

PROTOCOLLO OPERATIVO TRA L'ASL AL E IL CONSIGLIO
NAZIONALE DELLE RICERCHE - ISTITUTO DI RICERCA
SULLE ACQUE PER LA REALIZZAZIONE DEL PROGETTO
“BIOMONITORAGGIO INTEGRATO AREA SPINETTA
MARENGO - ALESSANDRIA”.

Valsecchi Sara
valsecchi@irsa.cnr.it

Sorgenti PFAS in ambiente

- Prodotti di consumo
- Produzioni e usi industriale
- Rifiuti (soprattutto industriali)

5 -10 ng/L: livelli in acque superficiali e sotterranee di aree urbane non direttamente impattate da una o più sorgenti industriali

PFAS a Spinetta Marengo

Catena corta

C6O4

C8

PFOA

PFOS

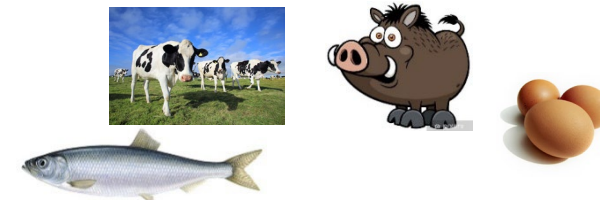
Catena lunga

PFNA, PFDA

ADV o CI-PFPECA
(N2, N3, N4, N5, M3 e M4)

solubile

lipofilo



Lavoratori Syensqo



C6O4 3 - 16 $\mu\text{g/L}$ (2013–2021)
C6O4 urine 0.19 to 5.92 g/L ($t_{1/2}$ 8 g)

PFOA 14-1900 $\mu\text{g/L}$ (2004-2021)

ADV 86-434 $\mu\text{g/L}$ (2011-2021)

PFAS per cui esiste un limite sanitario e/o ambientale

- C6O4 (acque potabili)
- PFOA (acque potabili, superficiali e sotteranee)
- PFOS (acque potabili, superficiali e sotteranee)
- Catena lunga (acque potabili)
- PFHxS/PFOS/PFOA/PFNA *UE/2022/2388* (uova, pesci, carne e frattaglie)

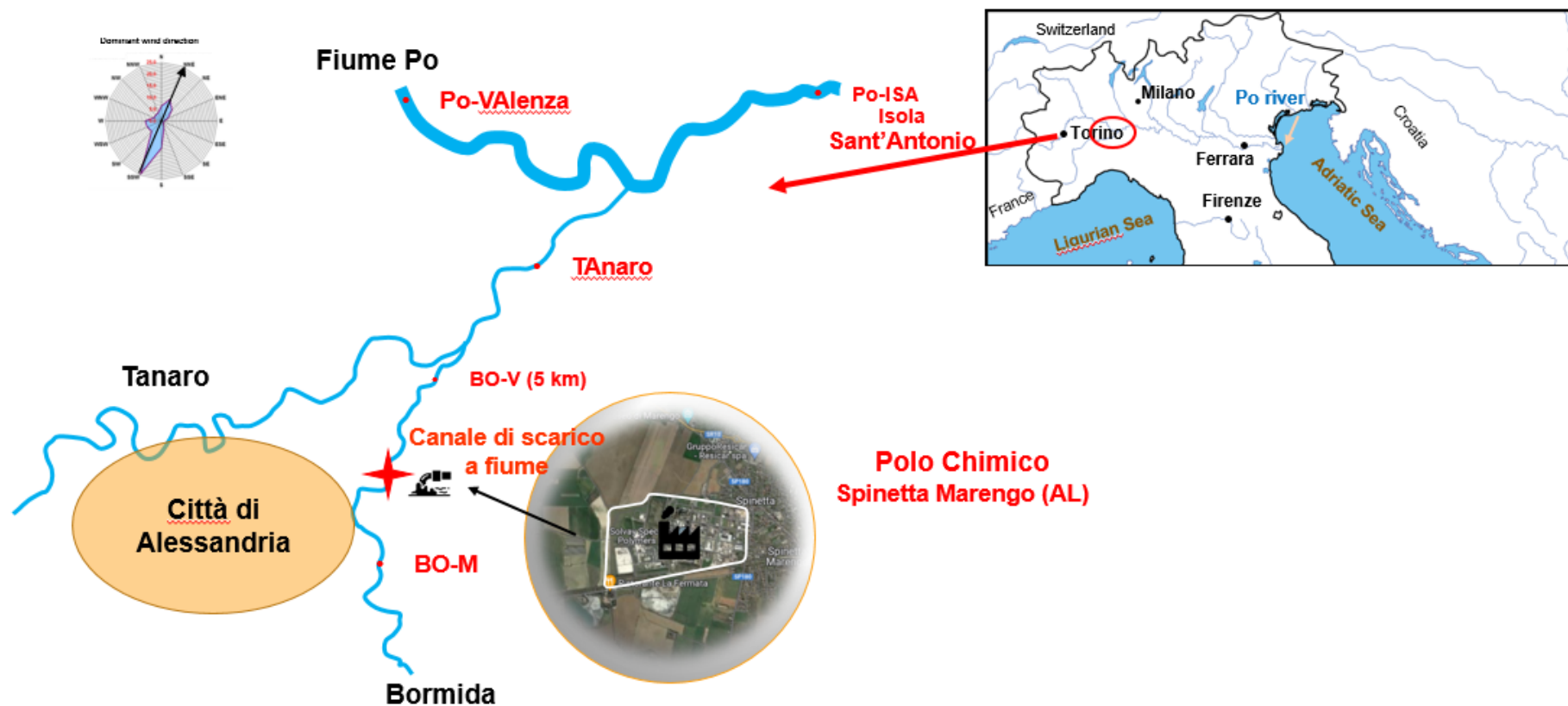
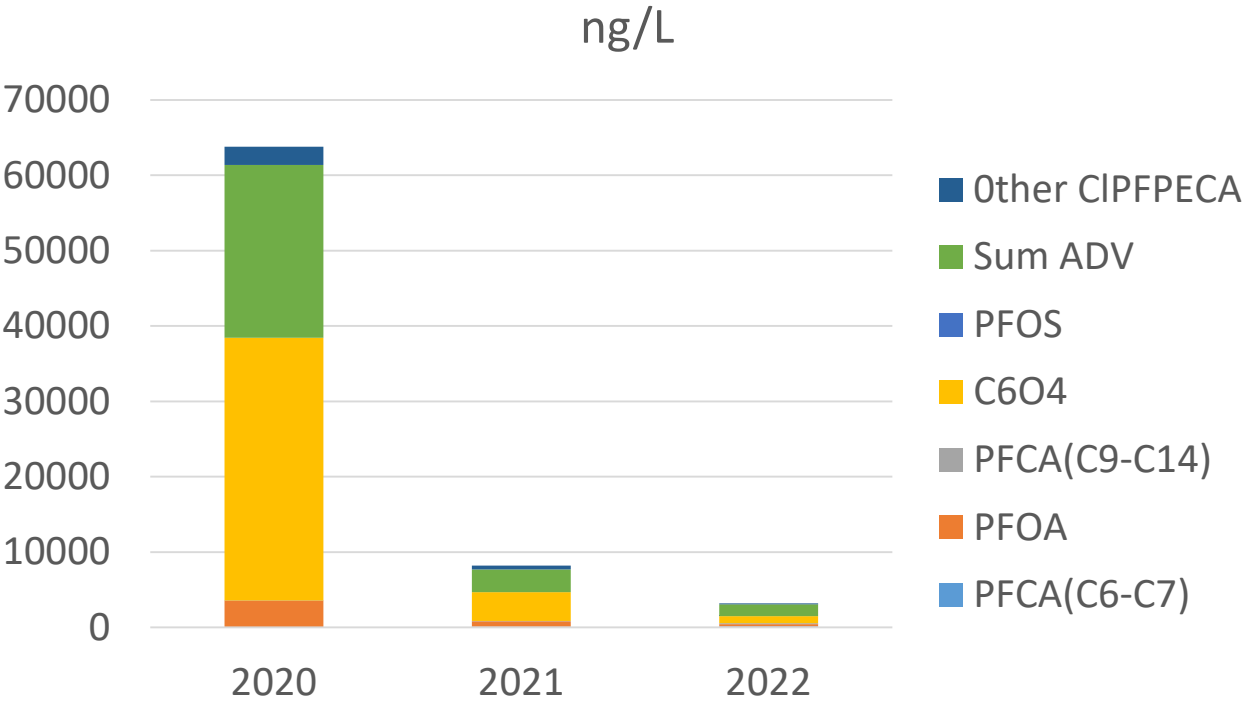
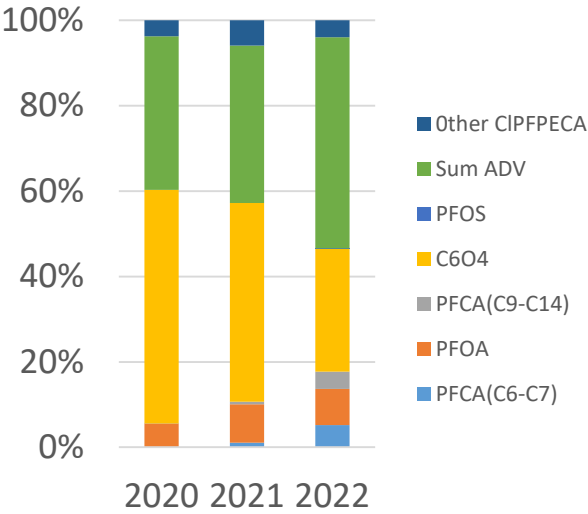


Figura RT2-3. Mappa dei punti di campionamento del reticolo idrografico superficiale. TA (fiume Tanaro), BO-M (Bormida Monte scarico polo chimico), BO-V (Bormida Valle scarico polo chimico), Po-VA (fiume Po a monte dell'immissione del fiume Tanaro), Po-ISA (fiume Po a valle dell'immissione del fiume Tanaro).

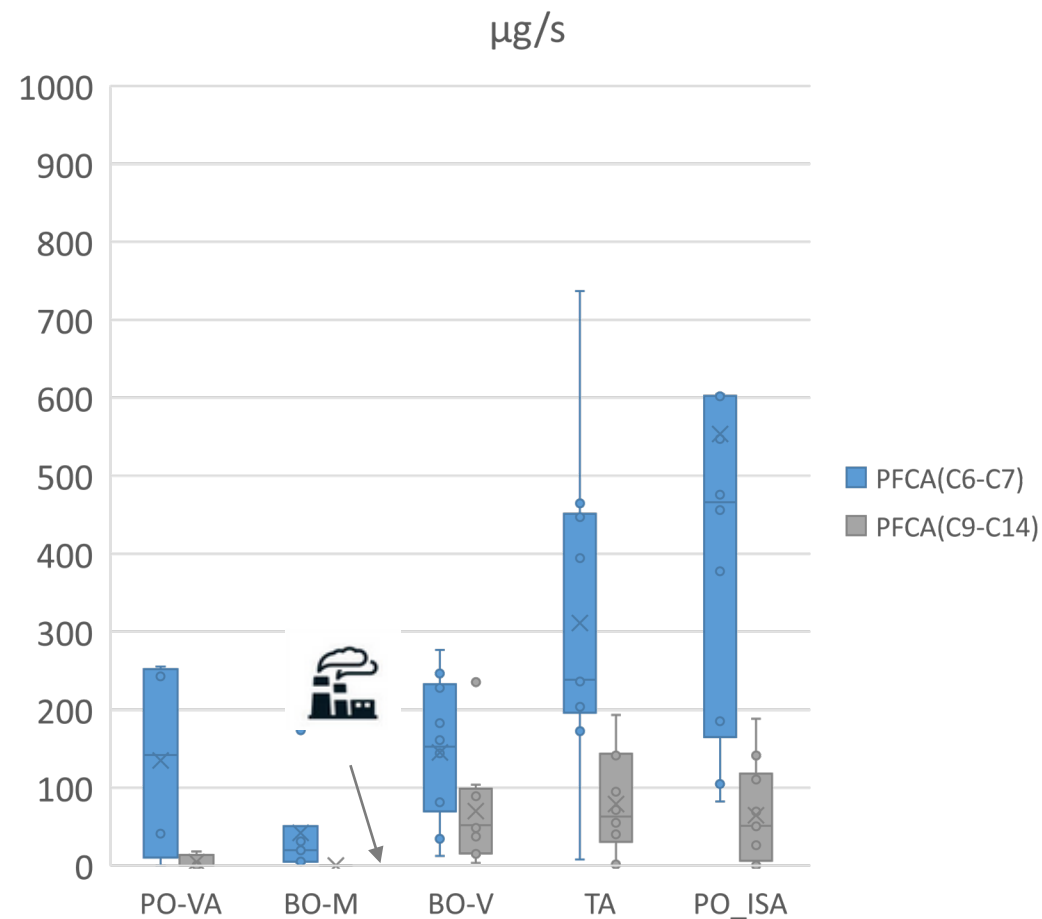
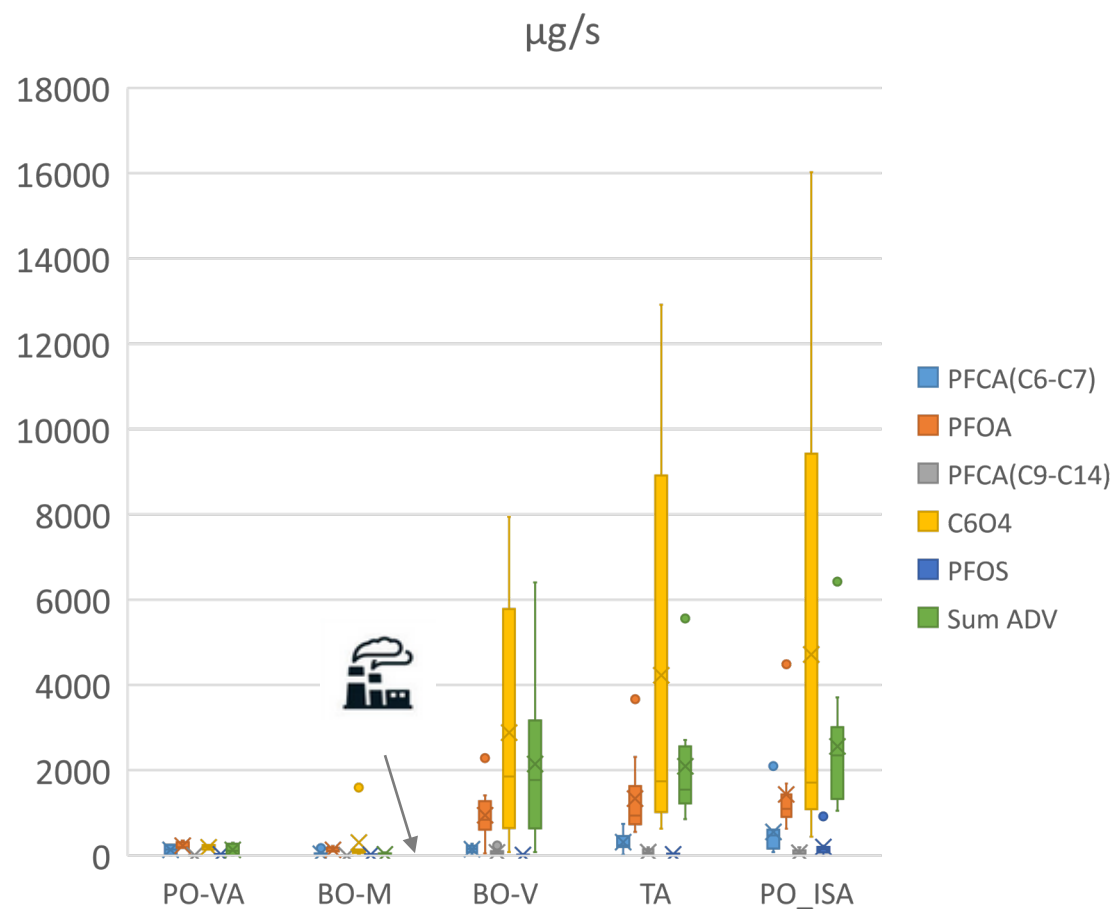
Acque di scarico a fiume (concentrazioni)

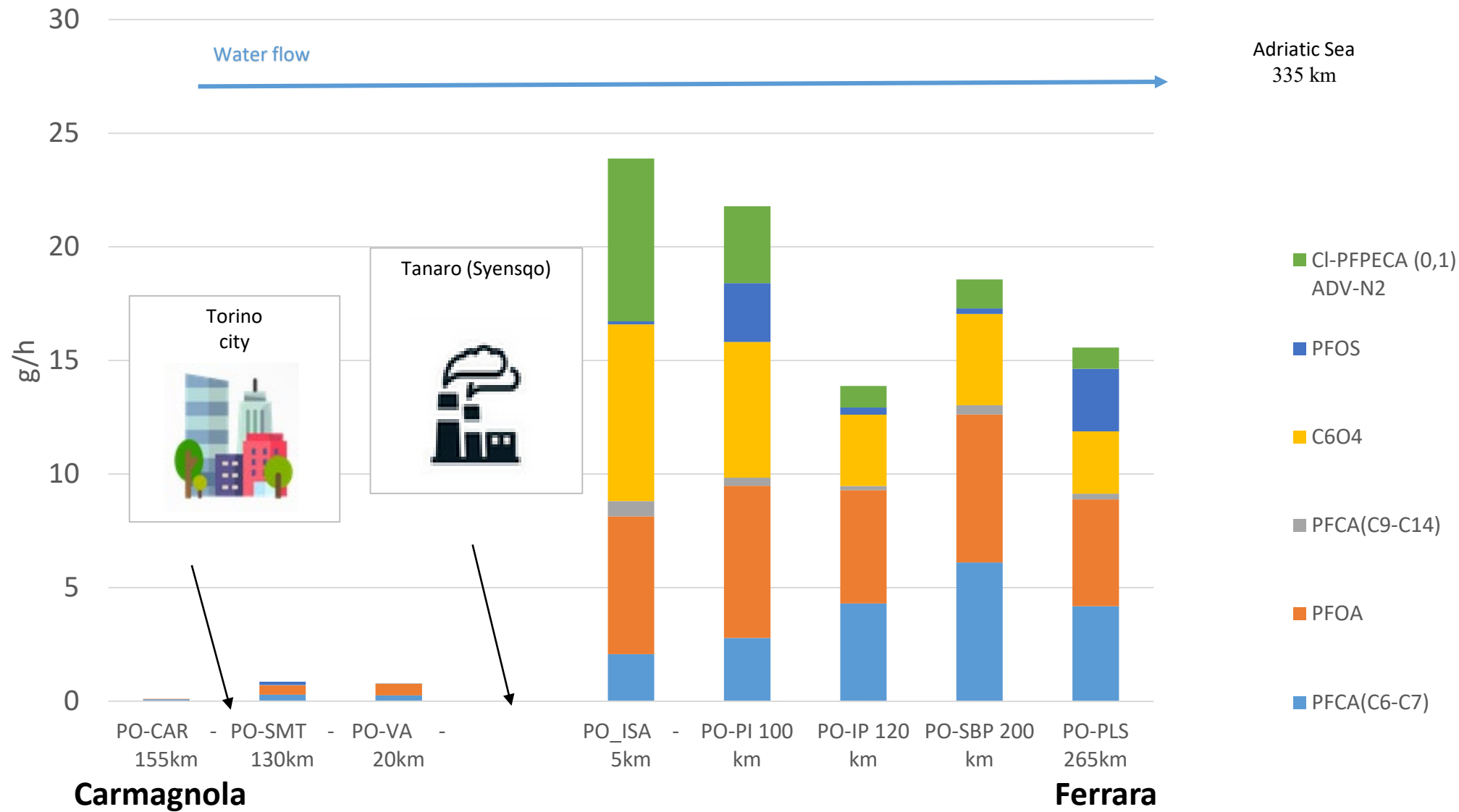


Applicazione Legge Regionale 19 ottobre 2021



Nodo BO-TA-Po





Carico di PFAS (g/h) lungo il fiume Po. 0 km indica la confluenza del fiume Tanaro (2022).

Sostituzione del PFOA con C6O4

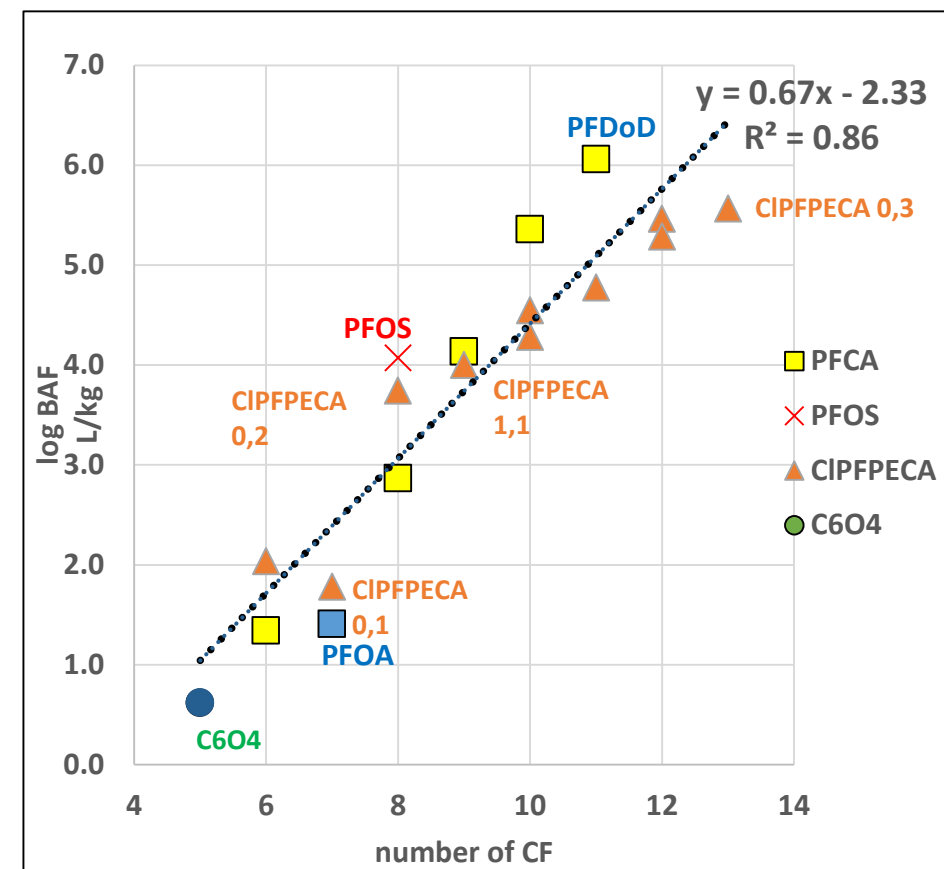
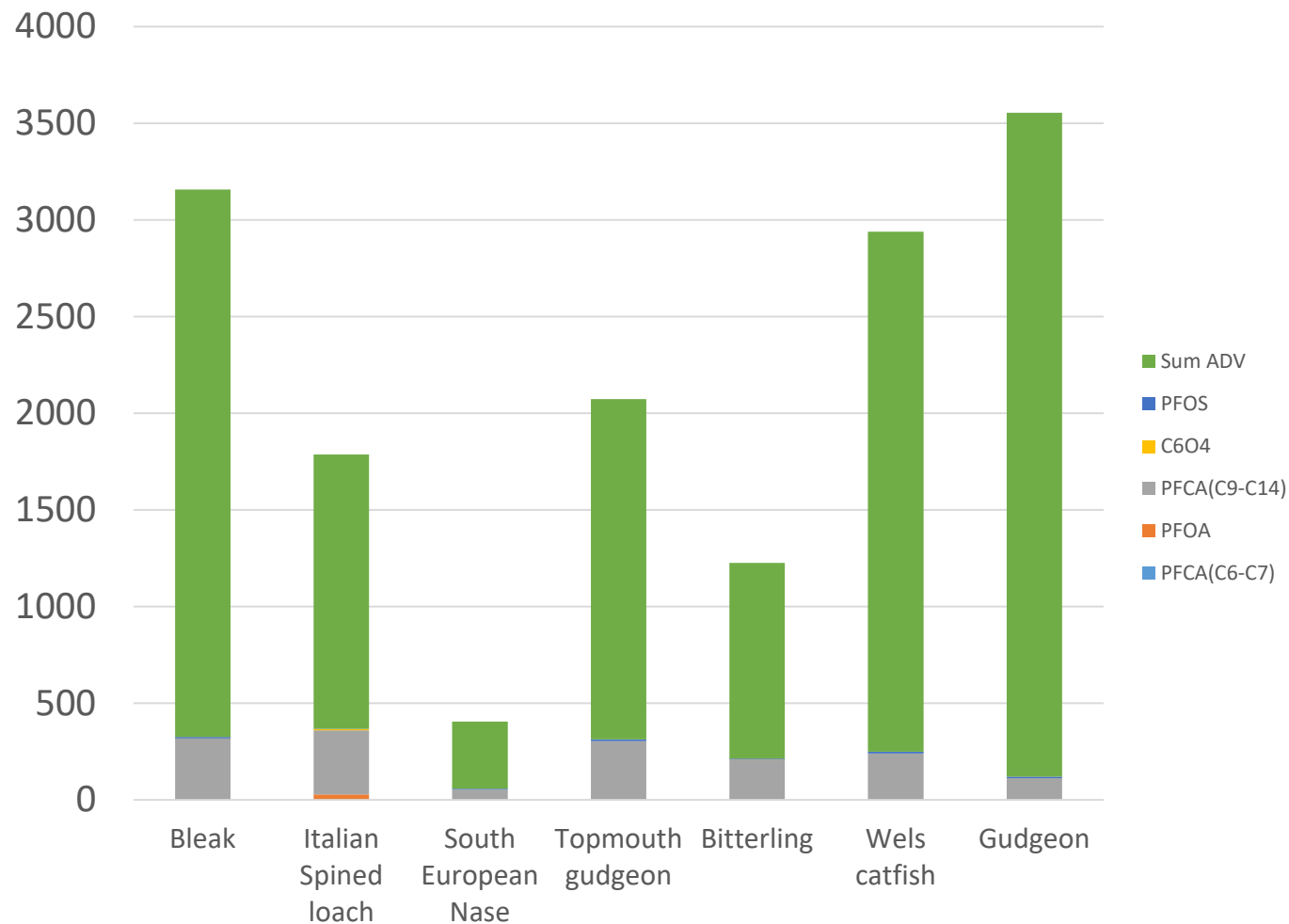
YEAR	PFCA(C6-C7) t/y	PFOA t/y	PFCA(C9-C14) t/y	C6O4 t/y	Sum ADV t/y
2008	0.03	0.60	0.002	n.d.	n.d.
2009	0.05	0.64	0.003	n.d.	n.d.
2010	0.02	0.47	0.003	n.d.	n.d.
2011	0.06	0.53	0.017	n.d.	n.d.
2012	0.06	0.40	0.008	n.d.	n.d.
2019	n.d.	0.03	n.d.	2.38	n.d.
2020	0.003	0.04	0.004	0.28	0.11
2021	0.006	0.04	0.004	0.11	0.11
2022	0.005	0.02	0.003	0.03	0.06
2008-2012	0.043 ↓	0.48 ↓	0.006	n.d.	n.d.
2019-2022	0.005 ↓	0.03 ↓	0.003	0.78	0.08

Bormida a valle scarico polo chimico

Pesci Bormida 2021



Fish $\mu\text{g}/\text{kg}$ p.f.



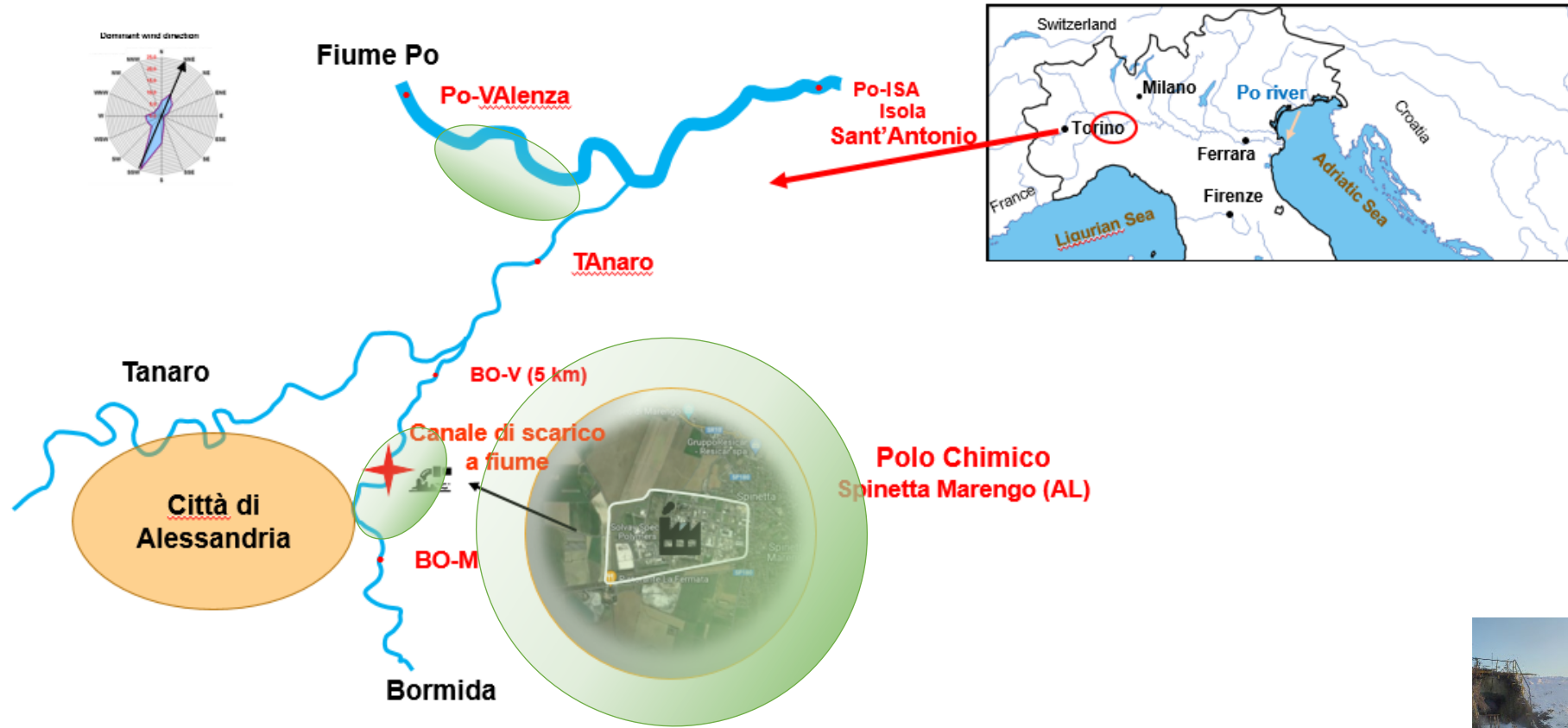


Pesci Bormida 2021

	µg/kg p.f.	µg/kg p.f.	µg/kg p.f.	µg/kg p.f.	µg/kg p.f.	µg/kg p.f.	µg/kg p.f.	µg/kg p.f.	
Species	PFOS	PFOA	PFNA	PFHxS	PFCA (C9-C14)	C6O4	Somma ADV	Somma PFOS, PFOA,PFNA e PFHxS	
<i>Alburnus Arborella</i>	7.5	0.4	0.8	<LOD	317	0.8	2832	8.7	
<i>Cobitis Bilineata</i>	3.0	28	14	<LOD	332	5.7	1418	45	
<i>Protochondrostom a genei</i>	3.8	1.1	0.4	<LOD	53	<LOD	347	5.3	
<i>Pseudorabora parva</i>	9.2	3.4	2.1	<LOD	301	<LOD	1760	15	
<i>Rhodeus amarus</i>	4.5	2.5	1.4	<LOD	206	0.3	1012	8.4	
<i>Silurus Glanis</i>	8.7	0.5	0.4	<LOD	240	<LOD	2690	9.6	pesce simile (per dieta e livello trofico) riportato nel regolamento
<i>Gobio Gobio</i>	8.5	4.0	1.6	<LOD	108	<LOD	3433	14	
<i>Silurus Glanis (filetto)</i>	3.0	0.4	0.2	<LOD	144	<LOD	1469	3.6	specie Sardina
									Muscolo pesce
									Barbus barbus
									Barbus barbus
									Barbus barbus
									Silurus e Pangasius
									Barbus barbus
									Silurus e Pangasius

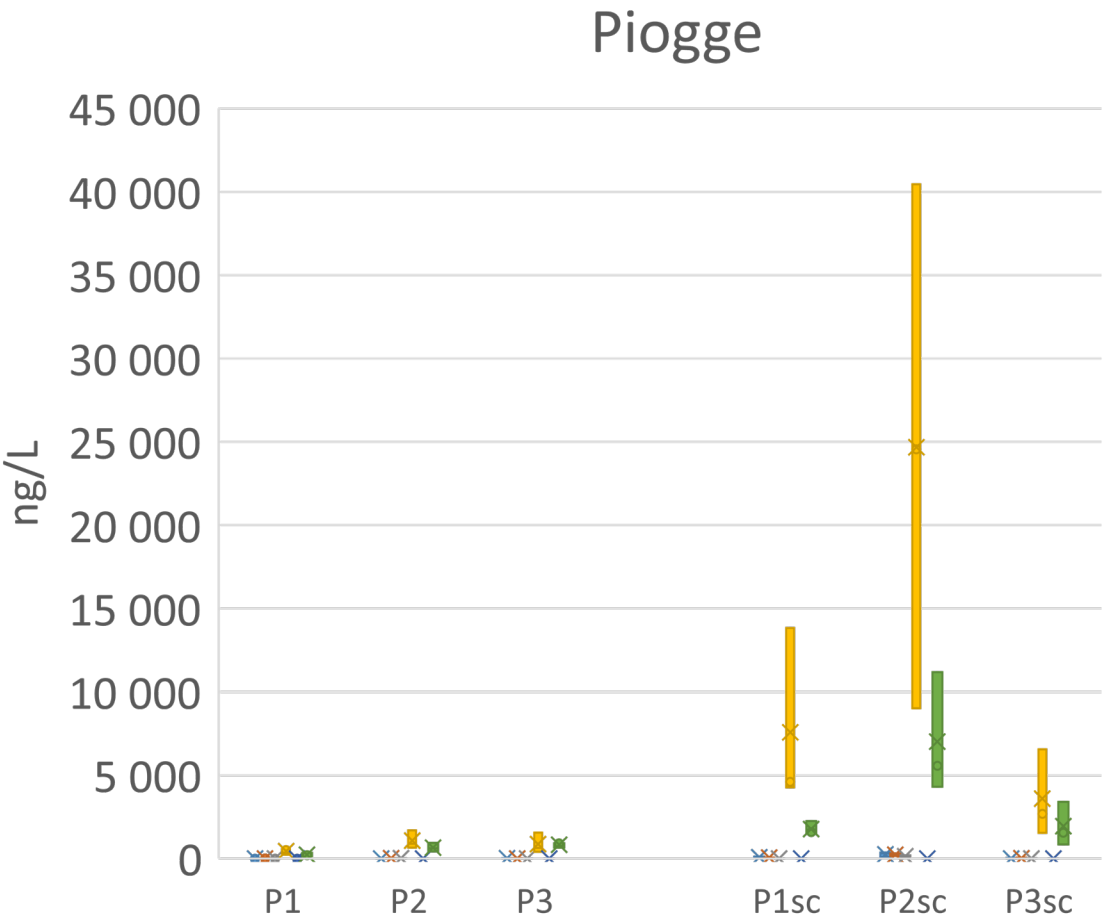
REGOLAMENTO (UE) 2022/2388				
Tenori massimi in muscolo di pesce µg/kg di peso fresco				
PFOS	PFOA	PFNA	PFHxS	Somma PFOS, PFOA,PFNA e PFHxS
7.0	1.0	2.5	0.2	8.0
2.0	0.2	0.5	0.2	2.0
35.0	8.0	8.0	1.5	45.0
35.0	8.0	8.0	1.5	45.0
35.0	8.0	8.0	1.5	45.0
7.0	1.0	2.5	0.2	8.0
35.0	8.0	8.0	1.5	45.0
7.0	1.0	2.5	0.2	8.0

Catena trofica terrestre



- Deposizioni atmosferiche
- Suolo
- Erba
- Uova di Uccello selvatico (cince e storni)

Deposizioni atmosferiche 2022



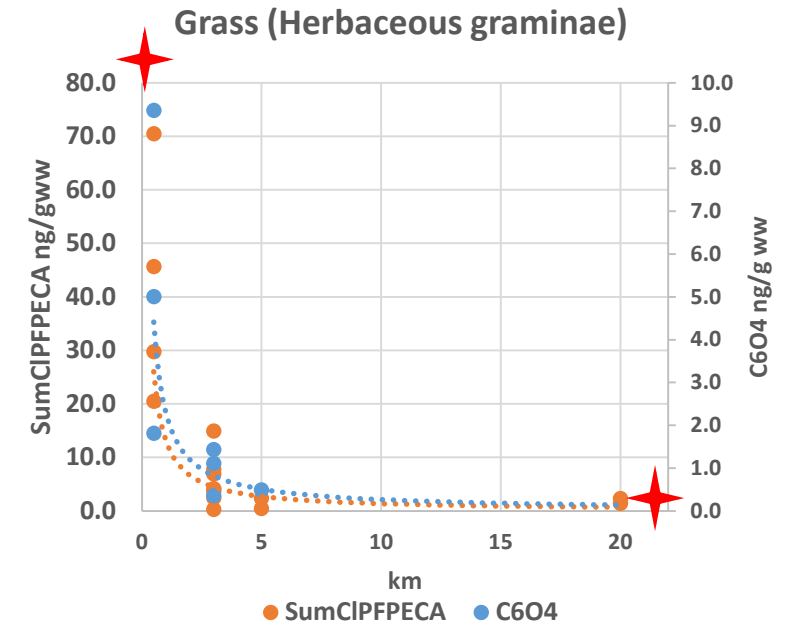
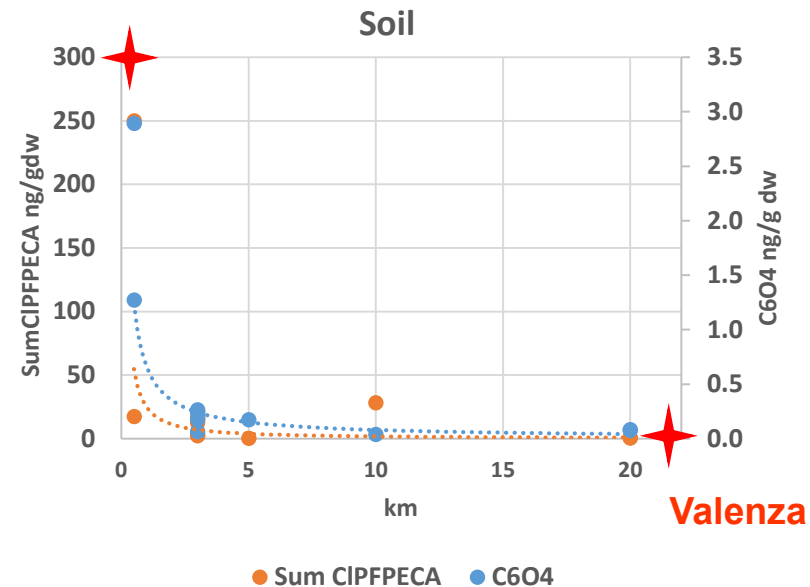
2022 scarico	PFCA (C6-C7)	PFOA	PFCA (C9-C14)	C6O4	PFOS	Sum ADV	Sum PFAS
MIN	12	190	4	328	0	585	1556
MAX	340	431	382	2483	2	3590	6371

- PFCA(C6-C7)
- PFOA
- PFCA(C9-C14)
- C6O4
- PFOS
- Sum ADV

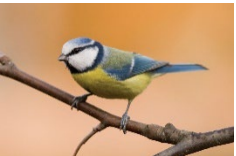
SommaPFAS 400-2850 ng/L

SommaPFAS 2500-53000 ng/L

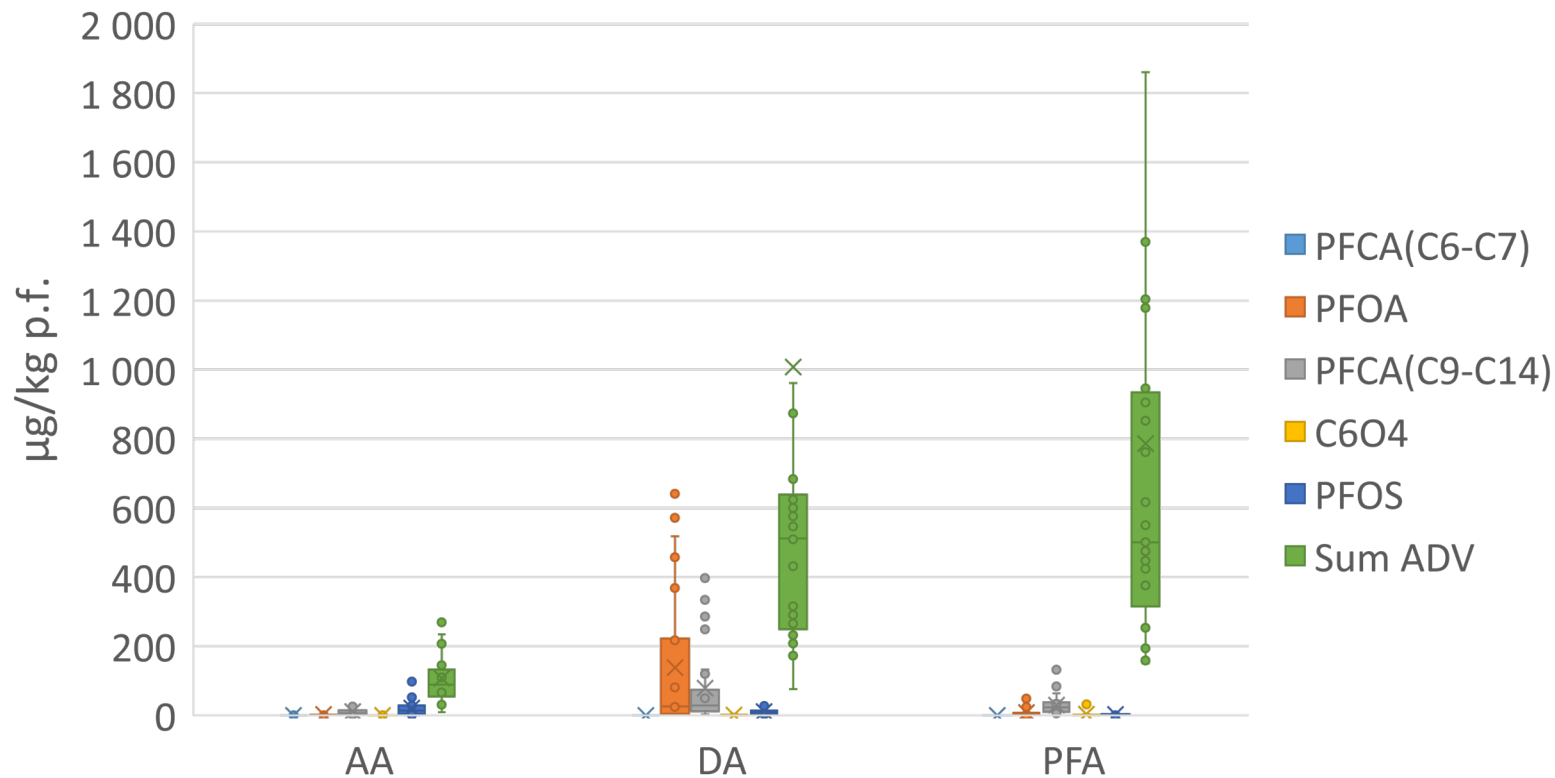
Impatto sull'ecosistema terrestre: suolo e vegetali



Uova uccelli selvatici



Wild bird eggs
2020-2022



AA Pellizzari

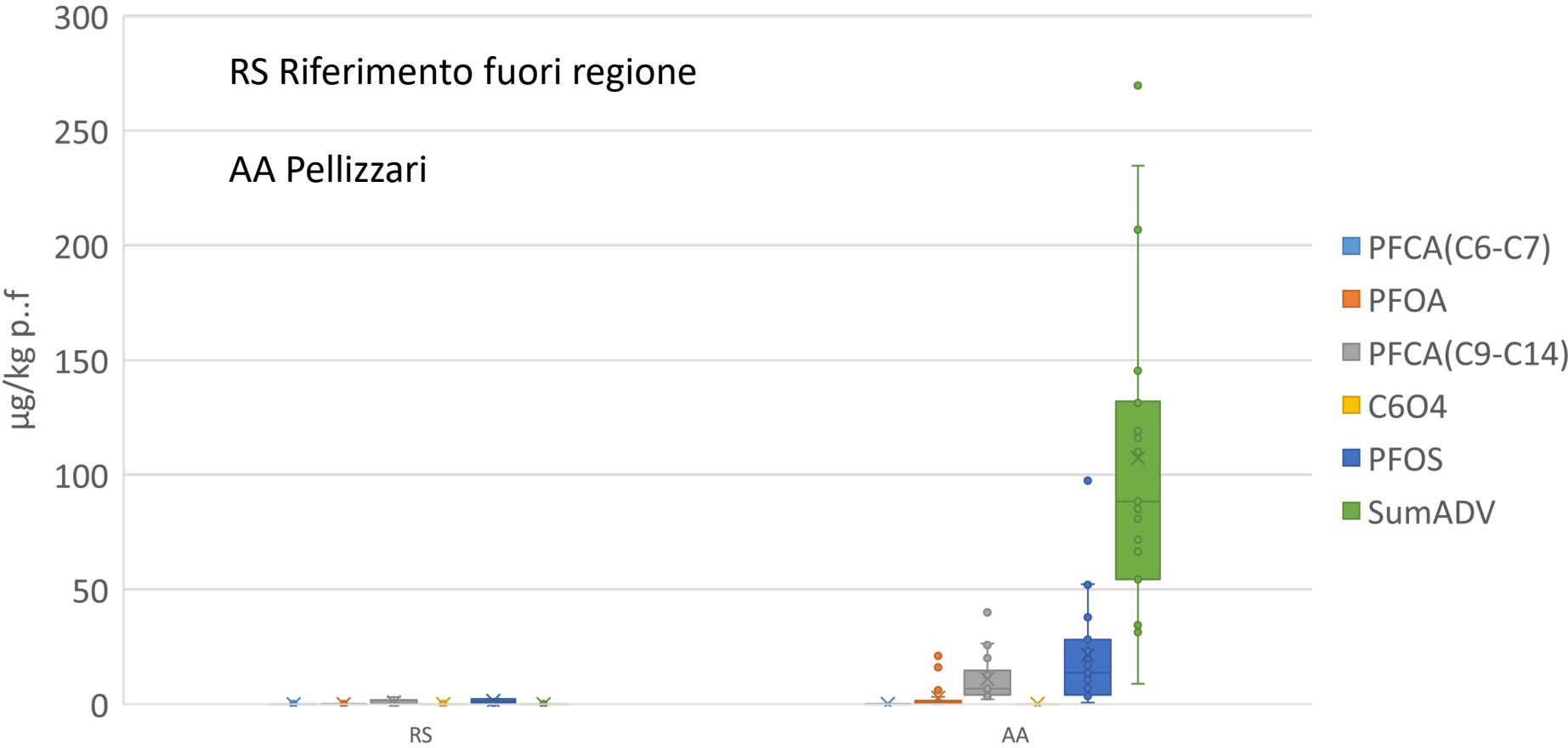
DA Scarico

PFA Impianto

Uova uccelli selvatici



Wild bird eggs
2020-2022



Analisi elementare e US-PFAS

(Istituto di Chimica dell'Università di Graz)

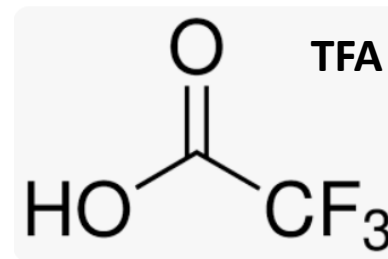


Tabella RT2-3. Iodio (µg/L) in campioni di scarico del Polo Chimico di Spinetta Marengo (AL). Acido trifluoroacetico (TFA), acido perfluoropropanoico (PFPrA), acido perfluorobutanoico (PFBA), acido perfluoropentanoico

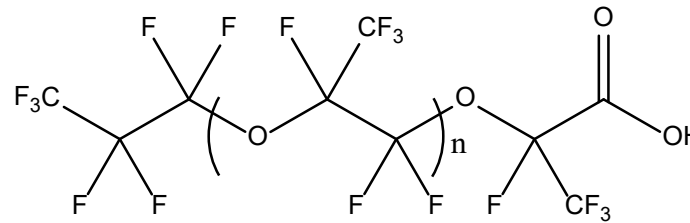
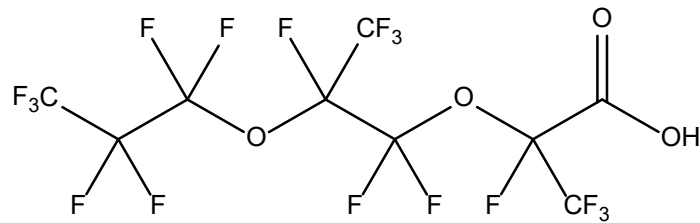
SAMPLNG DATE	TFA µg/L	PFPrA µg/L	PFBA µg/L	PFPeA µg/L	Iodio µg/L
11/02/20	80	2.3	n.d	n.d	68910
27/02/20	44	<LOD	n.d	n.d	19031
17/02/21	198	5.5	n.d	n.d	58187
04/03/21	21	4.9	n.d	n.d	121028
28/09/22	108	11	0.4	0.7	22860
13/10/22	5.7	<LOD	0.2	0.03	6255
08/11/22	49	2.9	0.4	0.3	4813
13/12/22	36	4.7	0.2	0.2	4611

Analisi untargeted sui campioni di scarico per ricerca incogniti

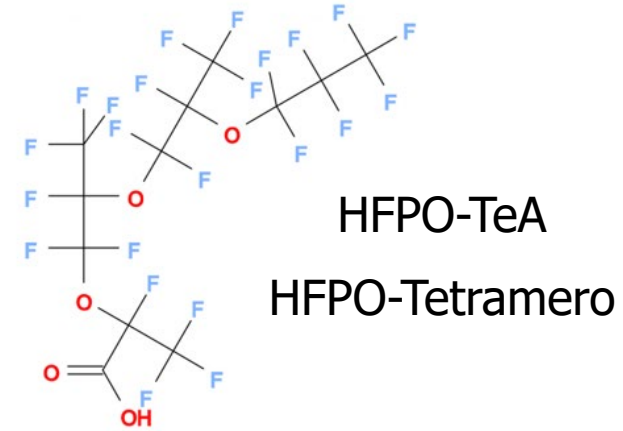
N	Chemical Formula	Accurate Mass MW	Compound	Uses	EC/CAS number	Category
1	C_3F_7O (C_3F_6O) _n C_2F_4COOH	NA	Hexafluoropropylene oxide (HFPO) oligomers (n=1-5)	Other fluorosurfactants?	HFPO-TA, GenX (CAS 13252-14-7) HFPO-TeA (CAS 65294-16-8) HFPO-PeA (CAS 65150-95-0) HPFO-HxA (CAS 52481-85-3)	Suspects related to GenX
2	$HOOC-F_2C(OCF_2)_a$ $(OCF_2CF_2)_b$ OCF_2-COOH	NA	Diprotic PFPECA (a=0-8 and b=0-4)	BFSS (BiFuntionalSurfactants)	69991-62-4	Fluorosurfactant
3	$C_3F_7O(C_2F_4O)_e$ CF_2COOH	NA	F-PFPECA (e=0-3)	Other fluorosurfactants? or ADV byproducts?	NA	Fluorosurfactant
4	$F_2C=CF-O-CF_2CF_2-SO_3H$	277.9484	PFEtSVE	Processing byproduct?	111173-24-1	Suspect related to AQUIVION polymer
5	$C_4H_2O_4SF_8$	297.9546	H-PFEtSE or NVHOS	Processing byproduct?	88986-19-0 (NVHOS)	Suspect related to AQUIVION polymer
6	$Cl_2C_2F_3OC_2F_4SO_3H$	347.8861	Cl2-PFEtSE	Processing byproduct?	NA	Suspect related to AQUIVION polymer

Oligomeri dell'ossido di esafluoropropilene (HFPO)

Perfluoro-(2,5,8-trimethyl-3,6,9-trioxadodecanoic)acid

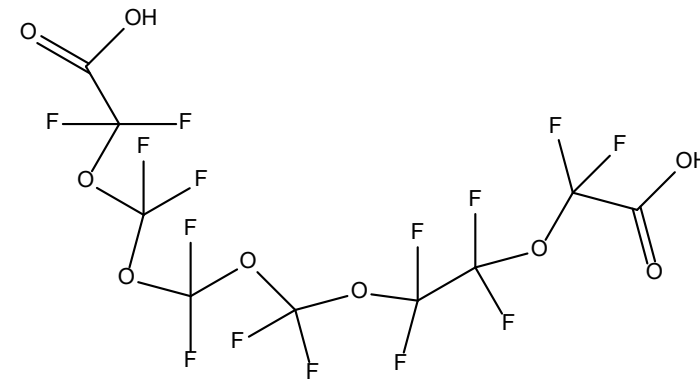


Structure of HFPO trimer (HFPO-TrA) and
HexaFluoroPropylene Oxide (HFPO) oligomers (n=1-5 or more)



L'acido dimero dell'HFPO (HFPO-DA) e l'HFPO-TA si sono rivelati più persistenti, bioaccumulabili e tossici del PFOA (Pan et al., 2017; Sheng et al., 2018; Ma et al., 2021).

Diprotic PerfluoroPoliEtherCarbossilicAcid (Diprotic PFPECA)



2,2,4,4,6,6,8,8,10,10,11,11,13,13-tetradecafluoro-3,5,7,9,12-pentaoxatetradecanedioic acid
Chemical Formula: $\text{C}_9\text{H}_2\text{F}_{14}\text{O}_9$
Exact Mass: 519.9475

Registrati per FCM

A_X	0,0 - 8,0
$A_X B_1$	0,1 - 8,1
$A_X B_2$	0,2 - 6,2
$A_X B_3$	0,3 - 7,3
$A_X B_4$	1,4 - 5,4
$A_X B_5$	0,5 - 3,5
$A_X B_6$	1,6

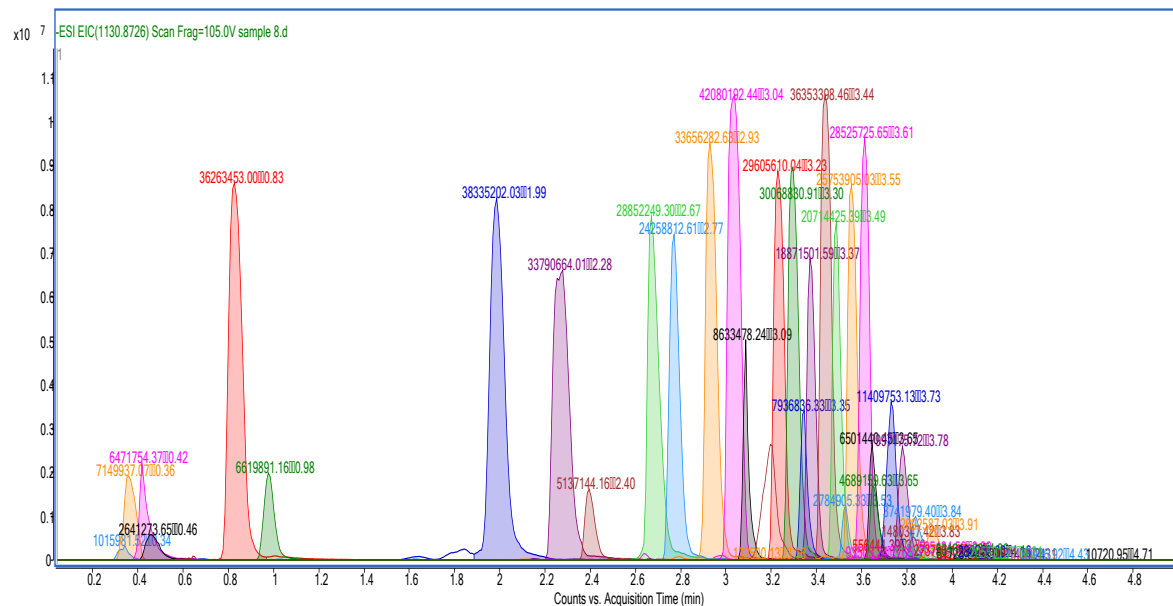
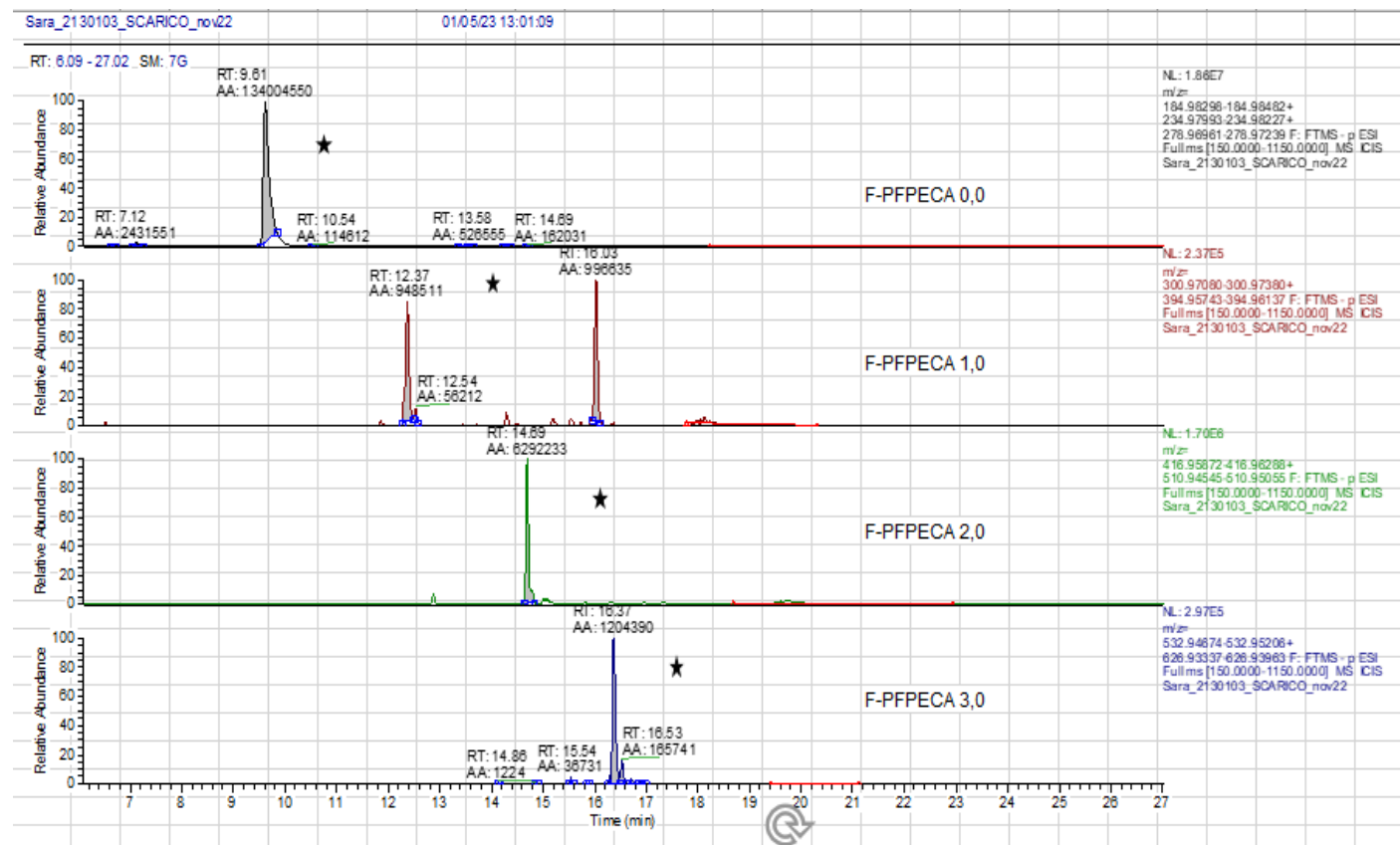


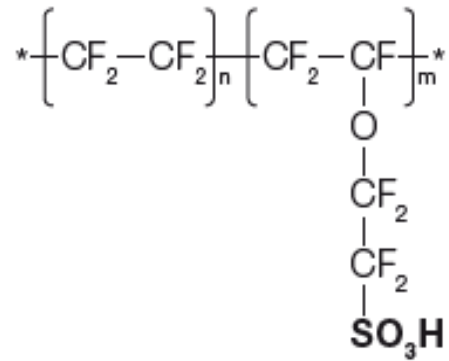
Figura RT3-4. Cromatogramma Full Scan [M-H]- della serie di acidi perfluoro poli eteri diprotici (BFSs, BiFuntionalSurfactants) in un campione di scarico a fiume del polo chimico di Spinetta Marengo (AL).

F-PFPECA, ADV by products?



AQUIVION related PFAS

Chemical structure of Aquivion® PFSA

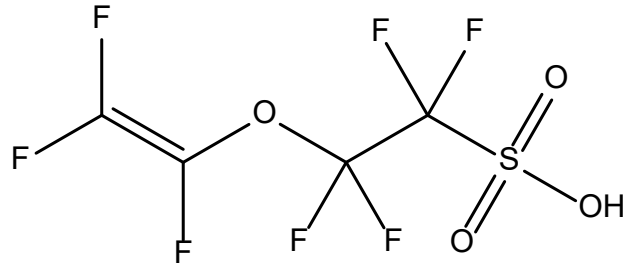


Aquivion® PFSA è un copolimero di tetrafluoroetilene e del **fluoruro di solfonile etere vinilico**

$\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - (\text{CF}_2)_2 - \text{SO}_2\text{F}$.

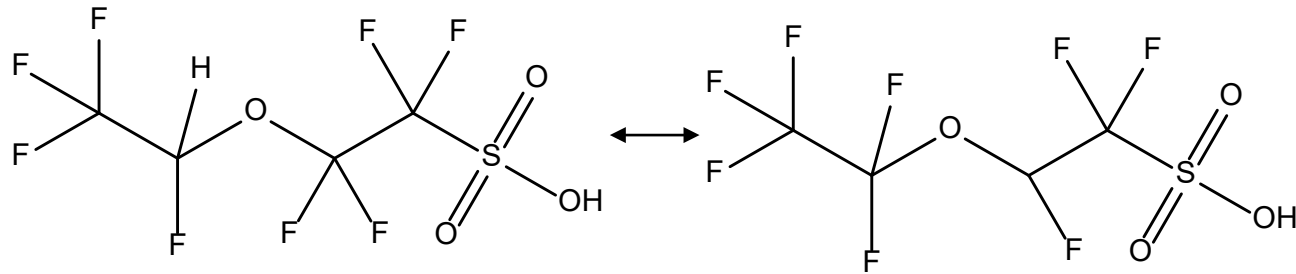
Questo copolimero è tipicamente indicato come "ionomero a catena laterale corta (SSC)". Nella sua forma finale, dopo l'idrolisi del gruppo $-\text{SO}_2\text{F}$, Aquivion® PFSA incorpora il gruppo funzionale superacido SO_3H :

AQUIVION related PFAS



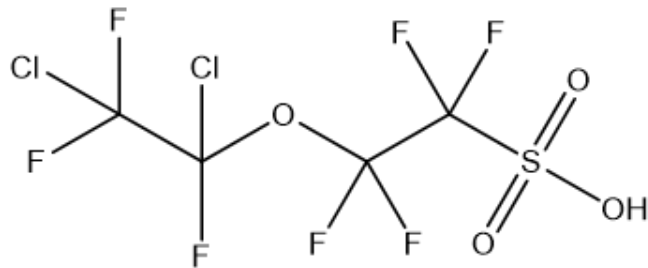
PerFluoro Ethan Sulfonic acid Vinyl Ether (PFEtSVE)

forma idrolizzata del monomero fluoruro di solfonile etere vinilico



Hydro-PerFluoro Ethan Sulfonic acid Ether (H-PFEtSE or **NVHOS**).

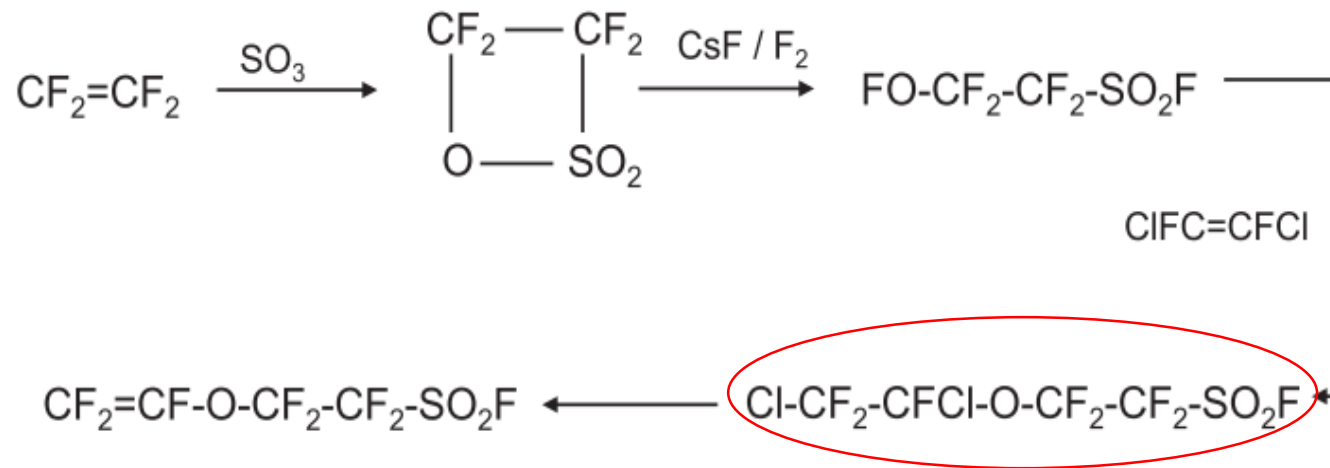
forma satura del monomero fluoruro di solfonile etere vinilico



diChloro PerFluoro Ethan Sulfonic acid Ether (Cl₂-PFEtSE)

Intermedio di produzione del monomero fluoruro di solfonile etere vinilico

Reazione di sintesi del monomero **fluoruro di solfonile etere vinilico** adottata da Solvay



diChloro PerFluoro Ethan Sulfonic acid Ether (Cl₂-PF₂EtSE)

Intermedio di produzione del monomero fluoruro di solfonile etere vinilico

Il CNR suggerisce

- contattare SYENSQO (ex Solvay) per ottenere gli standard analitici o le miscele tecniche (nel caso gli standard non siano disponibili) per svolgere analisi aggiuntive.
- Una volta che è confermata la presenza di queste sostanze nello scarico
 - ampliare le analisi dei vegetali e delle uova e del Biomonitoraggio Umano PFAS con i nuovi composti.
 - si consiglia di effettuare il Biomonitoraggio Umano PFAS sia su sangue che su urine per individuare i PFAS a cui la popolazione può essere esposta, sia quelli bioaccumulabili sia quelli rapidamente eliminati per escrezione renale.
- Chiedere che Syensqo renda pubblici i dossier tossicologici di queste nuove sostanze e dei composti utilizzati in passato ed in uso, in suo possesso