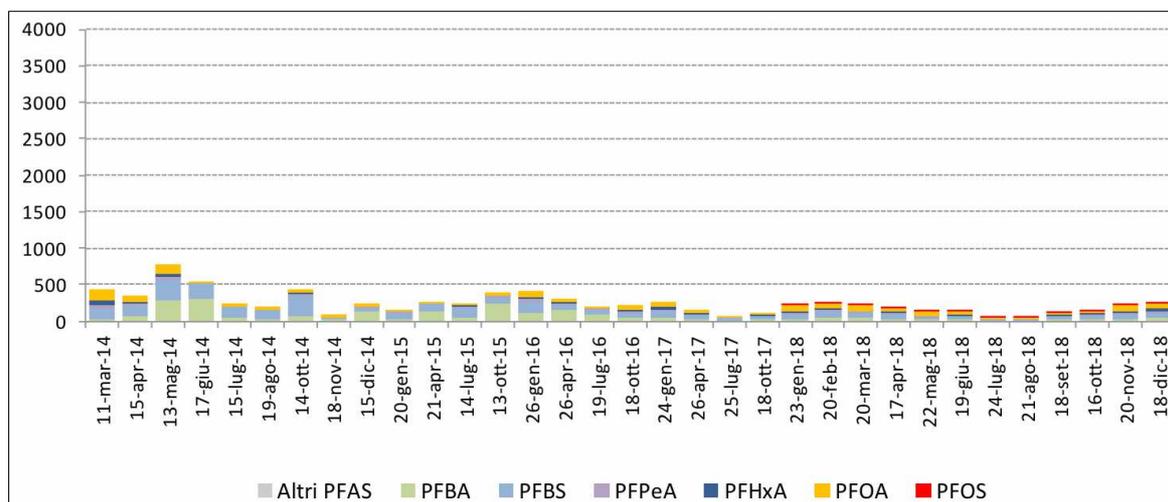


Figura 30. Concentrazione di PFAS nel fiume Fratta-Gorzone, stazione 437, in ng/l (Arapv, 2019)

Infine, viene qui analizzato l'ultimo grafico, riportato in figura 30, in cui sono presenti le concentrazioni di sostanze perfluoroalchiliche nel fiume Fratta-Gorzone misurate alla stazione 437, posta nella sezione di chiusura del bacino idrografico. Rispetto alle misurazioni effettuate alla stazione 2105 di Cologna Veneta (figura 25) appare evidente la diminuzione delle concentrazioni delle specie di perfluorocarburi, in particolare di quelli a catena corta.

Se si osserva il periodo che va da aprile 2014 a maggio 2015 si vede come le elevate concentrazioni di PFBS misurate a valle dell'immissione del LEB, molte volte superiori a 1  $\mu\text{g/l}$ , vengano abbattute ed alla chiusura del bacino non superino mai gli 0.5  $\mu\text{g/l}$ . Sempre per quanto riguarda i composti a catena corta, se si osservano le concentrazioni di PFBA, che derivano principalmente dal collettore A.Ri:C.A., nei mesi di maggio e giugno del 2014 si nota come la loro concentrazione conosca un picco che raggiunge circa i 250-300 ng/l, maggiore di quella misurata nella stazione 2105, che risulta invece quasi nulla. Pur non avendo dati sufficienti per quanto riguarda la concentrazione di PFBA nel fiume Agno-Guà in quei mesi, ma considerando che questa sostanza non supera mai i 150 ng/l nelle misurazioni disponibili, è presumibile pensare che anche nel periodo considerato le quantità di acido perfluorobutanoico siano rimaste basse. Questo aumento di PFBA può significare l'importanza di altri scarichi nella contaminazione registrata a valle.

Interessante è osservare le concentrazioni di PFOA rilevate alla chiusura del bacino. Se si confrontano i grafici 29 e 30 appare evidente come gli aumenti di concentrazione misurati alla stazione 437 coincidano con quelli misurati nel fiume Guà negli stessi periodi, tenendo conto anche del tempo che impiega la contaminazione a raggiungere il termine del corso d'acqua. In particolare, questi aumenti si registrano nei mesi invernali, dove la portata del Guà diminuisce a causa del minore afflusso proveniente dal LEB. Le concentrazioni misurate a Cavarzere risultano significativamente minori rispetto a quelle registrate a Roveredo, a causa dell'effetto di diluizione operato dall'aumento di portata del fiume Fratta-Gorzone, ma la coincidenza dei

picchi di contaminazione fa presumere la rilevanza dell'effetto di inquinamento provocato dalla confluenza dell'Agno-Guà.

Per il PFOS non è possibile fare considerazioni certe, vista la mancanza di dati per la stazione 441 nel periodo in cui questi sono maggiormente presenti nei campioni raccolti alla stazione 437, cioè l'anno 2018, e dato anche l'aumento delle concentrazioni di acido perfluorooctansolfonico misurato dalla stazione 2105 rispetto agli anni precedenti. Dato che le concentrazioni di PFOS rimangono più o meno costanti da Cologna Veneta fino a Cavarzere è possibile affermare che congiuntamente ad un'azione di diluizione ne sia stata operata una di contaminazione, altrimenti si sarebbe dovuto assistere ad una diminuzione della quantità di PFOS nelle acque. Tuttavia, in mancanza di dati non è possibile andare a identificare quale dei corpi idrici afferenti sia responsabile dell'inquinamento.

Complessivamente si può osservare che la concentrazione di sostanze perfluoroalchiliche alla foce del fiume Fratta-Gorzone sia minore rispetto a quella misurata alla sua origine a Cologna Veneta. Da questi grafici però risulta quanto più complesso di quanto ipotizzato possa essere il contributo fornito dai vari corpi idrici afferenti, che nella maggior parte dei casi non svolgono un ruolo o vivificatore o contaminante, ma molto spesso entrambi. In particolare, il picco di PFBA nell'anno 2014 fa sorgere dei dubbi per quanto riguarda i contributi dati dai Canali Zerpano, Dugale Terrazzo e Masina.

Seppure minori rispetto a quelle di monte, le concentrazioni di PFAS registrate a valle sono relativamente alte e costituiscono un pericolo per l'ecosistema fluviale e per le attività agricole che si servono dell'acqua del Fratta-Gorzone (ed anche quella dell'Agno-Guà) per la coltivazione di frutta e ortaggi, destinati poi al mercato ed alla consumazione umana ed animale.

Purtroppo, non è stato possibile reperire dati più recenti sulle condizioni di contaminazione del fiume Fratta-Gorzone, per descrivere in maniera più esaustiva e dettagliata il fenomeno di inquinamento. In seguito alle operazioni per la messa in sicurezza del sito produttivo di Miteni S.p.A. e degli impianti di depurazione afferenti ad A.Ri:C.A., si può ipotizzare che la situazione sia migliorata, ma non significativamente. Infatti, finché persiste l'inquinamento della falda freatica, esisterà sempre una fonte di contaminazione anche dei corpi idrici superficiali. Questo è facilmente verificabile osservando i valori di concentrazione di PFAS nel torrente Poscola (figura 14) e nelle acque del collettore A.Ri:C.A.(figura 20): sebbene queste diminuiscano nel tempo, in virtù delle già citate misure risolutive, le concentrazioni a valle misurate nel fiume Guà, alla stazione 441, e nel fiume Fratta-Gorzone, alla stazione 437, rimangono costanti nel tempo, ad indicare la relativa importanza di queste fonti di contaminazione. Se a picchi di concentrazioni misurati nelle due fonti sopra citate corrispondono picchi di concentrazioni a valle, diminuzioni sostanziali a monte non hanno come conseguenza diminuzioni altrettanto marcate a valle, andando a significare come siano fondamentali altri contributi, di corpi idrici o di falde freatiche, alla contaminazione, andando a delineare un caso di inquinamento vasto, persistente e di alta gravità che coinvolge una larga parte del Veneto centro-occidentale.

## *2.6. Plume di contaminazione*

Oltre ai corpi idrici superficiali, l'inquinamento da sostanze perfluoroalchiliche si espande anche alle falde freatiche sottostanti ad essi. Come già detto nella sezione 2.3.3, relativa allo stato di contaminazione del sito Miteni S.p.A. di Trissino, gli scarichi industriali ricchi di perfluorocarburi rilasciati nel torrente Poscola hanno finito per penetrare nel terreno, contaminando per decenni l'acquifero sottostante. È stato stimato come il contributo del torrente Poscola per quanto riguarda l'inquinamento della falda sia stato fondamentale, accelerando il diffondersi di quest'ultimo verso valle di circa tre anni (Arpav 2016). Nel

tempo poi le correnti di falda hanno finito per trasportare la contaminazione lungo determinate direttrici, andando a creare distribuzioni spaziali degli inquinanti nel sottosuolo, che vengono indicate con il nome tecnico di *plume*.

In seguito alla scoperta della presenza di PFAS nelle acque di molti corsi d'acqua superficiali italiani, ed in particolare veneti, è stata posta l'attenzione anche sull'eventuale contaminazione che poteva essere occorsa alle falde acquifere. I risultati emersi dai campionamenti mostrarono una realtà sconvolgente: un inquinamento degli acquiferi della gran parte della Provincia di Vicenza, che si estendeva anche al Veronese ed alla Bassa Padovana.

I massimi valori di concentrazione di PFAS rilevati si individuarono in tre zone distinte: in prossimità della sorgente di contaminazione, in corrispondenza del fronte est della contaminazione (comuni di Creazzo e Vicenza) e nei territori dei comuni di Sarego e Lonigo verso sud (Arpav 2019, 27).

Le specie di PFAS maggiormente presenti nei campioni raccolti da Arpav furono il PFOA, in quantità maggiore rispetto a tutti gli altri, seguito da PFBS, PFBA ed altri composti della famiglia degli PFAS, registrati in quantità minori.

A causa della complessità del sistema di acquiferi e della conoscenza a volte sommaria delle correnti di falda, non fu possibile individuare con precisione il *plume* di contaminazione in alcuni punti della Regione, ma in linea di massima fu possibile delineare tre direttrici principali della contaminazione sotterranea:

- quella nord-sud che interessa l'alta Pianura Padana nel territorio del Vicentino;
- quella verso est in direzione della città di Vicenza;
- quella in direzione sud-est verso le città di Montagnana e Noventa Vicentina.

La contaminazione ha avuto origine nel 1966, con la nascita di Rimar e con l'inizio della produzione industriale di perfluorocarburi. Calcoli effettuati da Arpav hanno stimato la velocità delle correnti di deflusso sotterraneo pari a circa 6 m/s, nel tratto di acquifero da Trissino fino a Montecchio Maggiore, e di circa 3 m/s nel tratto di valle successivo in direzione Vicenza. Sempre tramite queste stime di velocità, è possibile capire come le acque di falda abbiano impiegato un periodo di tempo stimato in 17 anni per raggiungere il Comune di Lonigo, che come già detto sopra risulta uno dei più inquinati (Arpav 2016). Questo sottintende anche che gli effetti sanificatori delle misure di riparazione, attuate a monte della contaminazione, impiegheranno lo stesso tempo per essere osservati a valle. Considerando poi l'estensione del *plume* di contaminazione, che si spinge molto più in là del Comune di Lonigo, appare evidente come questo problema sia grave e quanto tempo sarà necessario per la sua risoluzione. È necessario precisare che questi valori di velocità sono derivanti da stime originate da ipotesi stringenti e semplificative, e talvolta possono non coincidere ai valori reali, tuttavia danno un'idea approssimativa del diffondersi della contaminazione.

Al momento della redazione di questo elaborato è in fase di completamento il progetto LIFE PHOENIX, finanziato dall'Unione Europea, che ha lo scopo di creare servizi e strumenti utili per l'identificazione e l'analisi del rischio legato all'inquinamento di matrici liquide, per porre l'attenzione sul problema e sviluppare tecnologie utili alla sua risoluzione (Regione Veneto 2021, 3). In quest'ottica sta venendo sviluppato, calibrato e validato un modello tridimensionale di trasporto e di flusso idrogeologico (Regione Veneto 2021, 12). L'utilizzo di modelli matematici calibrati per riprodurre il comportamento delle acque sotterranee, e quindi anche della contaminazione da cui queste sono affette, è fondamentale per ottenere informazioni più dettagliate e precise sullo stato attuale e futuro dell'inquinamento.

È importante ribadire come questa contaminazione sia pericolosa, dato che dalle falde acquifere del territorio è stata attinta per anni acqua destinata al consumo umano, e

somministrata attraverso gli acquedotti delle zone del Vicentino, del Veronese e della Bassa Padovana, oltre che dai pozzi privati utilizzati per l'approvvigionamento o per la coltivazione da parte dei cittadini. Questo ha portato un numero considerevole di persone ad essere esposte ad acqua e cibo, di origine sia vegetale che animale, contaminati da PFAS. L'inquinamento degli acquiferi è stata una causa rilevante di esposizione della popolazione veneta alle sostanze perfluoroalchiliche, le cui conseguenze verranno descritte nella sezione seguente.

Nella figura 31 è riportata l'estensione della contaminazione sotterranea stimata da Arpav nel 2018, con indicati i fronti di contaminazione e le concentrazioni medie di PFAS totali nel periodo 2015-2017.

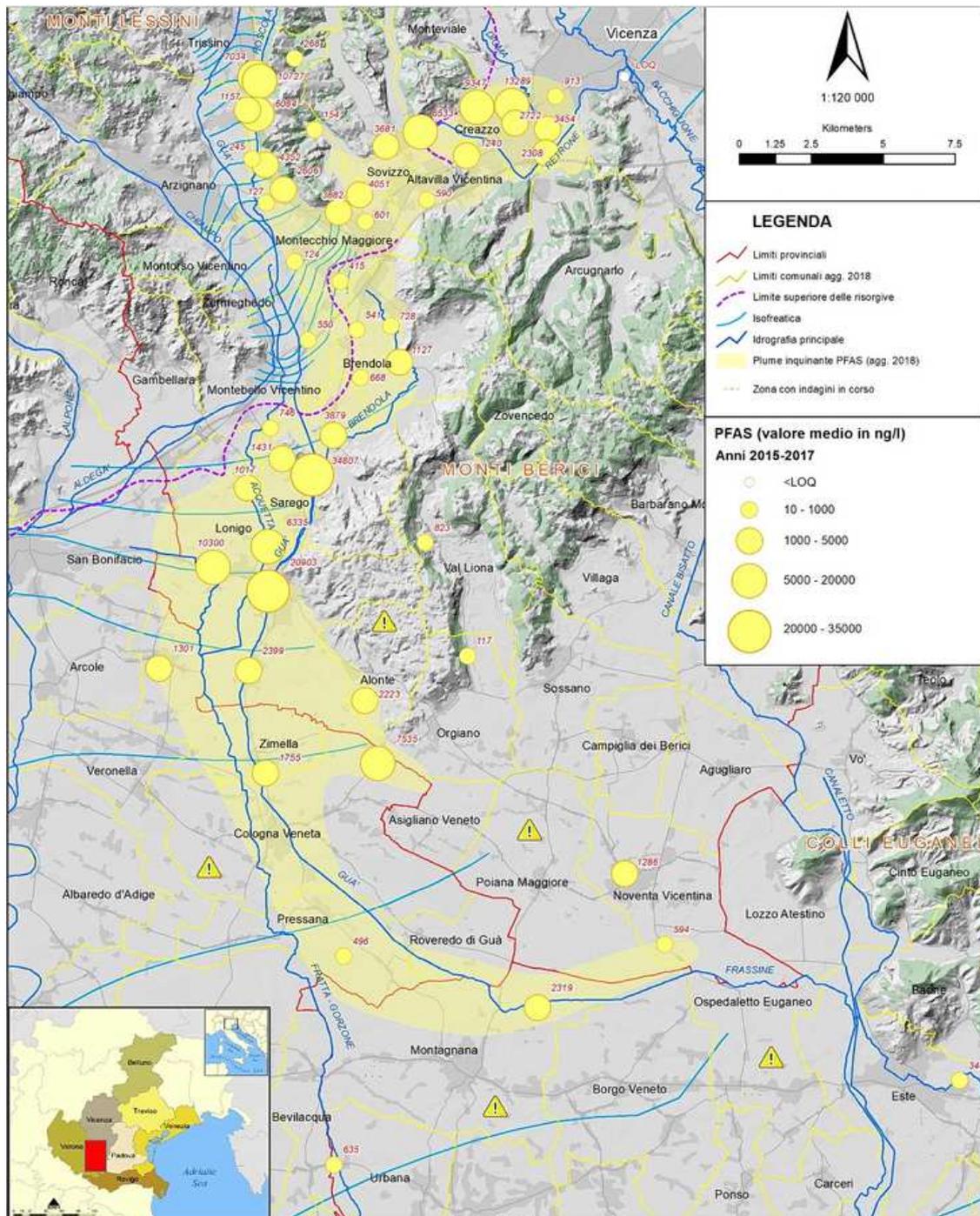


Figura 31. Estensione del plume di contaminazione sotterraneo nel 2018 (Arpav, 2019)

## 2.7. Effetti sulla popolazione

La contaminazione da sostanze perfluoroalchiliche dei corpi idrici superficiali e sotterranei di parte del territorio del Veneto, descritta precedentemente in questo elaborato, ha portato all'esposizione di parte della popolazione residente a concentrazioni di PFAS sopra la norma. In base anche a quanto scritto nella sezione 1.7, dove sono riportate le conseguenze negative sulla salute di questi composti chimici, si possono immaginare i rischi a cui sono soggetti gli individui coinvolti.

A seguito della scoperta della contaminazione nel 2013, la Regione Veneto ha suddiviso il territorio regionale interessato dalla contaminazione nelle seguenti zone:

- Area Rossa” di massima esposizione sanitaria;
- “Area Arancione” delle captazioni autonome ad uso potabile: riferita ad ambiti comunali dove sono stati rilevati superamenti di PFAS nelle captazioni autonome censite;
- “Area Gialla” di attenzione: riferita al sistema di controllo delle reti ambientali per acque superficiali e sotterranee inclusive dell'uso irriguo e per abbeverata;
- “Area Verde” di approfondimento: area con solo presenza di PFAS in matrici ambientali, che necessita di ulteriori monitoraggi e studi (Regione Veneto 2018).

La ripartizione in zone è visibile alla figura 32 ed è stata effettuata, come riportato nella stessa Delibera della Giunta Regionale, osservando le misurazioni dei valori di PFAS registrati nei pozzi, posizionati nei territori comunali, ed in base alla direzione seguita dal *plume* di contaminazione.

L'area rossa viene a sua volta suddivisa in Area Rossa A, dove i valori di perfluorocarburi registrati sono maggiori, e Area Rossa B, dove vengono registrate concentrazioni elevate di PFAS, ma minori rispetto a quelle dell'Area Rossa A. Gli abitanti residenti in questa zona sono venuti in contatto con elevate concentrazioni di sostanze perfluoroalchiliche, attraverso l'acqua che veniva loro fornita dalla rete acquedottistica, che risultava derivante dalle falde inquinate del Vicentino.

La Regione Veneto ha avviato nel 2016 il “Piano di sorveglianza sanitaria della popolazione esposta alle sostanze perfluoroalchiliche”, invitando tutta la popolazione residente nell'Area Rossa con età compresa tra i quattordici ed i sessantacinque anni, circa 87.000 persone, a sottoporsi a dei monitoraggi, svolti e coordinati dalle varie aziende sanitarie locali, per valutare la quantità di PFAS presenti nel loro sangue.

Se si considera che la commissione tedesca per il biomonitoraggio umano stabilisce limiti di 2 ng/ml per il PFOA e di 5 ng/ml per il PFOS i risultati derivanti dal monitoraggio risultano preoccupanti: circa 20.000 persone, nelle prime campagne di monitoraggio, hanno riportato valori medi di PFOA di 70 ng/ml, con picchi anche fino a 1400 ng/ml (Cordiano V. 2019, 58).

Le conseguenze sono altrettanto gravi: l'elevata presenza di PFOA nelle acque, finora l'unico composto della famiglia dei PFAS ad essere classificato come cancerogeno per l'uomo, ha portato all'insorgenza di tumori nei soggetti esposti. In particolare, nel Comune di Lonigo, che come già detto si approvvigionava di acqua ricca di acido perfluorooctanoico, nel periodo 1997-2014 è stato riportato un aumento dei casi di orchietomie per cancro al testicolo; allo stesso modo, nel gruppo di lavoratori di Miteni S.p.A., esposti anch'essi alle sostanze perfluoroalchiliche, sono stati registrati eccessi di cancro al fegato, allo stomaco ed altre patologie come ipertensione arteriosa e diabete. Nell'Area Rossa si sono presentate in quantità anomala patologie come diabete gestazionale, alterazioni cromosomiche e del sistema nervoso e cardiocircolatorio, oltre che numerosi casi di basso peso alla nascita (Cordiano V. 2019).

Nello studio condotto da Biggeri *et al.*, dove viene studiata la mortalità degli abitanti dell'Area Rossa maggiormente esposta a perfluorocarburi, emerge come le morti avvenute

nelle provincie di Vicenza, Verona e Padova nel periodo 1980-2018 furono più di 51.000, quasi 4000 in più del valore previsto statisticamente. Gli autori concludono che: “si sono trovate prove di incremento della mortalità per numerose malattie, tra cui: malattie neoplastiche maligne (negli uomini); cancro a fegato (negli uomini); pancreas (negli uomini); polmoni (negli uomini); utero; rene e tiroide (negli uomini); diabete; patologie del sistema cardiocircolatorio, in particolare malattie cardiache ed ischemiche; patologie del sistema digestivo”. Gli autori proseguono poi dicendo: “Confrontando i dati sulla progressione della contaminazione nel tempo e nello spazio con quelli sulla produzione di molecole specifiche, appare chiaro come questi effetti siano da attribuire agli PFAS a catena lunga, ovvero il PFOA ed il PFOS”.

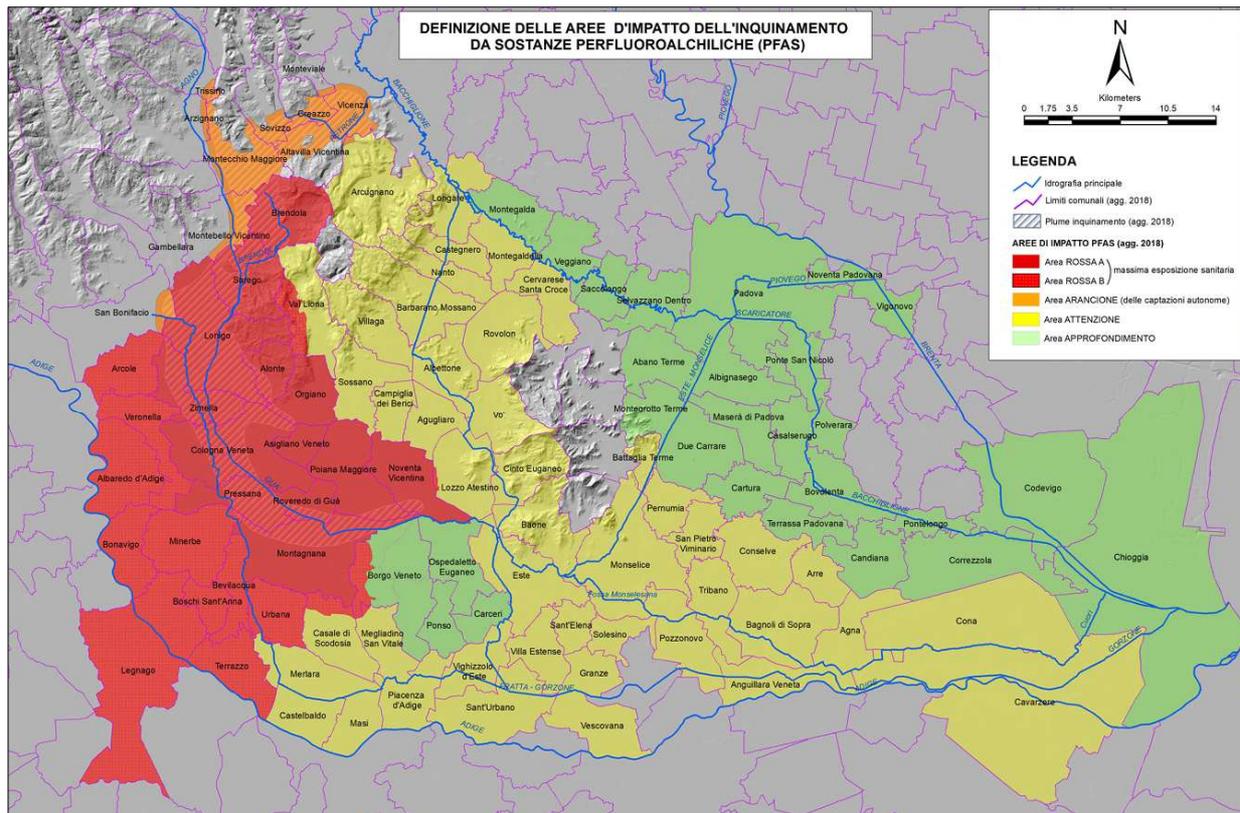


Figura 32. Suddivisione del territorio in Area Rossa, Arancione, Gialla e Verde (Regione Veneto, 2018)

### 3. CONCLUSIONI

In questo elaborato è stato analizzato il caso di inquinamento del bacino del fiume Fratta-Gorzone, partendo dalle cause che hanno portato alla contaminazione e come questa poi si sia espansa a corpi idrici superficiali e sotterranei, andando ad impattare su una vasta parte del territorio veneto e sulla popolazione che in queste zone risiedeva e risiede. I valori di sostanze perfluoroalchiliche nelle acque superficiali, sebbene diminuiscano con il passare del tempo, rimangono prossimi ai limiti cautelativi per la salute umana, stabiliti da organizzazioni come ISS ed EPA. Se poi si considera quanto il tessuto agricolo locale sfrutti queste risorse idriche a scopo irriguo, e che la vegetazione esposta può accumulare al suo interno perfluorocarburi, il quadro appare ancora più grave.

Inoltre, la contaminazione della falda acquifera rappresenta un altro gravissimo problema: la sua estensione la rende allo stesso tempo non risolvibile con le classiche misure di bonifica ed una costante fonte di inquinamento per i corsi d'acqua superficiali, oltre che una minaccia più diretta alla salute delle persone, le quali possono approvvigionarsi di acqua da pozzi privati. A riguardo di quest'ultimo punto, la Regione Veneto ha attuato misure per mappare i pozzi contaminati, mentre gli acquedotti al giorno d'oggi possiedono tutti filtri a carbone attivo, garantendo disponibilità di acqua priva di PFAS anche nella Zona Rossa. Ad avviso dell'autore è proprio questo secondo tipo di inquinamento quello più pericoloso, a causa della sua persistenza e dell'incapacità di poter prevedere con certezza come questa contaminazione possa evolversi nel tempo.

Nel complesso il quadro restituito da questo lavoro è negativo sì, ma non assolutamente pessimista. Le misure per l'abbattimento delle sostanze perfluoroalchiliche adottate hanno portato a risultati evidentissimi, e con il tempo, meno per i fiumi e di più per le falde, la situazione non potrà che migliorare. È necessario che gli enti territoriali investano sulla ricerca scientifica per studiare l'inquinamento, superficiale e sotterraneo, e per il monitoraggio della popolazione esposta, in modo da diminuire le conseguenze dell'esposizione umana a PFAS nelle zone coinvolte.

La conclusione definitiva di questo studio, quindi, è che la portata di questo inquinamento sia troppo grande per essere risolta in tempi brevi. Sarà possibile limitare i danni futuri, ma le ripercussioni ambientali e sociali rimarranno sempre elevate, costituendo una ferita difficile da rimarginare per il territorio.

## 4. Elenco delle Figure

Figura 1. Struttura chimica del PFOS (EFSA, 2018) .....	7
Figura 2. Struttura chimica del PFOA (EFSA, 2018).....	9
Figura 3. Struttura chimica del PFBS (Cayman Chemicals).....	9
Figura 4. Struttura chimica del PFBA (Cayman Chemicals) .....	9
Figura 5. Schema del processo di telomerizzazione (Buck, 2011).....	10
Figura 6. Mappa del percorso del fiume Fratta-Gorzone, evidenziato in blu scuro (Emanuele Martino) .....	19
Figura 7. Mappa del sito Miteni S.p.A. di Trissino, contornato in verde, e ubicazione dei pozzi utilizzati per le misurazioni (Arpav, 2023).....	21
Figura 8. Concentrazioni di PFAS totali, PFBA, PFBS, PFOA e PFOS nei nove punti di campionamento .....	23
Figura 9. PFAS totali per il piezometro MW18 nel periodo 2021-2024 .....	23
Figura 10. PFAS totali per il piezometro MW52 nel periodo 2021-2024 .....	24
Figura 11. PFAS totali per il piezometro MW53 nel periodo 2021-2024 .....	24
Figura 12. Confronto degli andamenti temporali di PFAS totali registrati nei piezometri MW18, MW25 ed MW37 .....	25
Figura 13. Mappa della zona interessata dall'inquinamento. Con il cerchio rosso è indicato lo stabilimento produttivo di Miteni S.p.A., in giallo il plume di contaminazione nel 2016. Le frecce azzurre indicano la direzione del deflusso freatico (Arpav, 2016) .....	26
Figura 14. Concentrazioni di PFAS rilevate nel torrente Poscola nel periodo 2013-2017 (Arpav, 2018) .....	27
Figura 15. Composizione degli PFAS allo scarico del depuratore di Arzignano nel periodo 2013-2022 (Arpav, 2023).....	29
Figura 16. Composizione degli PFAS allo scarico del depuratore di Lonigo nel periodo 2013-2022 (Arpav, 2023).....	29
Figura 17. Composizione degli PFAS allo scarico del depuratore di Montebello Vicentino nel periodo 2013-2022 (Arpav, 2023).....	29
Figura 18. Composizione degli PFAS allo scarico del depuratore di Montecchio Maggiore nel periodo 2013-2022 (Arpav, 2023).....	30
Figura 19. Composizione degli PFAS allo scarico del depuratore di Trissino nel periodo 2013-2022 (Arpav, 2023).....	30
Figura 20. Concentrazioni di PFAS allo scarico del collettore A.Ri.C.A. in ng/l (Arpav, 2019) .....	31
Figura 21. Confronto fra le concentrazioni PFBA a monte (in azzurro) ed a valle (in viola) del collettore nel periodo 2013-2022 (Arpav, 2022).....	32
Figura 22. Confronto fra le concentrazioni PFBS a monte (in azzurro) ed a valle (in viola) del collettore nel periodo 2013-2022 (Arpav, 2022).....	33
Figura 23. Confronto fra le concentrazioni PFOA a monte (in azzurro) ed a valle (in viola) del collettore nel periodo 2013-2022 (Arpav, 2022).....	33
Figura 24. Confronto fra le concentrazioni PFOS a monte (in azzurro) ed a valle (in viola) del collettore nel periodo 2013-2022 (Arpav, 2022).....	33
Figura 25. Concentrazioni di PFAS nel fiume Fratta, stazione 2105, in ng/l (Arpav, 2019) .....	33
Figura 26. Concentrazioni di PFAS nel fiume Togna, stazione 2102, in ng/l (Arpav, 2019) .....	34

Figura 27. Mappa del sito di immissione dello scarico del collettore A.Ri.C.A. e del canale artificiale LEB nel fiume Togna (Google Earth, 2024).....	35
Figura 28. Schema delle stazioni di campionamento Arpav lungo i corpi idrici superficiali studiati (Arpav, 2018) .....	36
Figura 29. Concentrazione di PFAS nel fiume Guà, stazione 441, in ng/l (Arpav, 2018) ..	38
Figura 30. Concentrazione di PFAS nel fiume Fratta-Gorzone, stazione 437, in ng/l (Arpav, 2019) .....	39
Figura 31. Estensione del plume di contaminazione sotterraneo nel 2018 (Arpav, 2019) ..	42
Figura 32. Suddivisione del territorio in Area Rossa, Arancione, Gialla e Verde (Regione Veneto, 2018) .....	44

## 5. Bibliografia

- 3M Company. «Fluorochemical use, distribution and release overview.» 1999.
- Alsmeyer Y.W., Childs W.V., Flynn R.M., Moore G.G.I., Smeltzer J.C. «Electrochemical fluorination and its applications.» In *Organofluorine Chemistry. Topics in Applied Chemistry.*, di Smart B.E., Tatlow J.C. Banks R.E., 121-144. New York: Springer, Boston, MA, 1994.
- Arpav. «Sito ufficiale Arpav.» *Rapporto delle attività ARPAV anno 2022.* 2023. [https://www.arpa.veneto.it/temi-ambientali/acque-interne/acque-interne/accordo-di-programma-quadro-bacino-del-fiume/fratta\\_gorzone\\_rapporto\\_2022.pdf/@@display-file/file](https://www.arpa.veneto.it/temi-ambientali/acque-interne/acque-interne/accordo-di-programma-quadro-bacino-del-fiume/fratta_gorzone_rapporto_2022.pdf/@@display-file/file).
- . «Sito ufficiale Arpav.» *Stima dei tempi di propagazione dell'inquinamento da sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) nelle acque sotterranee in provincia di Vicenza, Padova e Verona.* 21 agosto 2016. [https://www.arpa.veneto.it/arpav/chi-e-arpav/file-e-allegati/pfas/nt\\_0516\\_stima\\_tempi\\_propagazione\\_pfas\\_nella\\_acque\\_sotterranee\\_v04.pdf/@@display-file/file](https://www.arpa.veneto.it/arpav/chi-e-arpav/file-e-allegati/pfas/nt_0516_stima_tempi_propagazione_pfas_nella_acque_sotterranee_v04.pdf/@@display-file/file).
- . «Sito ufficiale Arpav.» *Sintesi del monitoraggio delle sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) nelle acque superficiali dei bacini Fratta Gorzone e Bacchiglione.* 2018. [https://www.arpa.veneto.it/temi-ambientali/acque-interne/acque-interne/pfas/sintesi\\_pfas\\_superficiali\\_frattagorzone\\_bacchiglione.pdf/@@display-file/file](https://www.arpa.veneto.it/temi-ambientali/acque-interne/acque-interne/pfas/sintesi_pfas_superficiali_frattagorzone_bacchiglione.pdf/@@display-file/file).
- . «Sito ufficiale Arpav.» *Contaminazione da PFAS. Azioni Arpav. Periodo di riferimento 14 giugno 2013-31 dicembre 2018.* 2019. [https://www.arpa.veneto.it/arpav/pagine-generiche/allegati-pagine-generiche/pfas-relazioni-attivita-arpav/aggiornamento-relazione-pfas-\\_arpav-2019\\_05\\_13.pdf/@@display-file/file](https://www.arpa.veneto.it/arpav/pagine-generiche/allegati-pagine-generiche/pfas-relazioni-attivita-arpav/aggiornamento-relazione-pfas-_arpav-2019_05_13.pdf/@@display-file/file).
- . *Sostanze perfluoro alchiliche (PFAS).* 2024. <https://www.arpa.veneto.it/temi-ambientali/acque-interne/sostanze-perfluoro-alchiliche-pfas>.
- Atanasoski R.T., O'Grady W.E., Shea C.E. «Extraordinary temperature effect on the hydrogen electrode potential in concentrated perfluoroalkanesulfonic acids.» *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1987; 347-353.
- Autorità di bacino Distrettuale delle Alpi Orientali. «Piano di gestione dei bacini idrografici delle Alpi.» 2023. [https://distrettoalpiorientali.it/wp-content/uploads/2023/02/PG\\_Brenta\\_1\\_Corpi\\_Idrici\\_rev01.pdf](https://distrettoalpiorientali.it/wp-content/uploads/2023/02/PG_Brenta_1_Corpi_Idrici_rev01.pdf).
- Banks R.E., Smart B.E., Tatlow J.C. *Organofluorine chemistry: Principles and commercial applications.* New York: Plenum Press, 1994.
- Biggeri A., Stoppa G., Facciolo L., Fin G., Mancini S., Manno V., Minelli G., Zamagni F., Zamboni M., Catelan D., Bucchi L. «All-cause, cardiovascular disease and cancer mortality in the population of a large Italian area contaminated by perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (1980-2018).» *Environ Health*, 2024.
- Brooke D., Footitt A., Nwaogu T.A. *Environmental Risk Evaluation Report: Pefluorooctanesulphonate (PFOS).* Environment Agency, UK, 2004.
- Buck R.C., Franklin J., Berger U., Conder J.M., Cousins I.T., Voogt P., Jensen A.A., Kannan K., Mabury S.A., van Leeuwen S.P.J. «Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: terminology, classification, and origins.» In *Integrated Environmental Assessment and Management*, 513-541. 2011.

- Commissione Europea. «Commission Delegated Regulation (EU) 2020/784 .» Official Journal of the European Union, 2020.
- consorzio A.Ri.C.A. *Sito ufficiale del consorzio A.Ri.C.A. Dati rilevati al collettore.* [https://www.conorzioarica.it/dati-collettore/#:~:text=Valori%20di%20riferimento%20e%20di%20scarico,-Valore%20limite%20\(Tab&text=Valore%20medio%202023%20rilevato%20allo%20s carico%20del%20Collettore%20%C3%A8%20di,di%3A%20759%20mg%2F1.](https://www.conorzioarica.it/dati-collettore/#:~:text=Valori%20di%20riferimento%20e%20di%20scarico,-Valore%20limite%20(Tab&text=Valore%20medio%202023%20rilevato%20allo%20s carico%20del%20Collettore%20%C3%A8%20di,di%3A%20759%20mg%2F1.)
- . *Sito ufficiale del consorzio A.Ri.C.A. Progetto collettore.* <https://www.conorzioarica.it/il-collettore/>.
- . *Sito ufficiale del consorzio A.Ri:C.A. Depuratori conferenti.* <https://www.conorzioarica.it/depuratori-conferenti/>.
- Consorzio di Bonifica Euganeo. «Deliberazione n° 04/2021.» 2021.
- consorzio di bonifica Lessionio-Euganeo-Berico. *Sito ufficiale del consorzio LEB. Progetto generale.* s.d. <https://consorzioleb.it/il-progetto-generale/>.
- Cordiano V., Cavasin F., Bertola F. «Position Paper ISDE su le sostanze perfluoroalchiliche (PFAS).» 2019.
- Di Nisio A., Sabovic I., Valente U., Tescari S., Rocca M.S., Guidolin D., Dall'Acqua S., Acquasaliente L., Pozzi N., Plebani M., Garolla A., Foresta C. «Endocrine Disruption of Androgenic Activity by Perfluoroalkyl Substances: Clinical and Experimental Evidence.» *J Clin Endocrinol Metab*, 2019: 1259-1270.
- Ebnesajjad S. *Introduction to fluoropolymers: materials, technology, and applications.* Elsevier, 2013.
- European Food Safety Authority. «Risk to human health related to the presence of perfluorooctane sulfonic acid and perfluorooctanoic acid in food.» 2018.
- . *Sito ufficiale EFSA.* 2020. <https://www.efsa.europa.eu/it/news/pfas-food-efsa-assesses-risks-and-sets-tolerable-intake>.
- . *Sito Ufficiale EFSA.* 2008. <https://www.efsa.europa.eu/it/news/efsa-opinion-two-environmental-pollutants-pfos-and-pfoa-present-food>.
- Fujii Y., Harada K.H., Koizumi A. «Occurrence of perfluorinated carboxylic acids (PFCAs) in personal care products and compounding agents. *Chemosphere.*» *Chemosphere*, 2013: 538-544.
- Gaines, L.G.T. «Historical and current usage of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS): A literature review.» *American Journal of Industrial Medicine*, 2022: 353-378.
- Geunyoung K., Mengesha D.N., Choi Y. «Adsorption dynamics of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) on activated carbon: Interplay of surface chemistry and PFAS structural properties.» *Separation and Purification Technology*, 2024.
- Kennedy G.L. Jr, Butenhoff J.L., Olsen G.W., O'Connor J.C., Seacat A.M., Perkins R.G., Biegel L.B., Murphy S.R., Farrar D.G. «The toxicology of perfluorooctanoate.» *Crit Rev Toxicol*, 2004: 351-384.
- Kim S.K., Lee K.T., Kang C.S., Tao L., Kannan K., Kim K.R., Kim C.K., Lee J.S., Park P.S., Yoo Y.W., Ha J.Y., Shin Y.S., Lee J.H. «Distribution of perfluorochemicals between sera and milk from the same mothers and implications for prenatal and postnatal exposures.» *Environ Pollut*, 2011: 169-174.
- Kissa E. *Fluorinated Surfactants and Repellents.* Seconda edizione. Marcel Dekker Inc., 2001.
- Knepper T.P., Lange F.T. *Polyfluorinated Chemicals and Trasformation Products.* The Handbook of Environmental Chemistry, 2012.

- Manojkumar Y., Pilli S., Rao P.V., Tyagi R.D. «Sources, occurrence and toxic effects of emerging per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS).» In *Neurotoxicology and Teratology*, 353-378. G.A. Richardson, 2023.
- Ministero della Salute. «Le sostanze perfluoroalchiliche: PFOS e PFOA.» 2016. [https://www.pnrr.salute.gov.it/portale/temi/documenti/acquepotabili/parametri/PFOS\\_PFOA.pdf](https://www.pnrr.salute.gov.it/portale/temi/documenti/acquepotabili/parametri/PFOS_PFOA.pdf).
- Miteni S.p.A. *Sito ufficiale Miteni S.p.A.* 2018. <https://web.archive.org/web/20181127043845/http://www.miteni.com/Company%20Profile/History/history.html>.
- Parlamento Europeo. «Regulation (EU) 2019/1021 of the European Parliament and of the Council.» *Official Journal of the European Union*, 2019.
- Ranjbar E., Ahmadi F., Baghdadi R. «Regeneration of perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) loaded granular activated carbon using organic/inorganic mixed solutions.» *Chemical Engineering Science*, 2024: 1150-1158.
- Rayne S., Forest K., Friesen K.J. «Congener-specific numbering systems for the environmentally relevant C4 through C8 perfluorinated homologue groups of alkyl sulfonates, carboxylates, telomer alcohols, olefins, and acids, and their derivatives.» *J Environ Sci Health*, 2008: 1391-1401.
- Regione Veneto. «Area Sanità e Sociale, Direzione Prevenzione, Sicurezza Alimentare, Veterinaria.» *Life Phoenix. Novel tools for an integrated governance of pollution from perfluorinated compounds. Lessons from the Life Phoenix Project*. 2021. [https://www.lifephoenix.eu/documents/180306/512516/Life\\_Phoenix\\_Final\\_Publication\\_ENG.pdf/789fd6bf-7642-c81b-a17f-625aa9a9318c?t=1636100899122](https://www.lifephoenix.eu/documents/180306/512516/Life_Phoenix_Final_Publication_ENG.pdf/789fd6bf-7642-c81b-a17f-625aa9a9318c?t=1636100899122).
- . «Deliberazione della Giunta Regionale 691/18.» 2018.
- . *PFAS. Nota dell'Avvocato Pinelli a margine dell'odierna udienza del processo Miteni*. 2022. <https://www.regione.veneto.it/article-detail?articleId=13571402>.
- . *Sanità. Sostanze perfluoro alchiliche (PFAS)*. 9 Agosto 2022. <https://www.regione.veneto.it/web/sanita/pfas>.
- Riddell N., Arsenault G., Benskin J.P., Chittim B., Martin J.W., McAlees A., McCrindle R. «Branched perfluorooctane sulfonate isomer quantification and characterization in blood serum samples by HPLC/ESI-MS(/MS).» *Environ Sci Technol*, 2009: 7902-7908.
- Stahl T., Heyn J., Thiele H., Huther J., Failing K., Georgii S., Brunn H. «Carryover of Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) from Soil to Plants.» *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2009: 289-298.
- Sun Q., Zong G., Valvi D., Nielsen F., Coull B., Grandjean P. «Plasma Concentrations of Perfluoroalkyl Substances and Risk of Type 2 Diabetes: A Prospective Investigation among U.S. Women.» *Environ Health Perspect*, 2018.
- Tressaud A.E., Haufe G.E. *Fluorine and health: molecular imaging, biomedical materials and pharmaceuticals*. Elsevier, 2008.
- U.S. Environmental Protection Agency. *Basic Information about Pesticide Ingredients*. 2024. <https://www.epa.gov/ingredients-used-pesticide-products/basic-information-about-pesticide-ingredients>.
- . *Fact Sheet: 2010/2015 PFOA Stewardship Program*. 2015. <https://www.epa.gov/assessing-and-managing-chemicals-under-tsca/fact-sheet-20102015-pfoa-stewardship-program>.
- . «IRIS Toxicological Review of Perfluorobutanoic Acid (PFBA, CASRN 375-22-4) and Related Salts.» 2022. <https://iris.epa.gov/static/pdfs/0701tr.pdf>.

U.S. Environmental Protection Agency. «Technical Fact Sheet: Toxicity Assessment for PFBS.»

Vignaga R. *Sintesi, proprietà e applicazioni dell'acido perfluorottanoico (PFOA)*. Università degli Studi di Padova, 2022.

Zhang C., Yan K., Fu C., Peng H., Hawker C.J., Whittaker A.K. «Biological Utility of Fluorinated Compounds: from Materials Design to Molecular Imaging, Therapeutics and Environmental Remediation.» *Chemical Reviews*, 2022: 2421-2433.